

ПОЛУЧЕНИЕ РЕАГЕНТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Ахмедова Г.Р.

Казахский национальный технический университет, Алматы, Казахстан

Аннотация: Изучена методика получения реагентов нового поколения и представлены результаты синтеза дифференцированных минералогических фаз композитных реагентов с заданными физико-химическими свойствами.

Ключевые слова: монтмориллонит, клиноптилолит, эффузив, феррокальциевый гидрат.

RECEIVING REAGENTS OF NEW GENERATION

Ахмедова Г.Р.

Kazakh national technical University, Almaty, Kazakhstan, ada_a@mail.ru

Abstract: The technique of receiving reagents of new generation is studied and results of synthesis of the differentiated mineralogical phases of composite reagents with the set physical and chemical properties are presented.

Key words: montmorillonite, clinoptilolite, effusive, ferrocalcium hydrate.

Современное направление исследований в области технологии очистки сточных вод складывается из разработки новых методов получения реагентов для очистки промстоков от вредных примесей. Применение сорбционных технологий для очистки сильно загрязненных производственных сточных вод металлургических предприятий получило повсеместное распространение, поскольку с помощью природных сорбентов можно добиться хороших результатов. Учитывая их доступность и относительную дешевизну наряду с такими хорошо известными сорбционными материалами, как активированный уголь, природный и модифицированный монтмориллонит, клиноптилолит, эффузив, цементные минералы, можно использовать реагенты, полученные из некондиционных материалов и отходов производств.

В последнее время многие исследователи предлагают использовать различные материалы, содержащие CaO, либо смеси CaO и Al₂O₃, или сочетание смесей соединений кальция и алюминия, кальция и железа.

Наибольший эффект очистки наблюдается при использовании химически связанных соединений кальция и алюминия, кальция и железа, кальция и кремния.

Для исследований были выбраны минералы системы CaO-Fe₂O₃, которые синтезировались в муфельной печи при температурах 1000, 1100°C. Высокая мономинеральность достигалась при стехиометрически необходимом соотношении CaO: Fe₂O₃ и повышенном времени выдержки 2-3 часа.

Из ряда ферритов кальция самым неустойчивым является минерал C₃F, который в присутствии незначительных примесей и в определенных условиях легко переходит в CF, выделяя при этом свободный CaO.

Эта особенность минерала выгодно проявляется при синтезе реагента нового поколения, обладающего высокой химической и поверхностной активностью из отхода глиноземного производства – железистого гидрогранатового шлама. Гидрогранаты железа представляют собой твердые растворы шестиводного феррита кальция с кремнеземом в ряду 3CaO · Fe₂O₃ · 6H₂O - 3CaO · Fe₂O₃ · 3SiO₂.

Гидратированные ферриты кальция являются малоактивными, т.к. обладают сформированной структурой, однако в шламе всегда присутствуют различные примеси, создавая дефекты в структуре. Термообработка шлама позволяет удалить воду и повысить тем самым его пористость и удельную поверхность, кроме того, выделяется свободный CaO при разрушении трехкальциевого феррита в составе шлама.

На ИК- спектре гидроферрогранатового шлама наблюдаются полосы поглощения, которые могут быть отнесены к гидроферриту кальция, в состав которого входят гидратная кристаллизационная вода.

Структурная формула одного из гидроферритов $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3520, 1620, 800 и 530 см^{-1}), условная формула другого $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{OH})$ (3650, 530 см^{-1}). Кроме этого в пробе присутствует примерно 20 % CaCO_3 (1430,880 и 718 см^{-1}), незначительное количество примерно 1 % сульфатов (1140 см^{-1}) и силикатов (1100 см^{-1}) и силикатов (1100 см^{-1}), Si - OH (2500 см^{-1}).

Физико-химические свойства гидроферрогранатового шлама определяются содержанием SiO_2 , кристаллизуются, как и C_3FH_6 при замещении четырех групп OH^- на SiO_4^{2-} с получением $\text{C}_3\text{FS}_{0,54}\text{H}_{4,92}$ сокращается на 3,30 %. Новые связи в кристалле C_3FH_6 вместо Н-О-Fe обуславливает снижение реакционной способности гидрогранатов кальция. Растворимость гидроферрогранатов в воде также определяется содержанием SiO_2 , уменьшается с увеличением содержания SiO_2 и повышается при увеличении температуры.

Реагент можно получать из различных видов глин с подшихтовкой извести (или известь содержащих материалов) с получением заданного состава. Полученная шихта обжигается при температуре 800-1000 $^{\circ}\text{C}$ в течение 60-80 минут.



Рис. 1 - ИКС реагента, полученного из глины и известняка

Реакция дегидратации обожженного при 1000 $^{\circ}\text{C}$ шлама протекает в интервале температур 435-605 $^{\circ}\text{C}$. В этом промежутке масса навески уменьшилась на 2,59 мг. Исходная навеска составляла 1,48 г C_3F . При достижении температуры 760 $^{\circ}\text{C}$ вес навески не изменился. Тепловой эффект процесса можно рассчитать по площади эффектов на кривой ДТА исследуемого вещества. Связь между изменением энтальпии процесса, массой вещества и площадью ΔS имеет вид:

$$\Delta H \cdot m = K \cdot \Delta S$$

где ΔH - изменение энтальпии; m - масса исследуемого вещества; K - калибровочный коэффициент, равный 1; ΔS - площадь, заключенная под кривой ДТА при отклонении от базовой линии и возвращение к ней:

$$\Delta S = 174; \tau = 8,75 \text{ мин}; \Delta H = 174 / 1,47741 = 117,78.$$

Порядок реакции определялся по эмпирической формуле, полученной Киссингером:

$$n = 1,26J^{1/2}, n = 0,891,$$

где J - индекс формы пика термического эффекта.

Реакция дегидратации феррокальцевого гидрата описывается кинетическим уравнением:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = A e^{-\frac{E}{RT}} (1 - \alpha)^n$$

где α - доля прореагировавшего вещества; n – порядок реакции; E – кажущаяся энергия активации; τ – время.

Величина E определялась с помощью построения графика ДТА:

$$\lg \Delta t; Tr: (\lg \Delta m - 2 \lg T) - 10^3/T$$

По тангенсу угла наклона прямых к оси абсцисс определена кажущаяся энергия активации $E_1=97,64$; $E_2=102,88$; $E_3=270$ кДж/моль.

Дериватограмма исследуемого гидроферрогранатового шлама дает информацию о процессе дегидратации шлама:

1. Согласно ДТА в промежутке 20-100 °С зафиксирован небольшой эндотермический эффект удаления влаги (физической воды или абсорбционной), масса навески снизилась до $0,99 - 0,000125 = 0,98875$ г, $\Delta S_1 = 18$, $\Delta H_1 = 18,20$.

2. После прокаливании до 1000 °С на ИК- спектре заметно ослабевает поглощение воды, находившейся в капельножидком состоянии 3450 см^{-1} .

3. В интервале температур 215- 480 °С эндотермический эффект характеризуется снижением веса с $0,98875$ до $0,98842$ г, $\Delta S=1053,2$; $\Delta H_2= 1065$; $p= 1,08$. Процесс характеризуется одновременным удалением гидратной воды, началом разрушения гидроферрограната и перестройкой в $\text{C}_2\text{Fi Ca}(\text{OH})_2$.

4. Другая реакция протекает в интервале температур 480-640 °С. Снижение веса небольшое с $0,98842$ до $0,9754$ г, $\Delta H_3= 234,6$; $\Delta S_3=198$; $p=1,37$. ИК- спектр отличается от предыдущего только отсутствием поглощения кристаллизационной воды 3520 см^{-1} . Структура соответствует $\text{C}_2\text{F} + \text{Ca}(\text{OH})_2$.

5. Четвертый эндотермический пик начинается при 700 °С и заканчивается при 980°С. Остаточный вес $0,966$ г, $\Delta S_4= 866,5$; $\Delta H_4=897,0$; $p=0,83$.

Высокая активность реагента – обожженного гидроферрограната кальция объясняется дефектной структурой минерала CF в реагенте, формирующегося перекристаллизацией исходного трехкальциевого гидроферрита, теряющего воду через стадию образования трехкальциевого феррита, разлагающегося на CFи CaO, а также высокой удельной поверхностью. Для замера удельной поверхности реагент прокаливался в температурных интервалах, соответствующих четырем термическим пикам. Используя методы Дерягина и электронной микроскопии были исследованы пористость (δ) и удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) минералов. Кажущаяся и истинная плотности определены методом жидкостной пикнометрии. Метод Дерягина основан на измерении сопротивления, оказываемого пористым телом протеканию разреженного воздуха. В отличие от других методов он прост, доступен и достаточно точен, однако дает оценку величины внешней макроповерхности, в то время как метод БЭТ позволяет определять поверхность закрытых пор и микротрещин и использован в последующих исследованиях.

Пористую структуру образца определяли с помощью электронной микроскопии, используя некоторые стереометрические методы, согласно которым суммарную площадь поверхностей раздела фаз в единице объема находили измерением длины их следов h или подсчетом точек тследов пересечений секущей с границами раздела фаз на единице длины секущей. Связь этих параметров описывается формулой:

$$S_{\text{уд}} = \frac{4K_p \sum \frac{P}{\pi}}{\frac{K_p 2m}{\rho_k}},$$

где K_p – коэффициент размерностей; $\sum P$ - суммарная длина линий следов на единице площади шлифа; ρ_k – кажущаяся плотность.

Расчет пористости и удельной поверхности образцов проводился методом точек и методом хорд (рис. 2).

При расчете удельной поверхности минерала CFопределены: число пересечений 39 (45); $\rho_k = 2,562 \text{ г/см}^3$; длина $107 \cdot 8 = 770400 \text{ \AA}$ (1 мм = 900 \AA). $P = 45 / 0,770400 \cdot 10^{-4} = 58,41122 \cdot 10^4 \text{ м}$. $S_{\text{уд}} = [4 \cdot 58,41122 \cdot 10^4 / 3,14] / 2,562 \cdot 10^6 = 0,291 \text{ м}^2/\text{г}$.

Среднее значение $S_{уд}$ при расчете 6 фотографий составило $0,2896 \text{ м}^2/\text{г}$.

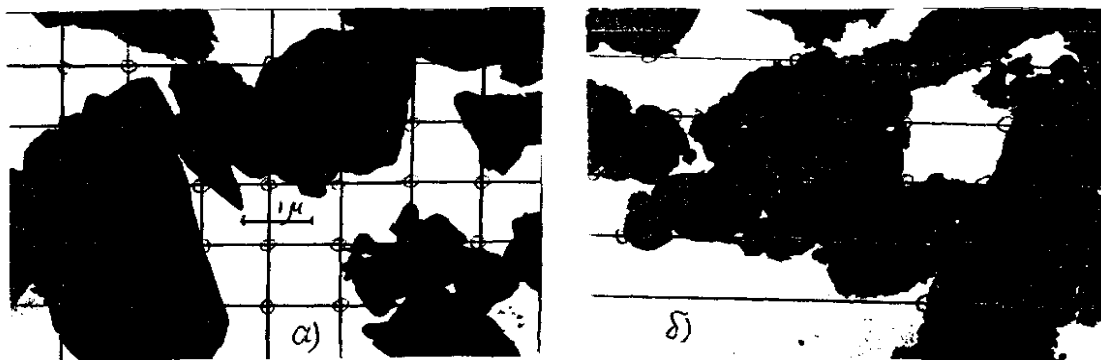


Рис. 2 – Количественная обработка микроскопических данных
а) методом точек; б) методом хорд

В табл. 1 сведены средние значения пористости и удельной поверхности алюминатов кальция, полученные методом Дерягина и электронно-микроскопическим.

Значения истинной $\rho_{ист}$ и кажущейся ρ_k плотностей,
пористости δ и удельной поверхности $S_{уд}$ минералов

Таблица 1

Минерал	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$		Метод Дерягина		Электронная микроскопия		
					$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$\delta, \%$ методом	
	$\rho_{ист}$	ρ_k	$\delta, \%$	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$		точек	хорд
C_3F	4,3	2,5	55,6	0,391	0,27	43,1	43,1
CF	4,5	2,6	55,5	0,357	0,27	42,4	43,0
C_2F	4,9	2,8	52,3	0,368	0,23	39,4	42,4
CF_2	5,0	2,7	51,5	0,330	0,22	38,9	41,0

Повышение удельной поверхности происходит в результате связанной воды, возникновения большого количества дефектов на поверхность. Снижение удельной поверхности происходит в результате окончания процесса выделения воды из структуры. Вторая ступень снижения удельной поверхности связана с продолжающейся дегидратацией воды из структуры материала. В результате разложения CaCO_3 удельная поверхность вновь растет и по мере повышения температуры до 1000°C снижается, что объясняется формированием совершенных кристаллов минерала и свободного CaO .

Таким образом, высокоосновные минералы имеют меньшую плотность, большую пористость и удельную поверхность, а особенности их структуры (имеющиеся полости и дефекты) объясняют хорошую сорбционную способность реагентов.

Использованная литература

1. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мchedlov-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
2. Кузнецова Т.В., Кудряшев И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. – М: Высшая школа, 1989. – 384 с.
3. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. – М: Атомиздат, 1971. – 239 с.
4. Нуркеев С.С., Мусина У.Ш. Отчет по научно-исследовательской работе «Разработка теоретических основ синтеза новых реагентов и исследование механизма процесса очистки промышленных сточных вод». – Алматы: КазНТУ, 1992. – 70 с.