

Химическая активация дисперсного кремнезёма - опоки

А.В. Кондрашова

*Саратовский государственный аграрный
университет имени Н.И. Вавилова*

Аннотация: Проведён дифференциальный термический анализ (ДТА), необходимый для изучения структурных изменений в дисперсном кремнезёме – опоке при повышенных температурах. Проведен сравнительный анализ электромикроскопических исследований, показывающий зависимость структуры поверхности опоки от температурного режима. Рассмотрено влияние температур прокаливания на адсорбционные свойства природного минерала – опоки.

Ключевые слова: адсорбент, дисперсный кремнезём, дифференциальный термический анализ, опока, адсорбционные свойства, сточные воды, прокаливание, очистка, температура, адсорбция

Для очистки сточных вод в качестве адсорбента выбран дисперсный кремнезём – опока [1 - 3], который представляет собой плотные образования, отличающиеся высокой термостабильностью. Выбор объекта исследования обусловлен такими свойствами как адсорбционные, фильтрационные, ионообменные [4 - 6]. Всё это делает экологически и экономически выгодным использование данного природного сорбента в процессах очистки сточных вод [7, 8].

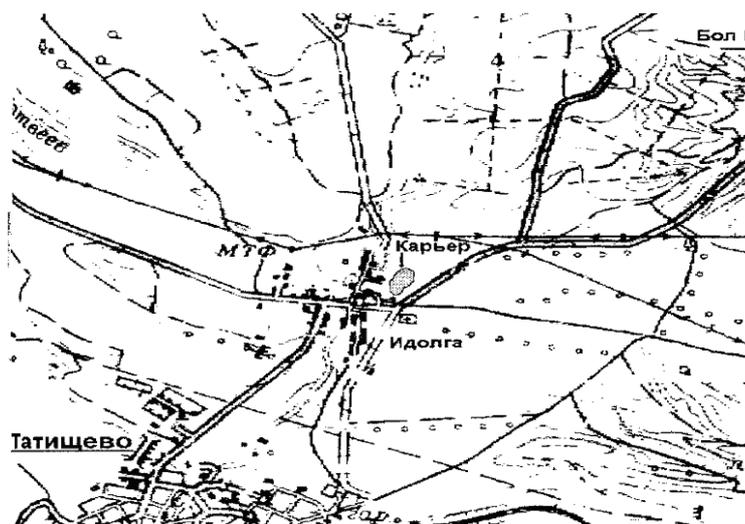


Рис. 1. - Карьер добычи опоки Саратовского месторождения

Достаточно крупные залежи этого природного минерала расположены близ села Каменка Татищевского района Саратовской области (рис. 1).

Много информации об этом природном минерале даёт дифференциальный термический анализ (ДТА) [9]. Этот метод необходим для изучения структурных изменений, которые происходят в твёрдых веществах при повышенных температурах.

Для исследования термической стабильности обменных центров использован образец исходной формы опоки. Из термограммы установлено, что нагревание опоки выше 70°C приводит к удалению адсорбционной воды, которое сопровождается убылью массы в 6 %. Этот процесс подтверждается эндотермическим эффектом с максимумом при 120°C . Уменьшению массы соответствует экзотермический эффект с максимумом по ДТА 320°C , что, видимо, связано с кристаллизацией оксидов, которые являются составной частью опоки. На кривой ДТА при 570°C виден небольшой экзотермический эффект перехода α – кварца в β – кварц, который составляет основную часть опоки. Общая убыль массы к 1000°C составляет 11%.

На металлографическом микроскопе «Альтами» проведены исследования микроструктуры поверхности опоки. Сравнительный анализ результатов электромикроскопических исследований показал, что структура и состояние поверхности дисперсного кремнезёма – опоки зависит от температурного режима обработки. В результате удаления структурносвязанной воды изменяется пористость адсорбента, и открываются дополнительные каналы для адсорбции катионов металлов.

Основными компонентами опок являются аморфный кремнезём – опал в виде скрытокристаллических модификаций: α – кристобалита, α – тридимита и α – кварца, а также примеси глинистых минералов: глауконита, морденита.

Определяющей характеристикой природного адсорбента в процессе очистки сточных вод являются его удельная поверхность и пористая структура.

Из представленных данных (табл. 1, рис. 2) следует, что исходный природный сорбент имеет достаточно большую удельную поверхность с наличием микро- и макропор.

Таблица № 1

Адсорбционно-структурные характеристики опоки

Свойства опок				
Образец	Насыпной вес, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Объём микропор, см ³ /г	Объём макропор, см ³ /г
Природный сорбент	0,62	105	0,01	0,20
Прокалённый сорбент при 900°С	0,62	5	0,16	0,35

Структура опоки изменяется под влиянием спекания и рекристаллизации. Спекание приводит к укрупнению частиц, образованию широких пор и сопровождается усадкой вещества.

Чистые образцы кремнезёма начинают интенсивно спекаться лишь при температуре около 1000°С и требуют длительного нагревания. Этому процессу способствуют примеси щелочных и щёлочноземельных металлов, они же способствуют появлению кристаллической модификации α – кварца при более низких температурах, чем в случае чистых кремнезёмов. Поверхность опок в значительной степени гидроксильрована. Прокаливание опок при высокой температуре приводит к образованию на их поверхности в основном напряжённых мостиков силоксановой связи, что изменяет её химические свойства в сторону гидрофобизации.

На рис. 2 рассмотрено влияние температуры прокаливания на адсорбционные свойства опоки.

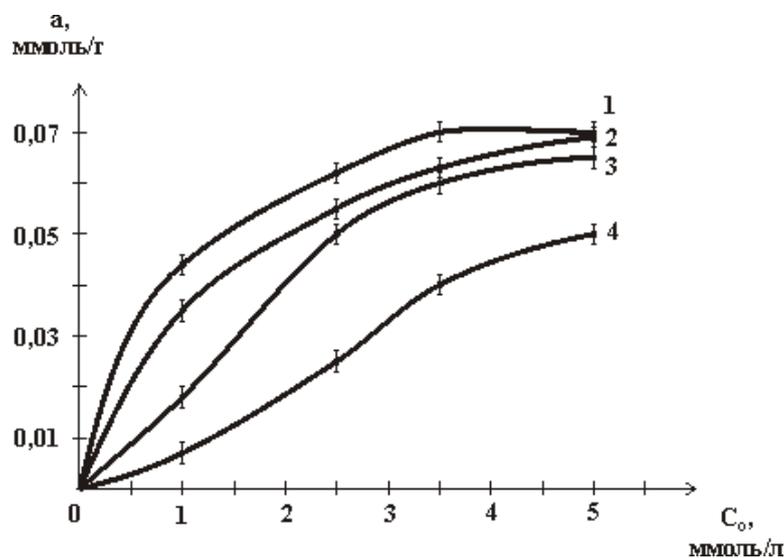


Рис. 2. - Влияние температуры прокаливания на адсорбционные свойства опоки: 1-200°C; 2-500°C; 3-700°C; 4-900°C

Как видно из этого рисунка, адсорбционные свойства опок, прокалённых при температурах 200 и 500°C, очень близки. Повышение температуры до 500°C приводит к удалению в основном связанных гидроксильных групп. Это сопровождается возрастанием количества свободных гидроксидов на поверхности.

Повышение температуры прокаливания до 900°C вызывает постепенное дегидроксилирование за счёт свободных гидроксильных групп поверхности и снижает адсорбцию. На опоках, прокалённых при температурах 700 и 900°C, адсорбция носит активированный характер.

При прокаливании опоки выше 500°C адсорбционная активность её увеличивается за счёт роста хемосорбционных центров, локализованных у атома алюминия и связь образуется за счёт взаимодействия свободной электронной пары кислорода со свободной орбиталью атома алюминия.

Литература

1. Кондрашова А.В., Кузьмина Р.И. Физико-химические и адсорбционные свойства опоки и применение её в очистке сточных вод // Международный научно-исследовательский журнал, 2017, № 6-2. URL: research-journal.org/chemistry/fiziko-ximicheskie-i-adsorbcionnye-svoystva-opoki-i-primenenie-eyo-v-ochistke-stochnyx-vod.
2. Кондрашова А.В., Кузьмина Р.И. Адсорбционные исследования дисперсного кремнезёма – опоки // Успехи современной науки и образования, 2016, №7-1 URL: elibrary.ru/download/elibrary_25447229_14830911.pdf.
3. Котляр В.Д., Братский Д.И. Вещественный состав и дообжиговые керамические свойства глинистых опок // Инженерный вестник Дона, 2010, №4 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n4y2010/249.
4. Латыпова Ф.М., Арасланова Л.Х., Лукманов И.И. Исследование адсорбционных свойств природных сорбентов для очистки сточных вод / «Булатовские чтения»: II Международная научно-практическая конференция – Краснодар: «Издательский Дом – Юг», 2018, том 5, с. 155-158.
5. Двадненко М.В., Привалова Н.М., Кудаева И.Ю. Адсорбционная очистка сточных вод // Современные наукоёмкие технологии, 2010, №10 URL: elibrary.ru/download/elibrary_15121856_18732430.pdf.
6. Котляр В.Д. Прессуемость порошкообразных масс на основе опок // Инженерный вестник Дона, 2012, №3 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2012/945.
7. Renman A, Renman G., Gustafsson J.P., 2009. Metal removal by bed filter materials used in domestic wastewater treatment / Journal of Hazardous Materials, 166, Pp. 734 – 739.



8. Lin S.H., Yang R.S., 2002. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite / Journal of Hazardous Materials, 92, 3, Pp. 315-326.

9. Хурамшина И.З., Никифоров А.Ф., Ушакова И.Л. Химическая активация природных минеральных сорбентов на основе опал-кристобалитовых пород Свердловской области // Бутлеровские сообщения, 2016, 47, № 8 с. 125-132.

10. Кондрашова А.В., Кузьмина Р.И. Определение термической устойчивости дисперсного кремнезёма // Успехи современной науки, 2017, 2, №8, с. 41-47.

References

1. Kondrashova A.V., Kuzmina R.I. Mejdunarodnii nauchno_issledovatel'skii jurnal, 2017, №6-2 URL: research-journal.org/chemistry/fiziko-ximicheskie-i-adsorbcionnye-svoystva-opoki-i-primeneniye-eyo-v-ochistke-stochnyx-vod.

2. Kondrashova A.V., Kuzmina R.I. Usp'ehi sovremennoi nauki i obrazovaniya, 2016, №7-1. URL: elibrary.ru/download/elibrary_25447229_14830911.pdf.

3. Kotlyar V.D., Bratskii D.I. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2010, № 4. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n4y2010/249.

4. Latipova F.M., Araslanova L.H., Lukmanov I.I. «Bulatovskie chteniya»: II Mejdunarodnaya nauchno_prakticheskaya konferenciya. Krasnodar: «Izdatelskii Dom – Yug», 2018, tom 5, pp. 155-158.

5. Dvadnenko M.V., Privalova N.M., Kudaeva I.Yu. Sovremennie naukoemkie tehnologii, 2010, №10. URL: elibrary.ru/download/elibrary_15121856_18732430.pdf.

6. Kotlyar V.D. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2012, №3 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2012/945.



7. Renman A., Renman G., Gustafsson J.P., 2009. Journal of Hazardous Materials, 166, Pp. 734 – 739.
8. Lin S.H., Yang R.S., 2002. Journal of Hazardous Materials, 92, 3, Pp. 315-326.
9. Huramshina I.Z., Nikiforov A.F., Ushakova I.L. Butlerovskie soobscheniya, 2016, 47, №8, pp. 125-132.
10. Kondrashova A.V., Kuzmina R.I. Uspehi sovremennoi nauki, 2017, 2, №8, pp. 41 – 47.