

УДК 546:543.226

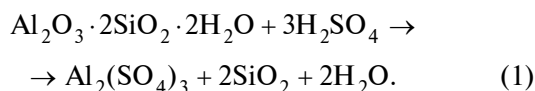
Г.В. Кринець, І.М. Астрелін,
Н.М. Толстопалова, А.Л. Концевой,
О.Б. Костоглод

ДОСЛІДЖЕННЯ НЕІЗОТЕРМІЧНОЇ КІНЕТИКИ ПРОЦЕСУ СУЛЬФАТИЗУЮЧОГО ВИПАЛУ КАОЛІНУ

Вступ

Ефективність коагуляційного очищення природних і стічних вод від колоїдно-завислих домішок істотно залежить від виду та якості відповідних реактивів. Як реактиви традиційно використовуються солі алюмінію або заліза (найчастіше сульфат алюмінію) [1]. Зокрема, сульфати і оксосульфати одержуються, як правило, у вигляді чистих солей матеріаловитратним і багатостадійним синтезом із вихідних речовин або сульфатним вилуговуванням з алюмінійвмісної природної каоліноподібної сировини [2, 3]. В той же час, відчутними техніко-економічними і екологічними перевагами на фоні цих технологій відрізняється метод сульфатизуючого випалу каолінової глини (якою багата Україна) з одержанням так званого неочищеного сульфату алюмінію, тобто технологією не передбачається відокремлення від цільового продукту неалюмінієвих інгредієнтів каолінів [4–6], яке технологічно важко реалізується. Позитивним наслідком цієї технології є також перехід до діючої коагулюючої суміші залишкових феруму, титану та промотору коагуляції – активної кремнієвої кислоти (флокулянту).

Одержання сульфату алюмінію з незбагаченої української каолінової сировини методом сульфатизуючого випалу описується такою реакцією:



Для визначення оптимальних технологічних умов реалізації цього процесу важливе значення мають кінетичні особливості його перебігу. В той же час, в науково-технічній літературі нема цілеспрямованої інформації щодо результатів кінетичних досліджень синтезу сульфату алюмінію методом сульфатизуючого випалу. Всі відомі джерела обмежуються віднесенням

процесу до гетерофазного і некаталітичного з більш-менш прийнятним виходом за цільовою речовиною ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) в діапазоні температур 300–350 °С [2, 3]. В цих технологічних дослідженнях суто прикладного характеру не розкрито механізм процесу в його розвитку, особливо на низькотемпературних стадіях, і, звісно, не підтверджена кінетичними даними технологічна доцільність реалізації процесу саме у вказаному температурному режимі. До того ж, нашими попередніми дослідженнями доведена можливість одержання ефективного коагулянту сульфатизуючим випалом (сульфатизацією) каоліну при температурах 220–240 °С [5, 6].

Постановка задачі

Мета даної статті – виявлення кінетичних параметрів і механізму перебігу процесу в діапазоні 50–235 °С методом неізотермічної кінетики.

Пошук кінетичних параметрів

Методи неізотермічної кінетики дають можливість використовувати дані одного неізотермічного гравіметричного дослідження (дериватографічний аналіз) [7] для розрахунку кінетичних констант хімічних процесів, які супроводжуються зміною маси.

В неізотермічних дослідженнях температура середовища і температура зразка завжди відрізняються одна від одної, при цьому в зразку виникає квазістаціонарне температурне поле, особливо у випадку малих швидкостей підвищення температури. Квазістаціонарне температурне поле дає можливість прийняти (в першому наближенні), що температура зразка збільшується лінійно. Відхилення ж дійсної температури зразка від очікуваної пов'язано із самонагріванням та самоохолодженням зразка.

Для неізотермічного процесу ступінь перетворення може бути розрахований за такою формулою:

$$\alpha = \frac{Z_0 - Z}{Z_0 - Z_\infty}, \quad (2)$$

де Z – параметр властивості на час заміру; Z_0 , Z_∞ – початкове і кінцеве значення параметра.

Найчастіше як Z використовується втрата маси (розраховується за кривою TG), оскільки

на дериватограмах даний параметр можна визначити з достатньою точністю (рис. 1).

Залежність швидкості реакції відображається рівнянням такого вигляду [7]:

$$W = \frac{d\alpha}{dT} = \frac{k_0}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha), \quad (3)$$

де W – швидкість процесу; α – ступінь перетворення; k_0 – предекспоненційний множник; β – швидкість нагріву; E – енергія активації; T – температура; R – універсальна газова стала; $f(\alpha)$ – концентраційна складова кінетичного рівняння, вид якої залежить від механізму процесу.

Для розрахунку кінетичних параметрів процесу сульфатизації каоліну нами застосовано диференційні методи, які базуються на логарифмічній формі основного кінетичного рівняння $W = K f(\alpha)$ і використанні для констан-

ти K рівняння Ареніуса $K = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$. Кінетичні параметри рівняння (3) обчислювались за методом найменших квадратів. Розраховані дані енергії активації і порядку реакції для неізотермічного процесу в першому наближенні можна використовувати як характеристики процесу.

Розглянуті вище методи закладено в розроблену нами раніше програму розрахунку [8].

Для розрахунку неізотермічних параметрів процесу сульфатизації каоліну необхідно було одержати залежність зміни будь-якого параметра в неізотермічних умовах. Для досягнення поставленої мети найкраще використати зміну ступеня перетворення від температури, яку можна отримати за результатами дериватографічних досліджень. Для цих досліджень було вибрано каолінову глину Просянівського родовища (склад глини наведено в таблиці). Цю глину було взято з кількох причин: по-перше, вміст основного мінералу каолініту становить 97 %, по-друге, дана глина має практично однорідний фазовий склад.

Таблиця. Хімічний масовий склад каолінової глини Просянівського родовища, %

Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	В.п.п.
38,0	0,35	0,35	0,39	46,0	0,16	0,92	12,6

Для проведення досліджень з глини, сульфатної кислоти (96 %) та води пульпа готува-

лась таким чином, щоб концентрація сульфатної кислоти становила 60 % при її стехіометричній нормі [5]. Наважка отриманої пульпи помішалась у дериватографічний платиновий тигель і нагрівалась із швидкістю 5 град/хв. Дериватограму процесу наведено на рис. 1.

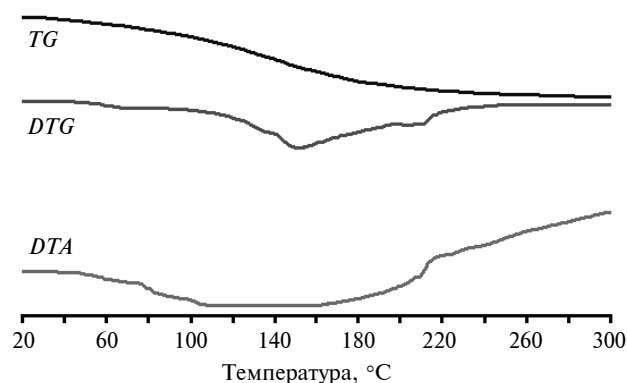


Рис. 1. Дериватограма процесу сульфатизуючого випалу каолінової глини ($TG = 500$ мг)

Для подальших розрахунків з дериватограми використано лише дані для кривої втрати маси (крива TG), які згідно з алгоритмом [8] введено нами до програми. На першому етапі програма отримує математичну залежність ступеня перетворення (вихід сульфату алюмінію) від температури за методом апроксимації експериментальних даних поліноміальною моделлю четвертого ступеня. Коефіцієнти моделі знаходились за методом найменших квадратів. На рис. 2 наведено графічну залежність між експериментальними і розрахованими даними впливу температури на ступінь перетворення каоліну в коагулюючу суміш.

Отримана залежність ступеня перетворення від температури диференціювалась і знаходилась залежність швидкості процесу від температури. На другому етапі, базуючись на рівнянні швидкості процесу програма за методом МНК підбирала, яке з семи закладених характерних рівнянь швидкості процесу найбільш точно його описує.

При обробці всього масиву даних програма не змогла вибрати рівняння, яке б адекватно описувало весь інтервал температур, тому в подальшому досліджуваний інтервал температур умовно було розділено на три ділянки, які взаємно перекриваються: перший інтервал – 50–135 °С, другий – 100–200 °С, третій 140–235 °С. Для кожного з наведених інтервалів виконано розрахунки кінетичних рівнянь.

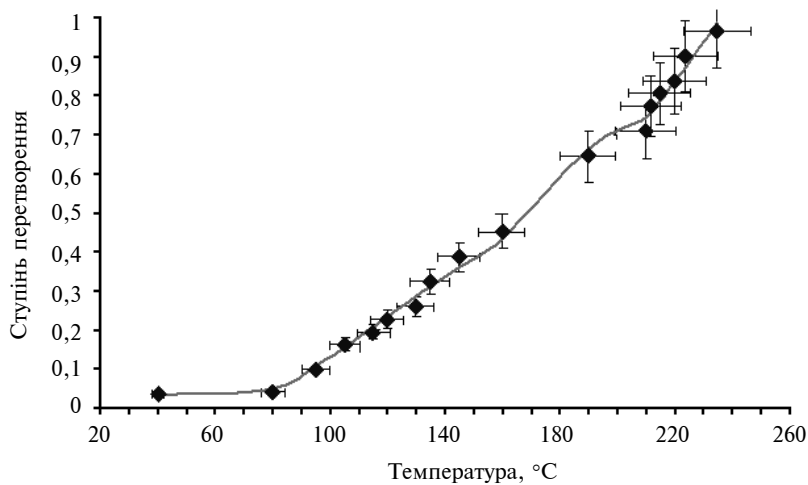


Рис. 2. Залежність ступеня перетворення від температури: \blacklozenge – експериментальні дані; — – результати розрахунку

Після обробки значень ступенів перетворення в інтервалі температур 50–135 °С за допомогою програми було отримано рівняння

$$W = \frac{2,92 \cdot 10^5}{5} e^{-\frac{52480}{8,31T}} (1 - X)^{1,159}, \quad (4)$$

$$W = \frac{3,28 \cdot 10^{15}}{5} e^{-\frac{127100}{8,31T}} \frac{(1 - X)^{2,151}}{(1 - (1 - X)^{1/3})}. \quad (5)$$

Для кожного з наведених рівнянь коефіцієнти множинної кореляції (КМК) становили 0,99998, а помилка визначення швидкостей (ПВШ) – 1 %, що дає змогу вважати дані рівняння достовірними.

Для температурного інтервалу 100–200 °С було отримано рівняння, для якого КМК становив 0,9925, ПВШ – 5 %:

$$W = \frac{0,3 \cdot 10^{-1}}{5} e^{-\frac{22400}{8,31T}} \frac{(1 - X)^{-0,482}}{(1 - (1 - X)^{1/3})}. \quad (6)$$

Для інтервалу 140–235 °С отримано рівняння, для яких КМК дорівнював 0,99, ПВШ – 3 %:

$$W = \frac{0,64 \cdot 10^{-2}}{5} e^{-\frac{10100}{8,31T}} (1 - X)^{-0,217}, \quad (7)$$

$$W = \frac{0,156}{5} e^{-\frac{28500}{8,31T}} \frac{(1 - X)^{-0,217}}{(1 - (1 - X)^{1/3})}. \quad (8)$$

Дані рівняння дають можливість проаналізувати процеси, які протікають у різних температурних інтервалах. Порівняльний аналіз одер-

жаних рівнянь і експериментальних даних показав, що процес сульфатизуючого випалу каоліну найкраще описується рівняннями (5), (6), (8), що відповідає його протіканню за механізмом миттєвого зародкоутворення [7], при цьому реагуюча тверда частинка змінюється гомотетично. Базуючись на тому, що в деяких інтервалах температур процес описується двома рівняннями, можна припустити, що паралельно відбуваються два процеси, при цьому обидва – переважно в дифузійній області (на це вказують низькі значення енергії активації). У процесі сульфатизуючого випалу каоліну на основі розрахунків можна виділити два дифузійні етапи: перший – видалення в газову фазу реагенту (процес описується рівняннями (4), (7)), другий – дифузія реагенту в порах твердої частинки із зменшенням активності (рівняння (5), (6), (8)). Від'ємний порядок реакції в рівняннях (6), (7), (8) свідчить про те, що процеси, які описуються цими рівняннями, із збільшенням температури підвищують свою швидкість. Базуючись на виді рівнянь (6), (8), низькій енергії активації та від'ємному порядку реакції, можна стверджувати, що процеси, які описуються рівняннями (6), (8), протікають за топомічним механізмом.

Отже, результатами експериментальних досліджень, підтвердженими математичними моделями кінетичного опису процесу, доведена можливість досягнення майже 100 %-ного вилучення Al_2O_3 з каолінової сировини її сульфатизуючим випалом при температурі 230–235 °С (значно нижчій, ніж рекомендована раніше [2, 3]). Крім того, з проведених досліджень випливає, що концентрацію сульфатної кислоти слід витримувати на високому рівні (≥ 80 %) з метою запобігання її втрат (в результаті випаровування разом із водою) при наближенні температури до 200 °С.

Висновки

В результаті проведених досліджень процесу сульфатизуючого випалу каоліну встановлено, що в інтервалі температур 50–225 °С неможливо виділити якийсь певний процес і для опису потрібно використовувати щонайменше

два рівняння. Розглянувши значення енергії активації, ми встановили, що всі процеси протікають у дифузійній області. З високою вірогідністю можна стверджувати, що процес видалення в газову фазу реагенту – це процес видалення води з каоліну та сульфатної кислоти, а дифузія реагенту в порах твердої частинки із зменшенням активності є взаємодією сульфатної кислоти з частинками каолініту. В інтервалі температур 50–135 °С розвивається процес видалення вологи з каоліну (рівняння (4)) та взаємодія каоліну з сульфатною кислотою (рівняння (5)). Інтервал 100–200 °С відповідає процесові концентрування сульфатної кислоти. В інтервалі 140–225 °С має місце взаємодія концентрованої сульфатної кислоти з каоліном (рівняння (8)) та видалення води, яка утворилась під час реакції (1) (рівняння (7)). З усього сказаного вище можна зробити висновок, що процес сульфатизуючого випалу каоліну в інтервалі температур 50–225 °С протікає в дифу-

зійній області і для його інтенсифікації слід застосовувати такі рекомендації: вихідний каолін необхідно ретельно подрібнювати, а сульфатну кислоту використовувати з масовою концентрацією, не менше 80 %.

Результати проведених досліджень будуть використані при обґрунтуванні вихідних даних до проектування дослідно-промислової установки з виробництва неочищеного алюмінієвого коагулянту-флокулянту з української каолінової сировини енерго- і матеріалозаощадливими методами.

* * *

Висловлюємо подяку Міністерству освіти і науки України за підтримку досліджень з теми № 2032-ф (№ держреєстрації 0107U002381, КВНТД І.2 15.17.21, УДК 6.61.632:658.691) “Фізико-хімічні закономірності комплексної обробки і кондиціонування забрудненої води і утилізації відходів водоочищення”, в рамках якої виконувалась робота.

Г.В. Кримец, И.М. Астрелин, Н.М. Толстопалова,
А.Л. Концевой, О.В. Костоглод

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА СУЛЬФАТИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА КАОЛИНА

Рассмотрена неизо термическая кинетика процесса сульфатизирующего обжига каолина с получением в качестве целевого продукта неочищенного сульфата алюминия с кремниевой кислотой в активной форме (флокулянта). Использование при исследованиях метода неизо термической кинетики обеспечивает в одном опыте получение основных кинетических констант процесса в интервале температур 50–235 °С. Доказано, что процесс сульфатизации протекает в несколько стадий, и для каждой из них рассчитаны кинетические параметры и получено кинетическое уравнение скорости процесса.

G.V. Krimets, I.M. Astrelin, N.M. Tolstopalova,
A.L. Kontsevoj, O.V. Kostoglod

THE STUDY OF NON-ISOTHERMAL KINETICS OF THE PROCESS OF KAOLIN SULPHATIZATION FURNACING

This study considers the non-isothermal kinetics of kaolin sulphatization process with obtaining the crude aluminium sulphate as a main product. Using the methods of non-isothermal kinetics ensures obtaining the principal kinetic constants of the process in the temperature interval 50–235 °С within the scope of one experiment. Moreover, we demonstrate that the sulphatization process proceeds in several stages and we calculate the kinetic parameters for every single stage. Through experiments performed, we obtain the kinetic equation of the process speed.

1. *Запольский А.К.* Водопостачання, водовідведення та якість води. – К.: Вища шк., 2005. – 672 с.
2. *Запольский А.К., Баран А.А.* Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение. – Л.: Химия, 1987. – 208 с.
3. *Гитис Э.Б., Сафиуллин Н.Ш., Васильева Л.В., Аннипольский В.Ф.* Термическая обработка каолина Новоси-

4. *Лапінський А.В., Супрунчук В.І., Астрелін І.М. та ін.* Дослідження стадії сірчано-кислотного розкладу каолінового концентрату при отриманні на його основі алюмінієвого коагулянта // Хім. промисловість. – 1994. – № 5-6. – С. 36–38.

5. *Крimeць Г.В., Астрелін І.М., Толстопалова Н.М. та ін.* Термoeфекти процесу сульфатизації каоліну // 36. матер. конф. "IV Українська наук.-техн. конф. з технології неорганічних речовин", 14–16 жовтня 2008 р. – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2008. – С. 124–125.
6. *Svetleysha O.M., Krimets G.V., Astrelin I.M., Tolstopalova N.M.* Use of kaolin raw material for coagulant production // Book of abstracts Scientific and Practical Conference "Water & Environments", V International Water Forum "AQUQ UKRAIN-2007", October 9–11, 2007. – Kiev, Ukraine. – P. 251–252.
7. *Шестак Я.* Теория термического анализа: Физико-химические свойства неорганических веществ / Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 456 с.
8. *Костенко А.Б., Концевой А.Л., Астрелин И.М.* Кинетический анализ термогравиметрических данных с учетом нелинейности скорости нагрева образца // Журн. прикл. химии. – 1996. – 69, вып. 3. – С. 382–385.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
10 лютого 2009 року