

Таблица 2

Сорбция ионов Cr^{6+} из модельного раствора на халькопирите

Образец	Время сорбции, мин	Концентрация раствора до сорбции, мг / дм^3	Концентрация раствора после сорбции, мг / дм^3	Степень сорбции, %
Халькопирит (фракция менее 0,1 мм)	60	10,2	5,99	41,3
	150		5,99	41,3
Халькопирит (фракция 0,1-0,5 мм)	60		8,62	15,56
	150		2,13	79,14
Халькопирит (фракция 0,5-1 мм)	60		10,2	0
	150		2,65	74,02

По результатам проведённой работы удалось определить удельную поверхность и удельный объём пор у минерала халькопирита. Получены положительные сорбционные характеристики при извлечении ионов Cr^{6+} из модельного раствора, с использованием халькопирита разных фракций. В рамках данных исследований удалось сделать вывод о возможности эффективного использования минерала халькопирита при извлечении ионов Cr^{6+} из водных сред.

Литература

1. Адсорбционная технология очистки воды / Под ред. А. М. Когановского. – Киев: Техник, 1981. – 175 с.
2. Бутаев А.М., Гуруев М.А., Магомедбеков У.Г., Осипова Н.Ф., Магомедрасулова Х.М., Магомедова А.Д., Мухучев А.А. Тяжёлые металлы в речных водах Дагестана // Вестник ДНЦ РАН. – Дагестан, 2006. – № 26. – С. 43 – 50.
3. Везенцев А.И., Трубицин М.А., Романщак А.А. Сорбционно-активные породы Белгородской области // Горный журнал. – Москва, 2004. – № 1. – С. 51 – 52.
4. Годымчук А.Ю., Ильин А.П., Верещагин В.И. Структурные и химические превращения в природных минералах при нагревании // Известия вузов. Химия и химическая технология. – Иваново, 2003. – Т.46. – Вып. 3. – С. 139 – 143.
5. Годымчук А.Ю., Решетова А.А. Исследование процессов извлечения тяжелых металлов на природных минералах // Вестник Отделения наук о Земле РАН. – Москва, 2003. – № 1 (21). – С. 1 – 3.
6. Мартынянов Д.В., Галанов А.И., Юрмазова Т.А. Определение сорбционных характеристик различных минералов при извлечении ионов As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} из водных сред // Фундаментальные исследования. – Москва, 2013. – № 8 (Ч. 3). – С. 666 – 670.
7. Мартынова О.И. Водоподготовка. Процессы и аппараты. Учебное пособие для вузов. – М.: Атомиздат, 1977. – 352 с.
8. Сомин В.А., Полетаева М.А., Комарова Л.Ф. Создание водооборотных систем с очисткой сточных вод от ионов тяжёлых металлов // Ползуновский вестник. – Барнаул, 2008. – № 3. – С. 32 – 36.
9. Сорбционная очистка воды / Под ред. А. Д. Смирнова. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.

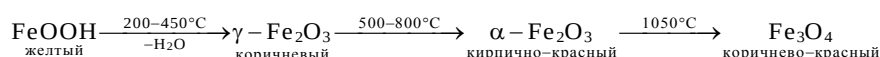
ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ШЛАМОВ ВОДОПОДГОТОВКИ

Е.А. Колтунова, К.В. Иконникова

Научный руководитель доцент Л.Ф. Иконникова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Железооксидные пигменты находят широкое применение в различных отраслях промышленного производства благодаря богатой палитре окраски и магнитным свойствам. Их получение основано на использовании природного сырья или отходов различных производств [1], поэтому качество продукта зависит от присутствия различных по составу примесей и определяет область его применения. Так, технологическая схема получения ряда железооксидных пигментов из шламов водоподготовки [10] протекает по схеме:



Обычная практика утилизации таких отходов заключается в их захоронении, хотя только на Томском водозаборе в год скапливается более 600 тонн шлама с содержанием железа не менее 42 %. Способ получения пигментов по такой технологической схеме является энергетически выгодным и ресурсосберегающим, что придает продукту переработки техногенного сырья эколого-экономическую ценность. Исходя из этого, поиск сфер применения пигментов из шламов водоподготовки актуален. На сегодняшний день определена одна из областей их применения – строительная отрасль (производство красок, эмалей, грунтовок с хорошими результатами по маслосоемкости и укрывистости при обработке любых поверхностей; приготовление цементно-песчаных окрашенных композиций различного назначения).

Настоящее сообщение посвящено исследованию возможности применения пигментов из шлама в иной области, а именно – в дактилоскопии, для окрашивания бесцветного потожирового отпечатка. Дактилоскопическая информативность полученного отпечатка зависит от способности порошка-красителя

«проявлять» потожировой след, что определяется адгезионными свойствами пигмента. Поэтому в задачу исследования входило определение активности поверхности железоксидных пигментов по отношению к чистой воде (основе потожировых выделений) и к жиру (стабильной части потожировых выделений). О химическом составе и структуре образцов судили по результатам РФА и ИК-спектроскопии. Активность пигментов к воде оценивалась по набору и спаду скорости массопереноса в зону реакции методом гидролитической адсорбции, аналитическим сигналом массопереноса служило изменение pH водной суспензии во времени.

Для исследования выбраны два образца с преобладающими фазами гематита α -Fe₂O₃ и магнетита Fe₃O₄, содержащих в качестве примеси кислородные соединения алюминия, фосфора, кальция, кремния [7].

Исследование процесса гидролитической адсорбции в системе «твердое тело – вода» методом pH-метрии показывает следующие результаты. Ход и расположение изменения во времени pH водной суспензии образцов относительно уровня нейтральности различен (рис.), что объясняется особенностями внутренней структуры железоксидных образцов [2, 4, 8]:

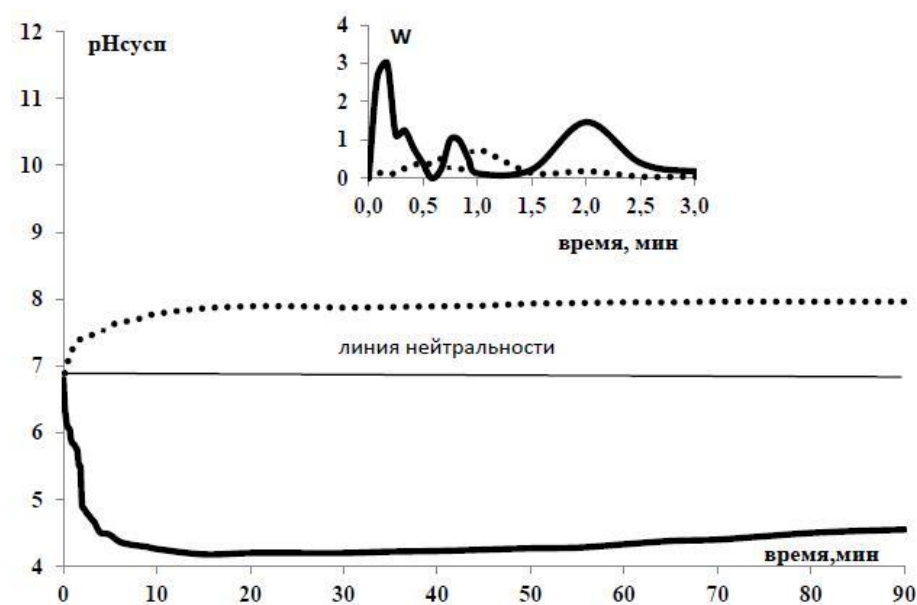


Рис. Изменение во времени pH водной суспензии образцов и скорости массопереноса: пунктирная линия – для α -Fe₂O₃, сплошная линия – для Fe₃O₄

- в оксиде железа α -Fe₂O₃ активные центры практически однородны, со слабовыраженной основной природой, что обусловлено октаэдрическим окружением катионов железа Fe³⁺ кислородом. Так как плотность отрицательного заряда повышена, то на поверхности сформирован естественный двумерный гидратно-гидроксильный слой с преобладающими вторичными основными центрами бренстедовского типа (O²⁻...H⁺/OH⁻). Вследствие этого при контакте с водой протекает подщелачивание суспензии [3, 5, 6];

- в закись-окиси железа Fe₃O₄ имеется два вида активных центров кислотной природы, что объясняется структурой обращенной шпинели Fe³⁺[Fe²⁺Fe³⁺]O₄, в которой расположение двухвалентных катионов железа наиболее выгодно в тетраэдрических позициях шпинели, а трехвалентных — в октаэдрических узлах. Преобладающими активными центрами поверхности Fe₃O₄ являются нестехиометрические катионы Fe²⁺, за счет чего повышена плотность положительного заряда поверхности и обеспечивается её кислотная функция.

Особенности внутренней структуры образцов влияют на возникновение и развитие реакционной зоны на поверхности раздела фаз. Так как в начальный момент контакта твердого тела с водой протекают процессы ионо-обменной адсорбции [11], то направление диффузионных потоков (подвод к активным центрам поверхности молекул воды и отвод в среду продуктов реакции H⁺ или OH⁻ - ионов) формирует набор и спад скорости массопереноса. Набор и спад скорости массопереноса определяет процесс смачивания поверхности, протекание его по определенному механизму диффузионного торможения реакции ионного обмена и характеризует влагопоглощающую способность твердого тела (гидрофобность или гидрофильность).

В настоящем сообщении в качестве единицы массопереноса впервые рассматривается аналитический сигнал pH водной суспензии. Изменение скорости массопереноса « $W_{pH} = \Delta pH_i / \Delta \tau, \text{мин}$ » во времени показывает (вкладка в рис.), что развитие реакционной зоны протекает по разным механизмам.

Для магнетита Fe₃O₄ наблюдается резкое возрастание скорости взаимодействия в первые 30 секунд контакта с водой с дальнейшим медленным и дискретным её спадом. Это свидетельствует об изменении условий транспорта реагентов и продуктов за счет перемещении зоны взаимодействия в глубину пористого пространства

адсорбента, о гидрофилизации твердого тела (внутридиффузионный механизм торможения [9]). Гидрофильностью пигмента объясняется его высокая адгезионная способность только к свежему потожировому следу (обводненному). Недостатком является высокая слеживаемость при хранении.

Для гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, наоборот, более длительным и дискретным является набор скорости взаимодействия, что свидетельствует о внешнедиффузионном торможении. За счет образования водородных связей между основными центрами брэнстедовского типа ($\text{O}^{2-}\dots\text{H}^+/\text{OH}^-$) естественно сформированная экранирующая гидратно-гидроксильная поверхностная пленка оказывает сопротивление процессу смачивания и определяет гидрофобность поверхности. Пигмент наиболее полно отвечает требованиям современной дактилоскопии (обладает хорошей адгезией к наиболее стабильной гидрофобной жировой составляющей следа, папиллярные линии проявляются на следах различной давности, не образуются слежалости при длительном хранении порошка).

Таким образом, железоксидные пигменты из шлама водоподготовки показывают хорошие результаты в дактилоскопии при опылении следов различной давности. Наличие кислородсодержащих примесей (особенно алюминия) не ухудшает качество порошков-красителей для дактилоскопии, а наоборот, повышают их универсальность: способствует повышению яркости насыщенных цветов пигментов и адгезии к стабильной составляющей потожирового следа, делает визуально различимыми отпечатки следа на различных по цвету поверхностях (темных и светлых). Исследование кислотно-основного взаимодействия в системе «твердое тело-вода» позволяет экспрессно получить сведения о гидрофилизации поверхности твердого тела.

Литература

1. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. – Л.: Химия, 1974. – 656 с.
2. Иконникова К.В., Саркисов Ю.С., Иконникова Л.Ф. Диагностика фазовых превращений по кислотно-основным параметрам гидроксоаквакомплексов // Материаловедение. – Москва, 2005. – № 5. – С. 16 – 19.
3. Иконникова К.В., Саркисов Ю.С., Иконникова Л.Ф. Алгоритм расчета констант кислотно-основного равновесия водных растворов слабых электролитов // Техника и технология силикатов. – Москва, 2005. – Т. 12. – № 1–2. – С. 11 – 16.
4. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Саркисов Ю.С., Минакова Т.С. Методические материалы к практическим работам по определению кислотно-основных свойств поверхности. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2003. – 28 с.
5. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Саркисов Ю.С. Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел. Учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 85 с.
6. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Саркисов Ю.С. Некоторые закономерности изменения констант кислотно-основного равновесия водных растворов амфолитов // Вестник Томского архитектурно-строительного университета. – Томск, 2003. – № 2 (8). – С. 217 – 225.
7. Ikonnikova L.F., Ikonnikova K.V., Koltunova E.A. Energy and resource saving raw materials for dactyloscopy // The 2nd International Youth Forum "Smart Grids". – MATEC Web of Conferences, 2014. – Vol. 19. Режим доступа: doi: <http://dx.doi.org/10.1051/mateconf/20141901017>.
8. Иконникова Л.Ф. Взаимосвязь поверхностных и структурных свойств порошкообразного сульфида цинка с прозрачностью оптической керамики на его основе: Дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2002г. – 138 с.
9. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.И., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов: Учебник для хим.-технол. спец. вузов. – М.: Высш.шк., 1989. – 384 с.
10. Лукашевич О.Д., Усова Н.Т., Кутугин В.А., Лотов В.А. Использование вторичных продуктов водоподготовки в производстве железоксидного пигмента для строительных материалов // Вода: технология и экология. Проблемы и решения. – Санкт-Петербург, 2011. – №2. – С. 30 – 38.
11. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: ООО ТНД «Альянс», 2004. – 464 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ТЭЦ

А.А. Леонтьева

Научный руководитель доцент О.К. Семакина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Проблемы вовлечения отходов производства и потребления в качестве вторичного сырья в хозяйственный оборот в целях замещения природных сырьевых материалов являются для России актуальными и требуют неотложного решения.

Утилизация золошлаковых отходов теплоэлектростанций актуальна и занимает первоочередное место среди перспективных проблем во многих странах мира. В данное время отходы теплоэлектростанций лишь на 10–15 % используются в разных отраслях производства, но потенциал их использования намного шире. Следовательно, эти отходы нуждаются в комплексной переработке [3].

Золошлаковые отходы имеют особое применение в строительстве. В частности, для улучшения природных свойств глиняного сырья (уменьшения общей усадки, чувствительности к сушке и обжигу, улучшения формовочных свойств) широко применяют добавки.

Золы ТЭЦ представляют собой отходы в пылевидном состоянии от сжигания каменных углей. Образующиеся зола и шлаки направляются от котельных теплоэлектростанций гидравлической системой в золоотвалы в виде пульпы. В кирпичном производстве в качестве добавки используют золы ТЭЦ с удельной поверхностью 2000–3000 см²/г. Теплотворная способность золы ТЭЦ – от 1000 до 3200 ккал/кг.