

Г.В. КРИМЕЦЬ, І.М. АСТРЕЛІН, докт. техн. наук,
Н.М. ТОЛСТОПАЛОВА, канд. хім. наук,
В.І. СУПРУНЧУК, канд. хім. наук,
Є.В. КОВТУН, магістр, НТУУ „КПІ”, м. Київ, Україна

МЕХАНІЗМ ВЗАЄМОДІЇ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ З КАОЛІНОМ

В статті представлено характеристики перебігу процесу взаємодії H_2SO_4 з каоліном за новою економічно вигідною низькотемпературною методикою, наведено обґрунтування доцільності використання цього процесу для отримання коагулянтів на основі алюмінію, встановлено область перебігу процесу. Зроблено відповідні висновки згідно виконаних розрахунків і отриманих експериментальних даних.

In article are presented characteristics of course of process of interaction H_2SO_4 with caoline on new economic profitable lowtemperature method, necessary motivations of using this process for reception coagulant on base of aluminum are brought, the area of course this process is determined. Corresponding conclusions are made depending on the executed calculations and the received experimental data.

За рівнем раціонального використання водних ресурсів, за якістю води та наявністю очисних споруд, Україна, за даними ЮНЕСКО, із 122 країн світу посідає 95 місце [1].

Вирішення проблеми покращення екологічного стану довкілля, зокрема за рахунок удосконалення процесів очищення стічних вод, часто-густо упирається в необхідність використовувати реагенти, що дорого коштують.

Як відомо, поширеним способом очищення рідких стоків є коагуляція, яка дозволяє видаляти широкий спектр домішок, при цьому процес реалізується у доволі простих апаратах.

В якості коагулянтів, в основному, використовують сполуки алюмінію та заліза.

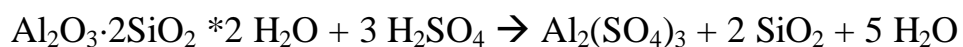
В практиці вітчизняного водоочищення широке застосування знайшли коагулянти саме на основі алюмінію, а з алюмінієвих коагулянтів найчастіше використовують сульфат алюмінію очищений, який за спеціальною технологією отримують з досить дорогої сировини.

Проте в процесах водоочищення доцільно використовувати й неочищений сульфат алюмінію на основі каолінової сировини українських родовищ, який навіть має переваги над очищеним.

Відомі технології отримання неочищеного сульфату алюмінію як методом сульфатнокислотного розкладання [2 – 4], так і методом сульфатнокислотного спікання [5, 6].

Метод спікання виглядає більш економічно привабливим, тому що не потребує складного обладнання і характеризується відносно невеликими енергетичними витратами. Проте технологічний режим цього процесу не виглядає обґрунтованим і температура спікання суміші каолін – сульфатна кислота вища, ніж температура кипіння сульфатної кислоти, що призводить до помітних втрат останньої з шкідливими для довкілля наслідками. Отже напрями всебічного удосконалення процесу обумовлюються поглибленим дослідженням і, головним чином, виявлення достовірного механізму перебігу процесу, відмічаємо, що у наведених вище роботах ці питання залишилися поза увагою дослідників.

Виконані нами [7] термодинамічні розрахунки процесу сульфатизації каоліну свідчать, що ефективність процесу утворення сульфату алюмінію при сульфатизації каоліну лімітується не термодинамічним, а кінетичним гальмуванням, а основна реакція



сульфатизації каоліну протікає в декілька стадій, включаючи стадію концентрування сульфатної кислоти.

З метою уточнення механізму взаємодії каоліну з сульфатною кислотою у процесі спікання нами проведено кінетичні дослідження сульфатизації каоліну в ізотермічних умовах, ґрунтуючись на класифікації цього процесу як типового гетерогенного некаталітичного.

Об'єктом досліджень кінетики сульфатизації слугував каолін Просянівського родовища (38 мас. % Al_2O_3) та сульфатна кислота (80 мас. % H_2SO_4).

З каоліну та сульфатної кислоти готували пасти, наносили її тонким шаром на платинові платівки, які розміщували в попередньо нагріту до заданої температури піч. Зразки витримували певні проміжки часу. Термооброблені зразки аналізували на вміст водорозчинного оксиду алюмінію за стандартною методикою. Залежність ступеню перетворення (x), тобто повноти переходу алюмінію у водорозчинну форму від часу процесу за різних температур наведено на рис 1.

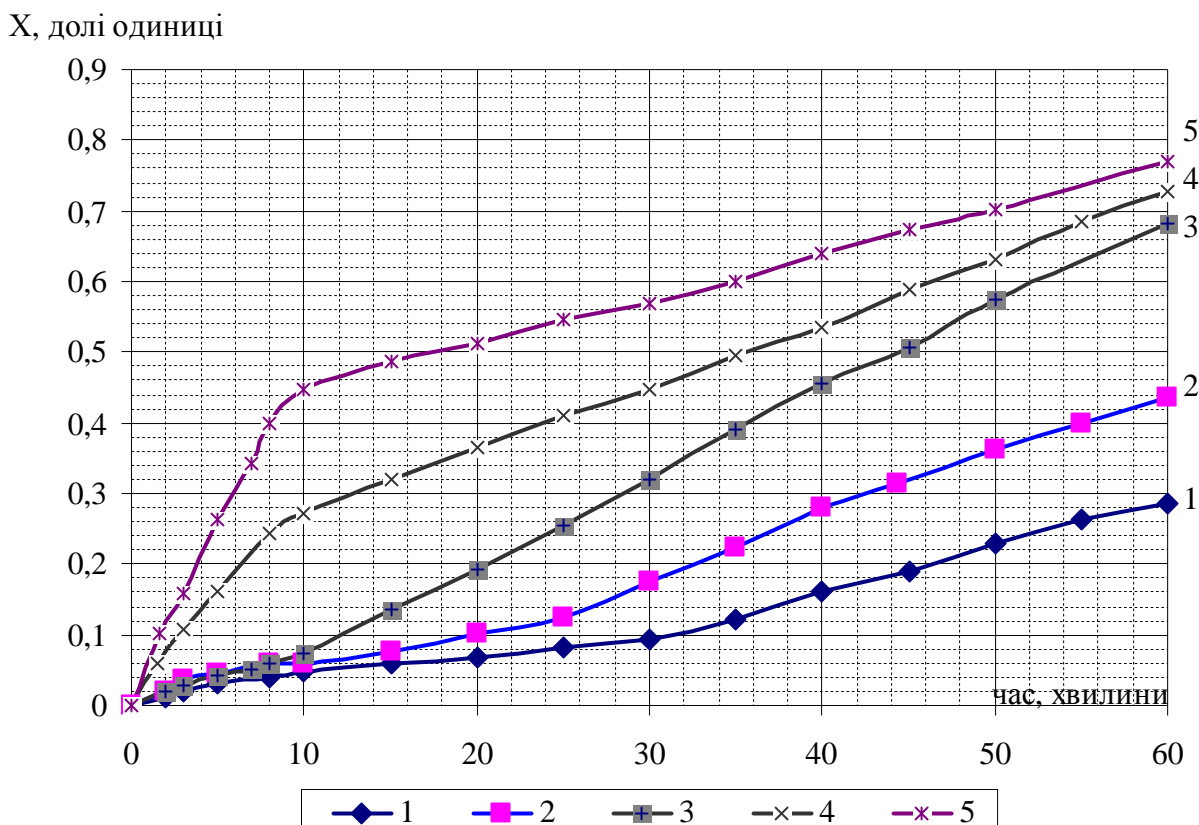


Рис. 1. Залежність ступеню перетворення каоліну в сульфат алюмінію в процесі сульфатизуючого спікання при різних температурах: 1 – 473 К, 2 – 480 К, 3 – 523 К, 4 – 548 К, 5 – 573 К.

Аналіз графічної залежності впливу температури і тривалості спікання на ступінь перетворення каолініту у сульфат алюмінію вказує на те, що хід кривих дещо відрізняється кутом нахилу температурних залежностей у початковий термін спікання – (0 – 30) хвилин і у кінці процесу – (30 – 60) хвилин, що може свідчити про зміну механізму перебігу процесу сульфатизації каоліну.

Такого типу криві характерні для процесів з індукційним періодом, типовими представниками яких є криві 1, 2, на яких ця стадія процесу чітко відмічається.

На кривих 3 – 5 спостерігається явище поступового виродження індукційного періоду.

В даній системі поява індукційної ділянки і її виродження, скоріш за все, зумовлена концентруванням сульфатної кислоти.

Для підтвердження або спростування даного припущення було проаналізовано залежності реальних та розрахункових масовтрат в системі, а також зміни концентрації сульфатної кислоти від тривалості та температури процесу. Розрахунок теоретичних масовтрат ґрунтувався на матеріальному балансі

процесу з припущенням, що вся вода, яка утворилась у ході реакції, видаляється у вигляді пари.

Практичні значення масовтрат отримали експериментально.

Залежність масовтрат від тривалості процесу наведено на рис. 2, а зміна концентрації сульфатної кислоти – на рис. 3.

Криві наведені для трьох температур: 473 К – нижчий рівень температур, 480 К – середня температура процесу, 573 К – максимальна температура.

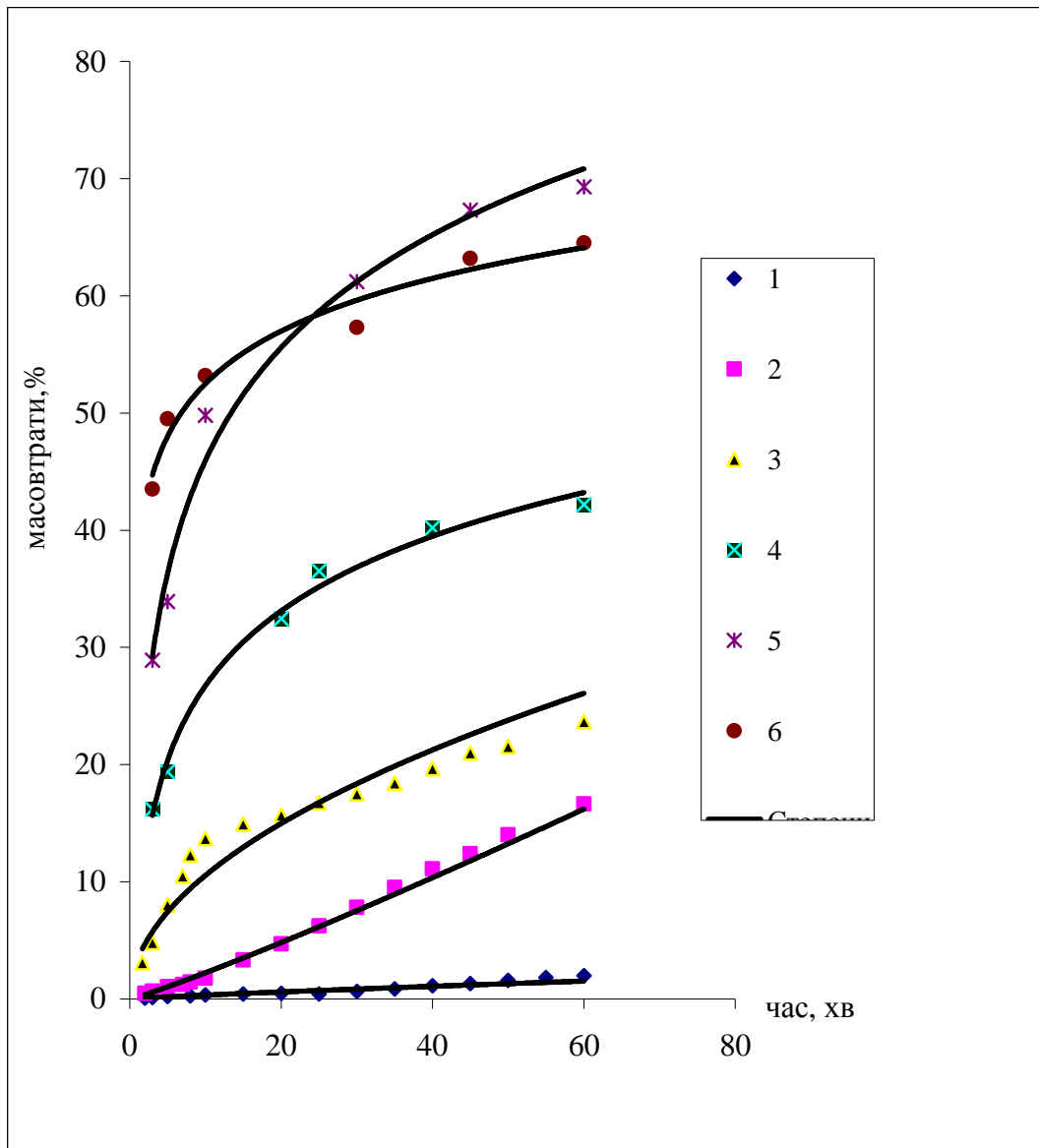


Рис. 2. Практичні та теоретичні масовтрати при спіканні суміші каолін – сульфатна кислота в залежності від температури процесу.

Теоретичні масовтрати за температури:

1 – 473 К, 2 – 480 К, 3 – 573 К;

Практичні масовтрати за температури:

4 – 473 К, 5 – 480 К, 6 – 573 К.

Криві 1 – 3 теоретично розраховані, отримані з матеріального балансу головної реакції з урахуванням X.

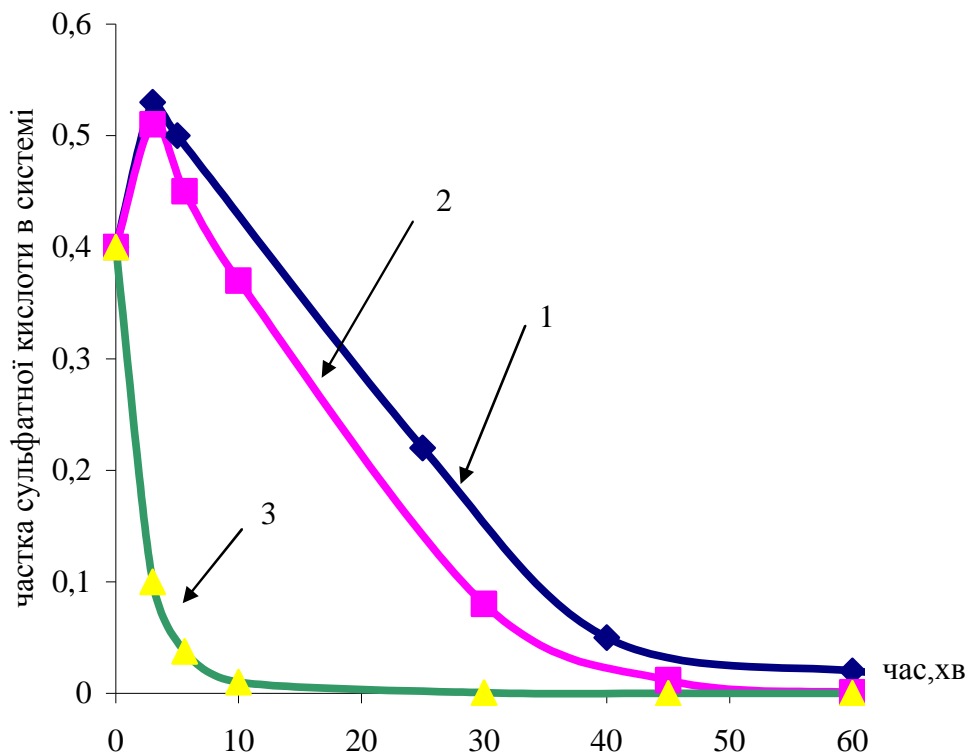


Рис. 3. Зміна концентрації сульфатної кислоти за різних температур в залежності від тривалості процесу спікання суміші каолін – H_2SO_4 :
1 – 473 К, 2 – 480 К, 3 – 573 К

Як видно з рис. 2, практичні масовтрати протягом всього процесу перевищують теоретично розраховані для досягнутого ступеню конверсії каоліну за основною реакцією. Оскільки в системі масовтрати можуть бути зумовлені, головним чином, видаленням води, то таку різницю між практичними та теоретичними масовтратами можна пояснити лише протіканням процесу концентрування сульфатної кислоти.

Це припущення підтверджується аналізом кривих зміни концентрації сульфатної кислоти в залежності від тривалості процесу (рис. 3).

Як видно з кривих 1, 2, в температурному інтервалі 473 – 480 К в початковий момент часу (до 10 хв.) дещо збільшується концентрація сульфатної кислоти, що пояснюється наступним: вода, яка утворюється за реакцією конверсії каоліну, сприяє розведенню сульфатної кислоти до ~ 70 – 77 % з температурами кипіння в інтервалі 442 – 469 К. Отже розпочинається процес концентрування відповідних розчинів H_2SO_4 за рахунок випаровування не тільки набутої, а й натривної води вихідної сульфатної кислоти.

На кривій 3 (температура 573 К) такого ефекту не спостерігається, оскільки температура 573 К більша за температуру кипіння 80%-го розчину сульфатної кислоти (483,35 К) і процес видалення води(концентрування кислоти) протікає одразу і досить швидко.

На основі аналізу наведених вище залежностей можна зробити висновок, що в системі за енергетично-тепловим впливом може перебігати декілька паралельних і консекутивних процесів: концентрування сульфатної кислоти, її розведення (тимчасове і зникаюче) та безпосередня взаємодія H_2SO_4 з каоліном. Такі висновки частково підтверджуються й попередніми дослідженнями [8].

Взаємодію каоліну з сульфатною кислотою можна віднести до топохімічного процесу, для кінетичного опису якого зазвичай застосовують відоме рівняння Колмогорова-Єрофєєва (рівняння (1)), проте оскільки процес ускладнений взаємодією кислотного реактанту зі всією доступною поверхнею (в т.ч. і внутрішньою) твердої фази, для його опису прийнятним представляється й рівняння Рогінського (рівняння (2)) [8]:

$$k * \tau^n = - \ln(1 - X) ; \quad (1)$$

$$k * \tau^n = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{n}} , \quad (2)$$

де X – ступінь перетворення, k – кінетична константа, τ – тривалість процесу, n – удаваний порядок реакції.

Для перевірки наведених вище припущень щодо механізму процесу обробку експериментальних даних проводили за двома кінетичними описами (1) і (2). Для обчислення константи швидкості процесу використали формулу Саковича (3) [8], а для розрахунку енергії активації скористались рівнянням Арреніуса у логарифмічній формі (4).

$$K = n * k^{\frac{1}{n}} , \quad (3)$$

$$\ln K = \ln k + \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} , \quad (4)$$

де K – константа швидкості процесу, n – загальний порядок реакції, T – температура, R – універсальна газова стала, E_a – енергія активації процесу.

Значення кінетичних параметрів отриманих в результаті обробки рівнянь (1) – (3), наведені в табл. 1 і табл. 2, а константи швидкості та енергія активації процесу – в табл 3.

Таблиця 1

Кінетичні параметри процесу за рівнянням Колмогорова-Єрофєєва

Температура		Інтервал перебігу процесу					
°C	К	0 – 30 хвилин			30 – 60 хвилин		
		n	k	K	n	k	K
200	473	0,61	0,0086	0,00115	1,88	0,00016	0,0183
207	480	0,59	0,0151	0,001157	1,57	0,00136	0,0167
250	523	0,93	0,0115	0,02594	1,48	0,00275	0,0259
275	548	0,84	0,0420	0,02566	0,96	0,03274	0,0176
300	573	1,00	0,0616	0,05934	0,57	0,17153	0,1381

Таблиця 2

Кінетичні параметри процесу за рівнянням Рогінського

Температура		Інтервал перебігу процесу					
°C	К	0 – 30хвилин			30 – 60 хвилин		
		n	k	K	n	k	K
200	473	0,73	0,0287	0,00025	1,84	0,0287	0,00059
207	480	0,63	0,00521	0,00015	1,48	0,0521	0,0471
250	523	0,92	0,00325	0,00186	1,39	0,00325	0,01021
275	548	0,77	0,01573	0,00361	0,91	0,01573	0,0768
300	573	0,96	0,02021	0,01668	0,42	0,06247	0,00933

Таблиця 3

Результати обрахунку енергії активації та константи швидкості процесу

Інтервал, хв.	За рівнянням Колмогорова-Єрофєєва		За рівнянням Рогінського	
	Е _a , кДж/моль	К ₀ , 1/с	Е _a , кДж/моль	К ₀ , 1/с
0 – 30	97,5	3,5*10 ⁷	93,8	4,4*10 ⁷
30 – 60	0,4	0,04	51,24	1408

Отже, як видно з наведених вище даних, в початковий період перебігу процесу (0 – 30 хвилин) превалує концентрування сульфатної кислоти, яке супроводжується частковою взаємодією концентрованої H₂SO₄ з часточками каолініту, на що вказують порядки реакцій (всі розраховані порядки реакцій близькі до першого) та величини енергії активації, характерні для дифузійних топохімічних процесів.

Це підтверджується й порівнянням теоретичних та практичних масовтрат в системі.

В інтервалі ж перебігу процесу 30 – 60 хвилин превалює взаємодія H_2SO_4 з каолінітом за топохімічним механізмом зі зростаючим дифузійним гальмуванням за рахунок опору продукційних кірок і уповільненої дифузії реактанту у пори і мікродефекти поверхні твердої фази, на це вказують порядки реакції та результати розрахунку константи швидкості.

Отже, можна стверджувати, що в інтервалі 0 – 30 хвилин процес перебігає за механізмом «масового злиття ядер» (на це вказують практично однакові результати розрахунку енергії активації та констант швидкості за методами Колмогорова-Єрофєєва (модель з непрореагованим ядром) і Рогінського (модель доступної реакційної поверхні)).

Таке явище можна вважати типовим для систем, в яких процес розвивається не в «точці», а за всім об'ємом.

Подальша взаємодія концентрованої сульфатної кислоти з каоліном відбувається вже виключно за механізмом реакційної поверхні. На це вказує те, що кінетичні розрахунки за рівнянням Колмогорова-Єрофєєва неадекватно описують перебіг процесу (енергія активації та K_0 наближається до 0), а за рівнянням Рогінського розрахункові величини мають реальні значення і адекватно описують процес.

Таким чином, можна зробити висновок, що процес сульфатизації каоліну, в досліджених температурних умовах, перебігає, в основному, у дві стадії, які відрізняються механізмом топохімічного процесу.

Іншим практично цінним висновком з результатів роботи є рекомендація щодо використання в процесі сульфатно кислотної конверсії вітчизняної каолінової сировини у коагулянт відносно концентрованої H_2SO_4 (~ 80 %) і реалізації в процесі економічного низькотемпературного режиму ($T \leq 480$ K). При зазначених параметрах процесу сульфатна кислота має достатньо високу реакційну активність і, в той же час, не випаровується і шкідливі викиди у навколишнє середовище відсутні.

Список літератури: 1. *Овчаренко С.В.* Все про воду: Збірник матеріалів про воду / *С.В. Овчаренко, Р.І. Гарєєв.* – Черкаси: Вертикаль, 2006. – 141 с. 2. *Hoibye L.* Sustainability assessment of advanced wastewater treatment technologies / [*L. Hoibye, J. Clauson-Kaas, H. Wenzel Vasilev and oth.*] // *Water Science Technology.* – 2008. – V. 5. – № 5. – P. 963 – 968. 3. *Артюх Ю.В.* Порошкоподібний флококоагулянт – сорбент, виготовлений на основі української сировини / *Ю.В. Артюх, І.М. Астрелін, Н.М. Толстопалова* // *Вісник Черкаського державного технологічного університету.* – 2004. – № 3. – С. 120 – 123. 4. *Кривець Г.В.* Пошук оптимальних умов процесу одержання неочищеного

сульфату алюмінію з каоліну / [Г.В. Кримець, І.М. Астрелін, Н.М. Толстопалова, О.М. Светлейша] // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 4. – С. 126 – 129. **5.** Ткачев К.В. Технология коагулянтов / К.В. Ткачев, А.К. Запольский, Ю.К. Кисиль – Л.: Химия, 1978. – 185 с. **6.** Лапінський А.В. Дослідження стадії сірчаноокислотного розкладу каолінового концентрату при отриманні на його основі алюмінієвого коагулянта / [А.В. Лапінський, В.І. Супрунчук, І.М. Астрелін, Ю.О. Омельченко та ін.] // Хімічна промисловість. – 1994. – № 5 – 6. – С. 36 – 38. **7.** Кримець Г.В. Термoeфекти процесу сульфатизації каоліну / [Г.В. Кримець, І.М. Астрелін, Н.М. Толстопалова, В.І. Супрунчук] // Збірник наукових праць Дніпродержинського державного технічного університету (технічні науки). Тематичний випуск „Сучасні проблеми технології неорганічних речовин”. – 2008. – С. 43 – 46. **8.** Кримець Г.В. Дослідження неізотермічної кінетики процесу сульфатизуючого випалу каоліну / [Г.В. Кримець, І.М. Астрелін, Н.М. Толстопалова, А.Л. Концевой та ін.] // Наукові вісті НТУУ „КПІ”. – 2009. – № 2. – С. 130 – 134. **9.** Теорія процесів виробництв неорганічних речовин: навч. посібник / під ред. А.К. Запольського. – К.: Вища школа, 1992. – 399 с.

Надійшла до редколегії 22.03.10