

---

5. *Vjacheslavova O. F., Bavykin O. B.* Primenenie fraktal'nogo analiza dlja opisaniya i otsenki stohasticheski sformirovannykh poverhnostej // *Izvestiya Moskovskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta MAMI.* 2012. № 2 (14). T. 2. S. 61–63.

6. *Vjacheslavova O. F.* Sovremennye tehnologii obrabotki materialov v svete teorii fraktalov i ee praktičeskogo prilozhenija // *Uprochnjajushchie tehnologii i pokrytija.* 2006. № 2. S. 34–43.

7. *Saushkin B. P., Shandrov B. V., Morgunov Ju. A.* Perspektivy razvitija i primeneniya fiziko-himicheskikh metodov i tehnologij v proizvodstve dvigatelej // *Izvestiya Moskovskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta MAMI.* 2012. № 2. S. 242–248.

8. *Jakovlev A. V., Milovzorova A. N.* Otsenka rezul'tatov v sisteme avtomatizirovannogo analiza sherohovatosti poverhnosti // *Metody i ustrojstva peredachi i obrabotki informatsii.* 2001. № 1. S. 202–203.

УДК 669.712.2; 661. 862. 32; 628.335

У. Ш. Мусина

### ЩЕЛОЧНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

*Дано теоретическое обоснование получения реагентов на основе алюминатов, ферритов и силикатов кальция для очистки промышленных сточных вод: вычислены энергии кристаллических решеток минералов, определена их удельная поверхность и пористость, проведен термодинамический анализ взаимодействия минералов с сульфат-ионами, представлены термодинамические расчеты и результаты синтеза дифференцированных минералогических фаз на основе кальция для очистки промышленных сточных вод.*

**Ключевые слова:** алюминаты, ферриты, силикаты, удельная поверхность, пористость, очистка воды.

U. Mussina

### ALKALINE REAGENTS FOR THE TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTE WATER

*The article gives a theoretical basis for preparation of reagents based on aluminates, ferrites and calcium silicates for industrial wastewater treatment: The energies of crystal lattices of minerals have been calculated, determined by their specific surface area and porosity. A thermodynamic analysis of interaction of minerals with sulfate ions has been conducted. The thermodynamic calculations and results of synthesis of differentiated mineralogical phases based on calcium for the treatment of industrial waste water are presented.*

**Keywords:** aluminates, ferrites, silicates, surface area, porosity, water treatment.

Наиболее часто применяемым щелочным реагентом для очистки сточных вод практически от всех примесей является известь, которая используется самостоятельно, либо в смеси с другими реагентами, например, кислыми — коагулянтами — солями алюминия и железа. Одним из недостатков применения последних является недостаточная степень очистки воды при температуре ниже 11°C (сульфат алюминия), повышенная цветность (соли железа), дефицит и их дороговизна.

В последнее время многие исследователи предлагают использовать различные кальцийсодержащие материалы, либо смеси оксидов кальция и алюминия, или сочетание смесей солей кальция и алюминия, кальция и железа. Наибольший эффект очистки наблюда-

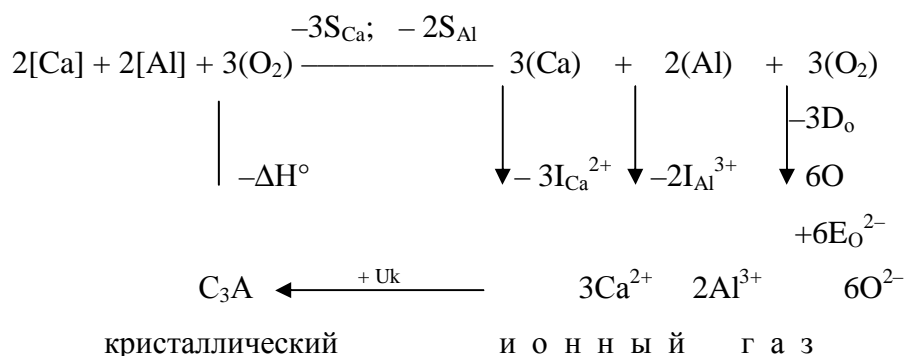
ется при использовании химически связанных соединений оксидов кальция и алюминия, кальция и железа, кальция и кремния.

Ряд изоморфных замещений образует Ca (в меньшей степени Al, Fe, Si), искаженная структура которого может быть такой сильной, что возможна частичная аморфизация минерала. Следовательно, такие соединения обладают высокой поверхностной активностью и могут быть использованы для очистки водных растворов. Это связано с тем, что кальций имеет непостоянную координацию, образуя соединения  $C_3A$ ,  $C_3S$ ,  $\gamma-C_2S$ ,  $CA$ ,  $\beta-C_2S$  и др., и упорядоченную структуру, образуя гидравлически инертные  $C_2AS$ ,  $CA_6$ ,  $\alpha-C_2S$ .

Для изучения процессов очистки воды были синтезированы минералы системы  $CaO - Al_2O_3$ ,  $CaO - Fe_2O_3$ ,  $CaO - SiO_2$ .

**Минералы системы  $CaO - Al_2O_3$ .** Получение минералов системы  $CaO - Al_2O_3$  высокой мономинеральности проводилось с использованием составляющих:  $\gamma-Al_2O_3$  и  $Ca(OH)_2$ , так как, согласно расчетам энергии Гиббса уравнений получения минералов этой системы, вероятность получения с их использованием была предпочтительной, что особенно важно при синтезе неустойчивого соединения  $3CaO \cdot Al_2O_3$  ( $C_3A$ ), которое при незначительных примесях разлагалось на  $C_{12}A_7$  и 60%  $CaO$ . Все минералы измельчались до 40 мкм. Об устойчивости алюминатов кальция можно судить по энергии их кристаллических решеток. Универсальное уравнение Капустинского использовалось для расчета энергии кристаллических решеток, а цикл Борна — Габера для расчета теплового эффекта разрушения кристаллических решеток.

Так, цикл Борна — Габера для минерала  $C_3A$  выглядит следующим образом:



$$U_k - \Delta H^\circ - 3S_{Ca} - 2S_{Al} - 3I_{Ca^{2+}} - 2I_{Al^{3+}} - 3D_{O_2} + 6E_{O_2^{2-}} = 0;$$

$U_{\text{крист.}}$  — энергия кристаллической решетки;

$\Delta H^\circ$  — теплота образования  $C_3A$  из элементов в стандартных условиях;

$S_{Ca}$ ;  $S_{Al}$  — теплота сублимации кальция и алюминия при температуре 0 К, 1,7 и 2,6 эв/г-ион (1эв=23,046 ккал) [ 1, с. 356 ];

$I_{Ca^{2+}}$ ;  $I_{Al^{3+}}$  — энергия ионизации 17,9 и 53,0 эв/г-ион [ 6, с. 356 ];

$D_{O_2}$  — теплота молекулярной диссоциации  $O_2$ , 118,32 ккал/моль [ 1, с. 140];

$E_{O_2^{2-}}$  — энергия, выделяющаяся при поглощении атомами кислорода электронов, освободившихся при ионизации, 47 ккал/г-ион [ 6, с. 356 ].

$U_{\text{крист.}} = 850 + 236046 (3 \cdot 1,7 + 2 \cdot 2,6 + 3 \cdot 17,9 + 2 \cdot 53,0) + 3 \cdot 118,32 - 6 \cdot 47 = 4840,78$  ккал/моль или 20267,37 кДж/моль.

Энергия кристаллической решетки и ее разрушения  $\Delta H^\circ_{298}$  составляющих:  $Ca^{2+}$  по справочным данным 3533,8 [ 3, с. 105 ]; 3432,68 [ 3, с. 147 ], (расчетные значения: по формуле Капустинского  $U_{\text{крист.}} = 3539,64$ ; по циклу Борна — Габера  $\Delta H^\circ_{298} = 2578,06$  кДж/моль).

Для  $Al^{3+}$ :  $\Delta H_{298}^{\circ} = 15358,65$  [ 1, с. 140 ] (расчетные  $U_{\text{крист}} = 15916,28$ ;  $\Delta H_{298}^{\circ} = 12553,256$  кДж/моль).

Значения кристаллохимических радиусов взяты по Гольдшмидту: Са — 1,06; Al — 0,57; О — 1,32 А.

Результаты расчета энергии кристаллических решеток и их разрушения для алюминатов кальция сведены в таблицу 1.

Таблица 1

**Энергии кристаллических решеток алюминатов кальция  $U_{\text{крист}}$  и их разрушения  $\Delta H_{298}^{\circ}$**

Ми-нералы	Теплота образования, $H_{298}^{\circ}$ , ккал/моль	Энергии кристаллических решеток, кДж/моль		Число О	Приведенные значения энергий, кДж/моль	
		по формуле Капустинского	по циклу Борна — Габера		$U_{\text{прив}}$	$\Delta H_{298}^{\circ}$
$C_3A$	850	26535,19	20267,37	6	4422,50	3577,9
$C_{12}A_7$	4630,5	153889,60	118868,24	33	4663,30	3602,1
СА	554,8	19455,92	15147,24	4	4863,98	3786,8
$CA_2$	954,2	35372,20	27702,17	7	5053,20	3957,5
$CA_6$	2546,5	99037,32	77569,55	19	5212,50	4082,6

Полученные результаты относятся к идеальным структурам кристаллов, а приведенные значения  $U_{\text{крист}}$  и  $H_{298}^{\circ}$  носят больше качественный, чем количественный характер.

Полученные результаты показали, что энергия решетки (химическая устойчивость) минералов увеличивается от высокоосновных к низкоосновным, что объясняется повышающейся упорядоченностью структуры минералов.

Высококальциевые минералы  $C_3A$ ,  $C_{12}A_7$  и СА обладают значительно деформированной решеткой, имеющей пустоты [ 2, с. 7–10 ], за счет чего эти минералы должны обладать высокой поверхностной и сорбционной активностью. В решетке  $C_3A$  имеются крупные полости радиусом 1,47 А, облегчающие осуществление гетеровалентных изоморфных замещений и размещение других крупных катионов. Например,  $C_{12}A_7$  по своей структуре является цеолитом.

С помощью методов Дерягина и электронной микроскопии мы исследовали пористость ( $\delta$ ) и удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) 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.

В таблице 2 сведены средние значения пористости и удельной поверхности алюминатов кальция, полученные методом Дерягина и электронно-микроскопическим методом.

Из таблицы 2 видно, что высокоосновные минералы имеют меньшую плотность, большую пористость и удельную поверхность. Пористую структуру образца определяли с помощью электронной микроскопии, используя некоторые стереометрические методы [5, с. 48–50], согласно которым суммарную площадь поверхностей раздела фаз в единице объема находили измерением длины их следов  $h$  или подсчетом точек  $m$  следов пересечений секущей с границами раздела фаз на единице длины секущей.

**Значения истинной  $\rho_{ист}$  и кажущейся  $\rho_{каж}$  плотностей, пористости  $\delta$  и удельной поверхности  $S_{уд}$  минералов**

Минерал	Плотность, г/см <sup>3</sup>		Пористость и удельная поверхность				
	$\rho_{ист}$	$\rho_{каж}$	Метод Дерягина		Электронная микроскопия		
			$\delta$ , %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Расчет $\delta$ , % методом	
						точек	хорд
C <sub>3</sub> A	4,3215	2,4628	55,76	0,3971	0,2723	43,18	41,38
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	4,5932	2,6126	55,57	0,3567	0,2795	42,42	43,04
CA	4,9496	2,8689	52,42	0,3698	0,2320	39,39	42,4
CA <sub>2</sub>	5,0498	2,7890	51,50	0,3380	0,2220	38,93	41,00
CA <sub>6</sub>	7,2150	3,4877	40,97	0,2210	0,1243	38,64	39,12

Связь этих параметров описывается формулой

$$S_{уд} = [4K_p \sum P / \pi] / \rho_k = [K_p \cdot 2m] / \rho_k$$

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

Расчет пористости и удельной поверхности образцов проводился методом точек и методом хорд (микрофотография с примером расчета, рис. 1).

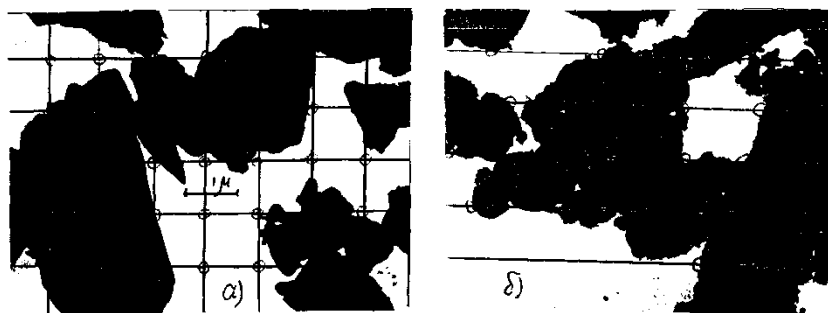


Рис. 1. Количественная обработка микроскопических данных:  
а) методом точек; б) методом хорд

При расчете удельной поверхности минерала C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> определены: число пересечений 39;  $\rho_k = 2,612$  г/см<sup>3</sup>; длина  $108 \cdot 7 = 680400$  А (1 мм = 900 А).  $P = 39 / 0,680400 \cdot 10^{-4} = 57,319223 \cdot 10^4$  м.

$$S_{уд} = [4 \cdot 57,319223 \cdot 10^4 / 3,14] / 2,612 \cdot 10^6 = 0,2793 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Среднее значение  $S_{уд}$  при расчете пяти фотографий составило 0,2795 м<sup>2</sup>/г.

**Минералы системы CaO — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Аналогично алюминатам кальция активными являются высокоосновные ферриты кальция.

Для получения новых реагентов заданного состава на основе ферритов кальция был проведен синтез минералов системы CaO — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В системе CaO — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> известны четыре соединения: CaO · 2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14,94% CaO; 85,06% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30% CaO, 70% — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); 2CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (41,26% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 58,74% CaO); 3CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (51,3% CaO, 48,7% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Относительно существования C<sub>3</sub>F данные противоречивы.

Взаимодействие CaO с Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> начинается при относительно низких температурах 250–425°C. С повышением температуры мономинеральность и скорость образования минералов повышается [3, с. 147–151]. Так же, как и в алуминатах кальция, покрывающим компонентом в системе является CaO, однако велика и скорость встречной диффузии Fe<sup>2+</sup> и O<sup>2-</sup>. Из-за интенсивной термической диссоциации Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и потери кислорода решетка кристаллов непрерывно деформируется, обогащается вакансиями, и это существенно облегчает течение топохимической реакции синтеза ферритов кальция.

Образование ферритов кальция протекает в последовательности от низкоосновных к высокоосновным. Смесь CaO с Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> состава 1 : 1 при температуре 900°C в течение 1 часа завершается на 75–80%. Остаточное же количество CaO в спеке связывается значительно медленнее. Состав ферритов кальция является часто нестехиометрическим вследствие термической диссоциации Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при высоких температурах. Потеря кислорода оксидом железа уменьшается, если Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> связан в соединении. При термической диссоциации Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре более 1340°C минералов CF и C<sub>2</sub>F образуются FeO — вюстит, железистый вюстит — FeO · Fe, кальциовюстит — CaO · FeO. Из всех минералов системы CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> неустойчивым является C<sub>3</sub>F.

Для оценки вероятности протекания реакций образования ферритов кальция была рассмотрена зависимость  $\Delta G^0_T$  реакций от состава исходных смесей. Анализировались значения  $\Delta G^0_T$  при стехиометрическом соотношении CaO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В качестве исходных материалов взяты Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>.

Исходные данные для расчета и анализа реакции образования моноферрита кальция CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CF), являющегося одним из минералов в предлагаемых нами реагентах, приведены в таблице 3.

Таблица 3

### Термодинамические характеристики соединений

Соединение	$\Delta H^0_f$ , 298 кДж/моль	$\Delta G^0_{mf}$ , 298 кДж/моль	$C_p = a + bT + cT^2$		
			<i>a</i>	<i>b</i> ·10 <sup>3</sup>	<i>c</i> ·10 <sup>5</sup>
CaO	–635,85	–604,45	48,85	4,52	–6,53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> гематит	–822,5	–741,3	98,4	77,86	–14,86
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	—	132,7	19,93	—

Составляющими для синтеза моноферрита кальция являются соединения CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>гематит и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Определим  $\Delta G^0_T = f(T)$  для реакции CaO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гематит → CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$$\Delta H^0_{298} = \Delta H^0_{298(CF)} - \Delta H^0_{298(CaO)} - \Delta H^0_{298(Fe_2O_3)} = -1531,65 - (-635,85) - (-822,5) = -73,3 \text{ кДж/моль} = -73300 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta G^0_T = G^0_T = \Delta G^0_{T 298(CF)} - \Delta G^0_{T 298(CaO)} - \Delta G^0_{T 298(Fe_2O_3)} = -1424,1 - (-604,45) - (-741,3) = -78,35 \text{ кДж/моль} = -78350 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta a = \Delta a_{CF} - \Delta a_{CaO} - \Delta a_{Fe_2O_3} = 165 - 48,85 - 98,4 = 17,75;$$

$$\Delta b = (20,05 - 4,52 - 77,86)10^{-3} = -62,33 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c = [-12,58 - (-6,53 - 14,86)]10^5 = 8,59 \cdot 10^5.$$

Определим константу интегрирования  $\Delta H_0$ :

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_{298} - \Delta\alpha 298 - \frac{\Delta b}{2} 298^2 + \Delta c 298^{-1} = -73300 - 17,75 \cdot 298 - 62,33 / 2 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2 + 8,59 \cdot 10^5 \cdot 298^{-1} = -72939,4 \text{ Дж/моль} = -72,9394 \text{ кДж/моль}.$$

Сводные данные расчетов приведены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4

**Термодинамические характеристики реакции синтеза монокальцевого феррита**

Схема реакции	$\Delta H^0_{298}$ , Дж/моль	$\Delta G^0_{298}$ , Дж/моль	$C_p = \Delta\alpha + \Delta bT + \Delta cT^2$			$G^0_m = \Delta H_0 + \alpha T \ln T + Bt^2 + \Delta Ct^{-1} + IT$				
			$\Delta\alpha$	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^{-5}$	$\Delta H_0$ , Дж/моль	$\alpha$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	$I$
$\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ гематит} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	-73300	-78350	17,75	-62,33	8,59	-72939,4	-17,75	31,16	8,59	78,5
$\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	-895800	-819700	-16,55	-4,4	-6,27	-892800	16,55	2,2	-6,27	153,8

Таблица 5

**Значения энергии Гиббса реакций синтеза моноферрита кальция**

Схема реакции	$\Delta G^0_{T298}$ , кДж/моль					
	298	600	800	1000	1100	1200
$\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ гематит} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	-75,47	-51,77	-36,1	-20,36	-12,15	-4,7
$\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	-819,8	-736,7	-680,22	-622,9	-593,8	-564,5

Находим константу  $I$  из уравнения  $\Delta G^0_T = f(T)$  при 298 К:

$$\Delta G^0_T = \Delta H_0 + \Delta\alpha T \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{2} T^{-1} + IT - 78350 = -72939,4 - 17,75 \cdot 298 \cdot \ln 298 + 62,33 / 2 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2 - 8,59 / 210^5 \cdot 298^{-1} + I \cdot 298. \text{ Отсюда } I = 78,5.$$

$$\Delta G^0_T = -72939,4 - 17,75T \ln T + 31,165 \cdot 10^{-3} T^2 + 4,295 \cdot 10^{-5} T^{-1} + 78,5T.$$

Определяем  $\Delta G^0_T$  при температурах: 298, 600, 800, 1000, 1100 и 1200 К, кДж/моль:  $\Delta G^0_{298} = -75,47$ ;  $\Delta G^0_{600} = -51,77$ ;  $\Delta G^0_{800} = -36,1$ ;  $\Delta G^0_{1000} = -20,36$ ;  $\Delta G^0_{1100} = -12,15$ ;  $\Delta G^0_{1200} = -4,7$ .

Подобным образом рассчитываем значения  $\Delta G^0_T$  и для других реакций.

На основании полученных данных следует: моноферрит кальция может быть получен при взаимодействии  $\text{CaO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Более низкое значение  $\Delta G^0_T$  отмечается при использовании гематита.

Для всех остальных реакций составлены уравнения изменения изобарного потенциала от температуры. По этим уравнениям рассчитаны изменения изобарного потенциала в температурном интервале 500–1200°C.

Полученные результаты представлены на рисунке 2.

Как видно из рисунка 2, при использовании CaO для синтеза моноферрита кальция при температуре 900°C наблюдается небольшой перелом линий (6),  $\Delta G^0_T$  мало изменяется. Образование CF протекает уже при температуре 500°C.

При повышении температуры термообработки образование CF протекает интенсивнее. При использовании CaCO<sub>3</sub> процесс образования феррита кальция также интенсифицируется, так как CaCO<sub>3</sub> диссоциирует с образованием активных молекул CaO. Процесс ферритообразования протекает интенсивнее при использовании Ca(OH)<sub>2</sub> (5). Аналогично протекают реакции образования двухкальциевого феррита (4, 2, 3).

Таким образом, для достижения высокой мономинеральности ферритов кальция синтез необходимо проводить при температуре 1000–1100°C, но не выше 1300°C.

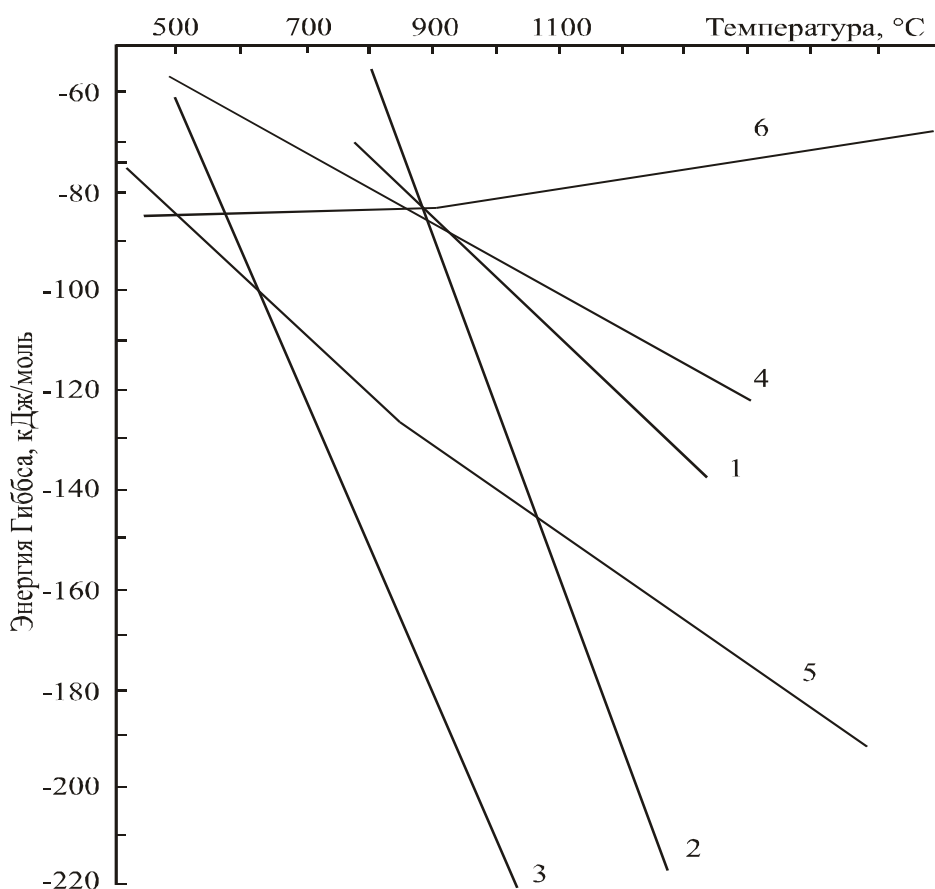


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса от температуры синтеза ферритов кальция

Минералы системы CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> синтезировались в муфельной печи при температурах 1000, 1100°C. Высокая мономинеральность достигалась при стехиометрически необходимом соотношении CaO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и повышенном времени выдержки 2–3 часа. Сложность вызвал минерал C<sub>3</sub>F — неустойчивое соединение. В результате синтеза из Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaCO<sub>3</sub> получен спек, содержащий смесь CaO и 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может быть получен дегидратацией соединения, аналогичного гидрогранату кальция — C<sub>3</sub>AS<sub>n</sub>H<sub>(6-2n)</sub> — C<sub>3</sub>FS<sub>n</sub>H<sub>(6-2n)</sub> при умеренных температурах. Синтез чистых ферритов кальция мономинеральности 98–99,8% проводился по методике, представленной в таблице 6.

## Методика получения моноферритов кальция

Ферриты кальция	$T, ^\circ\text{C}$	Выдержка, ч	Примечание
$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	1000	Промежуточное перетирание — 3	Игольчатые кристаллы черного цвета
$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	1100	Промежуточное перетирание — 3	Красный спек
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	1100	Промежуточное перетирание — 3	Красно-коричневый спек
$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	1100	Промежуточное перетирание — 3	Спек темно-рубинового цвета. Резко охладить

Мономинеральность и фазово-минералогический состав полученных минералов исследовались рентгенографически, ИКС и электронно-микроскопическими методами.

Весь полученный ряд минералов далее тщательно перетирался, просеивался и исследовался в качестве реагента для очистки модельных вод от ряда примесей: сульфатов, фтора, хлоридов.

Исследования показали, что более эффективным является применение свежеприготовленной 3%-ной суспензии данных реагентов.

**Минералы системы  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ .** В системе  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  известны четыре соединения:  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Однако фазовый состав системы сильно усложняется полиморфизмом всех названных минералов:  $\text{CS}$  образует волластонит ( $\beta\text{-CS}$ ) и псевдоволластонит ( $\alpha\text{-CS}$ ),  $\text{C}_3\text{S}_2$ -высокотемпературный ранкинит и низкотемпературный килхоанит,  $\text{C}_2\text{S}$ - $\gamma$ -,  $\alpha'$ -,  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации,  $\text{C}_3\text{O}$ - $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации.

Эти соединения встречаются во многих силикатных материалах — портландцементном клинкере, огнеупорах, шлаках черной металлургии и т. д., в виде минералов ранкинита  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , бредигита  $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , ларнита  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , псевдоволластонита  $\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , волластонита  $\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , различных модификаций двух- и трехкальциевого силиката.

Последовательность реакций образования силикатов кальция исследовали Будников, Яндер, Мамыкин, Нагаи, Мчедлов-Петросян и др. Все исследователи признают  $\text{CaO}$  покрывающим компонентом реакции, интенсивно диффундирующим в решетку  $\text{SiO}_2$ . Скорость диффузии  $\text{Si}^{4+}$  в  $\text{CaO}$  на несколько порядков меньше. Поэтому реакции силикатообразования начинаются на поверхности контакта зерен  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$  и постепенно распространяются в глубь зерен кремнекислоты. Первичным продуктом реакции, по мнению преобладающего большинства исследователей, является ортосиликат кальция  $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$ , характеризующийся островным строением. В последующем в качестве промежуточных продуктов реакции возникают ранкинит  $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$  и волластонит  $\text{Ca}[\text{SiO}_3]$ , характеризующиеся соответственно анионными группами  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  и цепями  $[\text{SiO}_3]^{2-}$ . Предельно насыщенным минералом, образующимся в последнюю очередь, является вновь островной  $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4] \cdot \text{CaO}$ . Причина столь сложного превращения — «полимер ( $\text{SiO}_2$ ) → островной ортосиликат → полимерный метасиликат → островной трехкальциевый силикат» — пока еще не выяснена.

В начальный момент реакции при избытке ионов  $\text{Ca}^{2+}$  происходит разрыв всех связей  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  в поверхностном слое кремнезема и образование изолированных групп  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , связываемых друг с другом посредством внедрившихся ионов кальция. Структура этого слоя вначале не упорядочена, аморфна, а затем приобретает все более отчетливый кристаллический характер. Состав образующихся силикатов, скорость реакции и степень ее



завершенности зависят от соотношения реагирующих компонентов, от их природы и дисперсности, от вида примесей и т. п. На контактной поверхности между CaO и SiO<sub>2</sub> быстро образуется, как полагают Яндер и Хофман, тонкий слой C<sub>2</sub>S. Далее, при небольшом избытке CaO, на поверхности раздела CaO–C<sub>2</sub>S образуется также тонкий слой C<sub>3</sub>S, а на поверхности раздела C<sub>3</sub>S — SiO<sub>2</sub> образуется C<sub>3</sub>S<sub>2</sub> и CS.

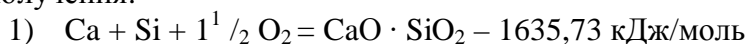
Образование C<sub>3</sub>S наблюдается при температурах ниже 1300°C. Как только все количество CaO внедрится в слой продуктов реакции, его средняя основность постепенно понижается за счет разложения C<sub>3</sub>S и C<sub>2</sub>S и диффузии свободной CaO в направлении свободного SiO<sub>2</sub>. При отношении CaO : SiO<sub>2</sub> = 3 : 1, когда постоянно имеется избыток CaO, она диффундирует достаточно быстро и на поверхности раздела C<sub>2</sub>S–SiO<sub>2</sub> образуются лишь небольшие количества низкоосновных C<sub>3</sub>S<sub>2</sub> или CS. В зерне SiO<sub>2</sub> сразу в преобладающем количестве синтезируется C<sub>2</sub>S.

Начало образования C<sub>2</sub>S в смеси CaO : SiO<sub>2</sub> = 1 : 1 исследователи П. П. Будников, Д. П. Бобровник, С. Нагаи и некоторые другие относят к 500–600°C. Ускорение реакции при 600°C авторы связывают с превращением β → α-кварца. При 1000°C в продуктах реакции преобладали CS и C<sub>3</sub>S<sub>2</sub> и лишь в незначительном количестве присутствовал C<sub>2</sub>S, а при – 1200°C — лишь один CS. Авторы указывают на постоянное наличие в составе продуктов реакции промежуточного соединения C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, которая в низкоосновных смесях при температуре – 1200°C переходит в CS, а в высокоосновных смесях при – 1400°C — в C<sub>3</sub>S.

**Расчет теплоты образования силикатов кальция.** При образовании силикатов и оксидов обычно выделяется теплота. Одно и то же сложное соединение может быть получено либо путем соединения соответствующих оксидов, либо обменной реакцией. При этом тепловой эффект реакции будет различен.

Если соединение образуется из элементов, то к тепловому эффекту его образования из оксидов прибавляют тепловые эффекты образования самих оксидов. В случае обменной реакции тепловой эффект равен алгебраической сумме теплот образования соединений, участвующих в реакции. Но тепловой эффект такой реакции не может быть назван теплотой образования исходного соединения, так как в него суммарно входят тепловые эффекты разложения и образования других продуктов реакции.

Так, например, теплота образования CaO · SiO<sub>2</sub> различна в зависимости от способа его получения:



$$H_1 = -1635,73 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H_2 = -1635,73 - (-635,1 - 859,3) = -141,33 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H_3 = (-1635,73 - 296,9) - (-1424 - 859,3) = 350,67 \text{ кДж/моль}.$$

**Синтез силикатов кальция.** Синтез силикатов кальция высокой мономинеральности проводился с использованием j-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (хч) и SiO<sub>2</sub> (хч), по методике, приведенной в таблице 7.

Сырьевые шихты подвергали измельчению в течение 5 часов до размера частиц 60 мкм и менее. Синтез минералов проводился в алундовых стаканах, зачехленных графитовыми цилиндрами в печи Таммана, большие партии — в высокочастотной печи. Продолжительность выдержки температуры при обжиге обуславливалась полнотой прохождения реакции и оценивалась по содержанию свободной CaO в продуктах термообработки. Количество свободной CaO определялось по этилово-глицератному методу. При значительном содержании после обжига свободной CaO образцы вновь измельчали до размера зерен

менее 60 мк и вновь обжигали. Эти операции повторяли до тех пор, пока содержание СаО в продуктах обжига не превышало 1–2%. Характеристики минералов представлены в виде таблицы 8.

Таблица 7

**Методика синтеза силикатов кальция**

Алюминат кальция	T, К	Метод синтеза	Выдержка, ч	Примечание
3СаО SiO <sub>2</sub>	1623	спекание	3	Медленное охлаждение вместе с печью. Промежуточное перетирание спеков
2СаО SiO <sub>2</sub>	1423	спекание	1	
3СаО 2SiO <sub>2</sub>	1273	спекание	1	
СаО SiO <sub>2</sub>	1473	спекание	1	

Таблица 8

**Характеристика синтезированных минералов**

Силикаты кальция	СаО, %	SiO <sub>2</sub> , %	Крист. опт., %	Рентген	Примечание
C <sub>3</sub> S	73,69	26,31	98	C <sub>3</sub> S	Белый хрупкий спек, саморассыпающийся
C <sub>2</sub> S	65,11	34,89	99	C <sub>2</sub> S	Белый хрупкий спек
C <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	58,34	41,66	99	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Белый хрупкий спек
CS	48,27	51,73	99	CS	Белый хрупкий спек

Результаты расчетов энергии кристаллических решеток минералов представлены в таблице 9.

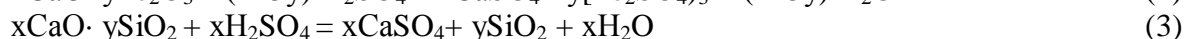
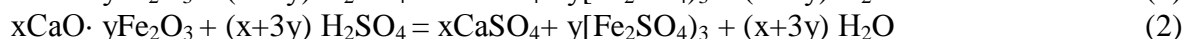
Из таблицы 9 видно, что значения энергии решетки, вычисленные по формулам Капустинского, близки к энергиям решеток, найденным экспериментальным путем.

Таблица 9

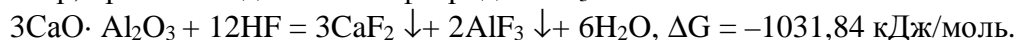
**Энергия кристаллических решеток соединений (U),  
вычисленная по формуле Капустинского**

Элемент	Z	r, нм	Соединение	Σn	U <sub>эсп</sub> , кДж/моль	U <sub>к по (1.9)</sub> , кДж/моль	Степень ионности связи, %
Ca	2+	0,104	СаО	2	-3522,93	-3432,68	79
Si	4+	0,039	SiO <sub>2</sub>	3	-12957,85	-13233,20	51
Al	3+	0,057	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	-15137,71	-15353,65	63
O	2-	0,136		—	—	—	—

**Вероятность удаления ряда примесей из растворов** была выявлена в результате термодинамических расчетов реакций образования труднорастворимых соединений. Так, термодинамический анализ реакций взаимодействия минералов системы СаО–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, СаО–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, СаО–SiO<sub>2</sub> с сульфат-ионами показал возможность самопроизвольного протекания всех промежуточных реакций (1)–(3) при нормальных условиях:



Условность реакций объясняется тем, что при определенных условиях (например, длительности отстаивания при взаимодействии алюминатов кальция с сульфат-ионами) образуется сложное соединение эттрингит (или соль Кандло  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot(37-39)\text{H}_2\text{O}$ ), а реакция (1) является промежуточной. Высокая степень очистки сточных вод при использовании всех высокоосновных минералов любой из кальциевых систем объясняется образованием труднорастворимых соединений, связываемых в сложные кристаллогидраты. По аналогии проведены расчеты взаимодействия минералов с ионами фтора и фосфатами с образованием труднорастворимых соединений, удаляемых в виде осадков. Например, при взаимодействии с фторидами  $\text{C}_3\text{A}$ :



При взаимодействии  $\text{C}_3\text{S}$ :



двухкальциевого силиката  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\Delta G = -339,37 \text{ кДж/моль;}$

моносиликата кальция  $\text{CS}$ ,  $\Delta G = -142,15 \text{ кДж/моль;}$

аналогично рассчитаны реакции с ферритами кальция. Во всех случаях сохраняется закономерность термодинамической вероятности связывания примесей в труднорастворимые соединения предпочтительно с высокоосновными минералами.

### Выводы

Для оптимизации состава щелочных реагентов изучены минералы систем  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ , выполнены расчеты энергии кристаллических решеток минералов систем, что позволило теоретически построить ряд активности минералов этих систем — повышающихся от высокоосновных к малоосновным, от алюминатов к ферритам и затем — к силикатам кальция. Термодинамический анализ взаимодействия минералов с сульфат- и фтор-ионами показал высокую вероятность образования труднорастворимых соединений, способствующих более тонкой очистке водных растворов от этих примесей. Отработана методика синтеза мономинералов: все минералы термодинамически возможно получить при температурах 1000–1500 °С с высокой степенью мономинеральности.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабушкин В. Н., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. М., 1972. 351 с.
2. Бойкова А. И. Кристаллохимия твердых растворов минералов цементного клинкера. М., 1990. С. 7–10.
3. Бутт Ю. М. Портландцементный клинкер. М., 1967. С. 147–151.
4. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А. Ш. Пономаревой. Л.: Химия. 1983. 280 с.
5. Колосенцев С. Д., Плаченов Т. Г. Порометрия. Л.: Химия. 1988. 175 с.
6. Либан М. Физико-химия кремнезема. М., 1986. 356 с.

### REFERENCES

1. Babushkin V. N., Matveev G. M., Mchedlov-Petrosjan O. P. Termodinamika silikatov. M., 1972, 351 s.
2. Bojkova A. I. Kristallohimija tverdyh rastvorov mineralov tsementnogo klinkera. M., 1990. S. 7–10.
3. Butt Ju. M. Portlandtsementnyj klinker. M., 1967. S. 147–151.
4. Kratkij spravochnik fiziko-himicheskikh velichin / Pod red. A. A. Ravdelja, A. Sh. Ponomarevoj. L.: Himija, 1983. 280 s.
5. Kolosentsev S. D., Plachenov T. G. Porometrija. L.: Himija, 1988. 175 s.
6. Libau M. Fiziko-himija kremnezema. M., 1986. 356 s.