

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

З.Ч. Кадирова¹, Д.С. Рахмонова², Ш. Элова², З. Рузиева²

¹Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент, zuhra_kadirova@yahoo.com,

²Национальный Университет Узбекистана, г. Ташкент

Наиболее рациональные способы очистки воды в мировой практике основаны на сорбционных методах очистки, которые связаны с применением различных сорбентов, получаемых в результате утилизации отходов производств. Нами получены минеральные сорбенты на основе композиционных материалов из неорганических прекурсоров. Известно, что сочетание неорганических сорбентов в системе CaO-Al₂O₃(Fe₂O₃)-SiO₂ [Okada, 2007], таких как (фосфогипс + каолин) [Cesur, 2007] и (отработанный нефтехимический катализатор + металлургический шлак) [Dimitrova, 1996] позволяет создать материалы, способные эффективно сорбировать как неорганические ионы из растворов, так и органические поллютанты. Путем варьирования состава материала и условий термической активации (T = 500–1000 °C) нами были получены материалы, обладающие хорошими сорбционными свойствами по отношению к различным ионам тяжелых металлов из водных растворов. Материалы, которые показали хорошую сорбционную активность по отношению к ионам никеля, меди и других ионов тяжелых металлов, аммония и фосфатов были изучены с помощью рентгенофазового анализа.

Рентгенофазовый анализ исходных материалов и синтезированных новых материалов для сорбции проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6100 с монохроматическим излучением, CuKα, диапазон сканирования 2θ равен 3–80°, скорость сканирования 4 °C/мин, элементный анализ проводили с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Shimadzu EDX-700. Дифрактограммы анализировали с помощью PDF базы данных и пакета программ JADE. Данные элементного анализа приведены в таблице 1.

Дифрактограммы исходных материалов приведены на Рис. 1. Основной кристаллической фазой исходного Ангреноского каолина является каолинит и кварц, а Алмалыкского фосфогипса – CaSO₄·2H₂O и CaSO₄. Дифрактограмма сталелитейного шлака характеризуется рядом кристаллических фаз – браунмиллерит (Ca₂FeAlO₅, PDF# 98-000-0129), гибсит (Al₂Ca₃(SiO₄)₂·16(OH)_{3,36}, PDF# 98-000-0245), ларнит (Ca₂SiO₄, PDF# 98-000-0275) и вюстит (FeO, PDF# 98-000-0464). В случае же отработанного катализатора основными фазами являются γ-Al₂O₃ (PDF# 29-0063), γ-AlOOH (PDF# 21-1307) и галит – NaCl (PDF# 05-0628). Каолинит, обожженный при 600 °C имеет в своем

Таблица 1. Химический состав и свойства исходных материалов

Содержание	Ангреноский каолин	Алмалыкский фосфогипс	Сталелитейный шлак	Отработанный катализатор
SiO ₂	55.63	1.89	23.40	0.11
Al ₂ O ₃	29.59	0.08	8.46	70.90
Fe ₂ O ₃	0.93	-	31.66	-
TiO ₂	0.44	-	0.95	-
CaO	0.10	36.48	22.14	0.15
MgO	0.10	-	6.47	-
Na ₂ O	1.38	-	3.26	1.33
P ₂ O ₅	-	0.44	-	-
SO ₃	-	49.89	-	-
MnO	-	-	3.66	-
Cl	-	-	-	2.08
L.o.I.	11.83	11.22	-	25.43
Плотность (г/см ³)	2.63	2.34	3.72	2.67
Средний размер частиц (μm)	22.53	58.30	38.12	27.52
Удельная поверхность area (м ² /г)	14.72 7.35 (900 °C)	14.00 1.52 (900 °C)	2.10 0.80 (900 °C)	153.45 56.56 (900 °C)

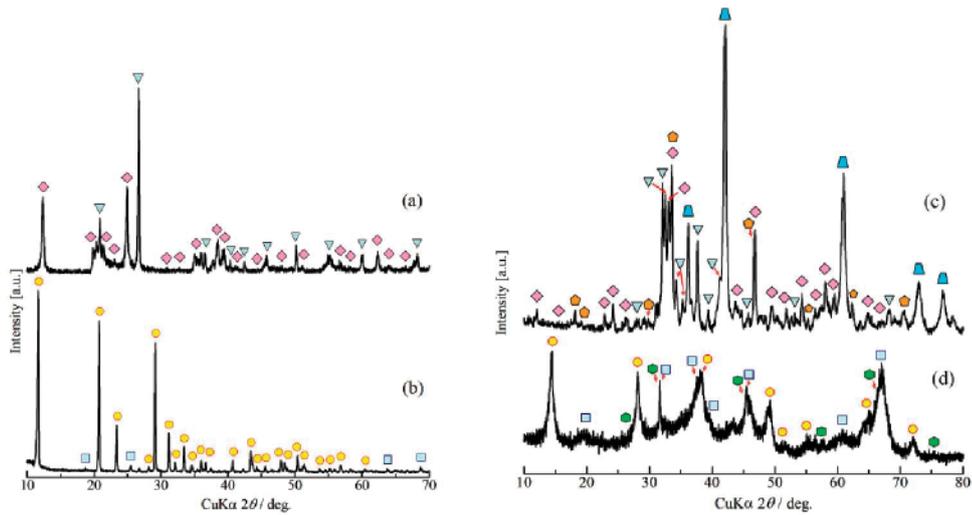


Рис. 1. Дифрактограммы Ангренского каолина (а), Алмалыкского фосфогипса (○ – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ◇ – каолинит; □ – CaSO_4 ; ▽ – кварц); сталелитейного шлака (с) и отработанного алюминийоксидного катализатора (d) (трапеция – вюстит; пятиугольник – гибсит; ромб – браунмиллит; треугольник – ларнит; квадрат – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; круг – бемит; шестиугольник – галит)

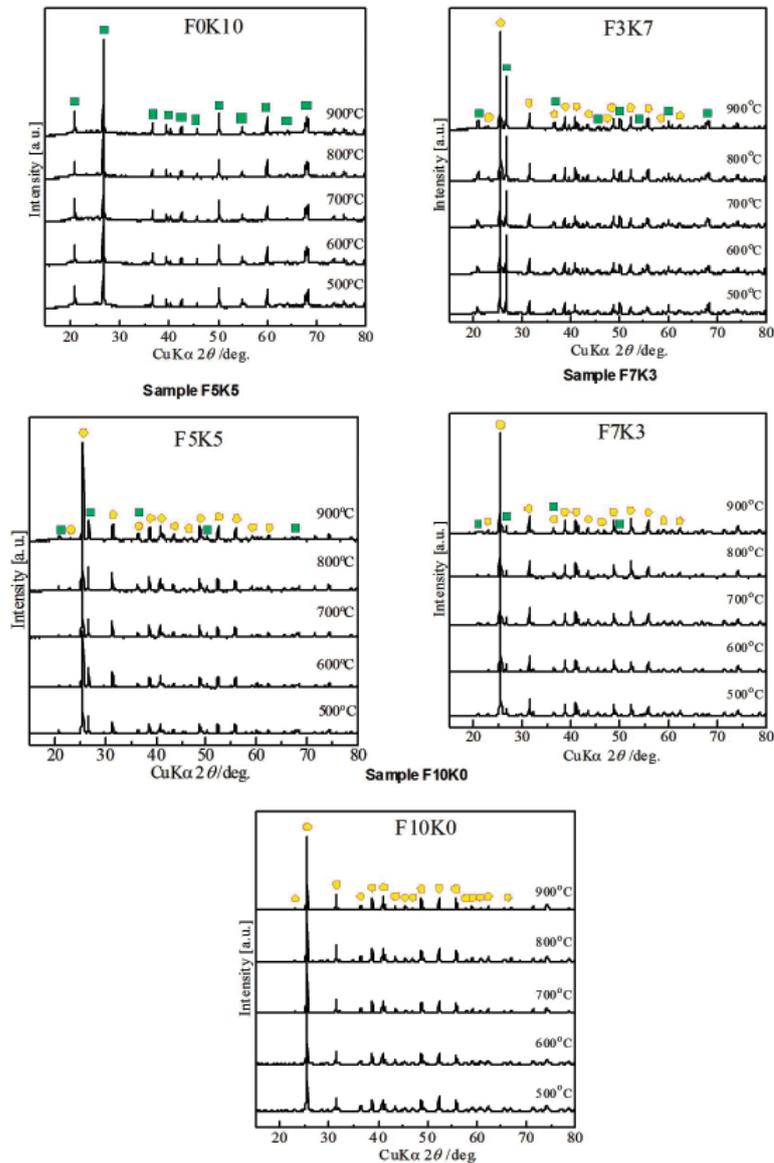


Рис. 2. Дифрактограммы образцов фосфогипса (F), Ангренского каолина (K) и композиций материалов на их основе. (○ – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ▽ – кварц)

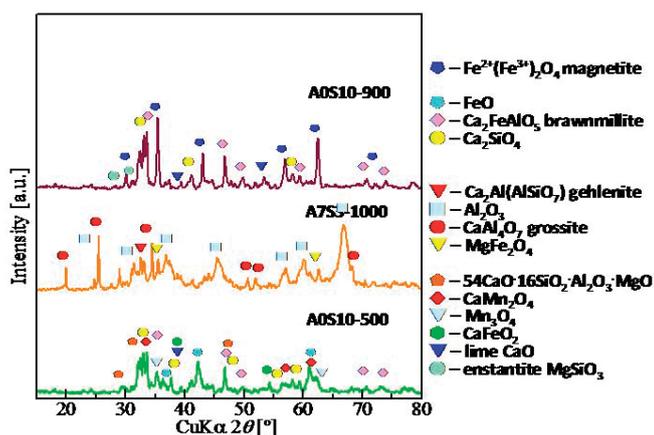


Рис. 3 Дифрактограммы сталелитейного шлака (S) и материалов на основе его композиции с отработанным катализатором (A)

составе только кристаллическую фазу кварца, в то время как добавление фосфогипса дополнительно приводит к образованию CaSiO_3 , and CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_2$ (хартруит) (рис. 2).

Кристаллические фазы, образующиеся в процессе обжига шлака и смеси шлака и катализатора, приведены на рис. 3. Для образца шлака, обожженного при 500 °C, в составе находятся кристаллические фазы FeO , $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, $54\text{CaO}\cdot 16\text{SiO}_2\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{MgO}$ (PDF# 00-011-0593), Ca_2SiO_4 (PDF# 33-302), CaMn_2O_4 (PDF# 00-019-00236), Mn_3O_4 (PDF# 00-013-0162), CaFeO_2 (PDF# 00-021-0917) и CaO (PDF# 98-000-0284). Дальнейшее нагревание до 900 °C приводит к образованию следующих фаз - Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$,

$54\text{CaO}\cdot 16\text{SiO}_2\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{MgO}$, CaO , MgSiO_3 (PDF# 98-000-0206) and $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ (PDF# 19-0629). При этом для смеси шлака и катализатора, обожженной при 1000 °C, наблюдается образование таких новых фаз, как CaAl_4O_7 (PDF# 04-007-7465), Al_2O_3 (PDF# 98-000-0059), $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ (PDF# 99-000-2246) и MgFe_2O_4 (PDF# 04-010-6157).

Таким образом, в результате утилизации отходов производств минеральных удобрений, сталелитейной и нефтегазовой промышленности получены материалы, обладающие сорбционными свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов, аммония и фосфатов. Проведенный рентгенофазовый анализ полученных материалов показал, что в процессе обжига исходных материалов и их смесей при разных температурах образуются материалы, в составе которых появляются новые фазы, ответственные за улучшенные сорбционные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Cesur, N. Balkaya, Zinc removal from aqueous solution using an industrial by-product phosphogypsum // Chem. Eng. J. 2007. 131, P. 203–208.
2. S.V. Dimitrova, Metal sorption on blast-furnace slag // Water Res. 1996, 30, P. 228–232.
3. K.Okada, Y.Kameshima, A.Nakajima, Eco-design of $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)\text{-SiO}_2$ System, Proceeding of International Symposium on EcoTopia Science 2007, 745–749.