

Углеродсодержащие минералы Кыргызстана и их использование в промышленности

Виноградов Виктор Владимирович, канд. хим. наук, с.н.с.
Институт химии и фитотехнологии НАН КР (Кыргызстан, Бишкек)

Тузова Ольга Леонидовна, канд. физ.-мат. наук, с.н.с.

Близнюк Светлана Петровна, с.н.с.

Институт фундаментальных наук при КНУ им. Ж. Баласагына (Кыргызстан, Бишкек)

Виноградов Николай Викторович, аспирант

Национальный исследовательский томский политехнический университет (Томск)

Аннотация. *Предлагается использовать углеродсодержащие минералы в промышленном производстве (огнеупоры, химстойкие материалы, сорбенты, фильтры и т.д.) и в качестве основы для катализаторов.*

Ключевые слова: *углеродсодержащие минералы, промышленное использование, фазовые переходы, катализ.*

По структуре лидиты Кыргызстана представляют собой α -кварц, содержащий диспергированный углерод (0,7-1,2%). Особые физико-химические и термические свойства объясняют низкий коэффициент термического расширения углеродсодержащего минерала ($6,5-7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) в широком интервале температур - от 25°C до 1650°C . Обычный α -кварц претерпевает фазовые переходы при температурах до 1200°C в кристобалит и тридимит, что приводит к сильному объемному расширению и растрескиванию. Возможен также прямой переход, минуя тридимит, в кристобалит при $1200-1650^\circ\text{C}$ (рис. 1).

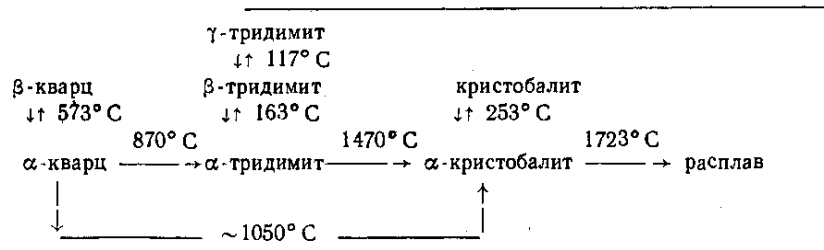


Рис. 1. Схема фазовых превращений кварца.

При длительном прогреве лидита при 1000°C в его структуре определяется только α -кварца, при 1650°C расширение не происходит, но определяется кристобалит до 10%, тридимит до 3%, α -кварца более 60%, силикаты до 1% и аморфная фаза. Именно исследование теплоемкости лидита позволило сделать вывод о наличии в нем аморфной фазы, которая существенно влияет на свойства этого минерала и объясняет наряду с наличием углерода аномально низкие коэффициенты термического расширения и практически полное отсутствие фазовых переходов.

Углерод играет большую роль даже при его содержании менее двух процентов. Именно его наличие оказывает влияние на ход фазовых переходов и способствует аморфизации. Зародыши кристаллизации вновь образующихся фаз, термодинамически устойчивых при высоких температурах, теряют способность к росту до крупных кристаллических структур. При температурах порядка 1500°C оксид кремния вступает в реакцию с углеродом, частично компенсируя увеличение объема и уменьшая расширение кристаллической решетки.

Кислотные компоненты сера и ванадий, которые были определены в лидите, являются депрессорами фазовых переходов α -кварца в кристобалит и тридимит. При этом содержание серы и ванадия не превышает 5% от содержания углерода. При температурах до 1200°C тормозящее действие на фазовые переходы в основном оказывает сера в виде сульфата и сульфита, связывая катализаторы фазовых переходов кальция и калия. Ванадий (в виде оксида) проявляет свои свойства при более высоких температурах.

Доказана возможность использования лидита в качестве природного безотжигового огнеупора, по свойствам не уступающего динасу. Огнеупорные свойства лидитов обеспечены структурными и физико-химическими особенностями, обусловленными малым коэффициентом термического расширения ($6,5 - 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) в температурном интервале от 20 до 1650°C .

Область применения данного минерала определяется его структурой и химическим составом. Без предварительной прокалки в течение нескольких суток при температурах до $1200-1400^\circ\text{C}$ (как это необходимо при изготовлении динасы) лидиты можно использовать напрямую в черной металлургии (непосредственная распиловка глыб на кирпич и плитку с огнеупорными и жаропрочными свойствами). Добавка лидитовой пыли и крошки при производстве резиново-технических изделий спецназначения позволяет повышать их стойкость к истиранию, а добавка их в лаки и краски позволяет делать их антипригарными и стойкими к огню. Лидитовые фильтры многоцелевого назначения можно широко использовать для очистки сточных вод в промышленности и коммунальном хозяйстве (водоподготовка, обеззараживание и т.д.). Такие фильтры способны поглощать ионы вредных металлов без использования коагулянтов. Это связано с тем, что поверхностный частично окисленный углерод имеет высокие сорбционные свойства. Минерал можно широко использовать для футеровки

реакторов и поверхностей, работающих в агрессивных средах благодаря его высокой химической стойкости к кислотам и щелочам [1].

Авторами проведены исследования по созданию катализаторов на основе лидита, использование которых значительно удешевляет процесс изготовления, что особенно важно при применении в качестве каталитических элементов драгоценных металлов. Создание катализаторов на основе данного минерала имеет преимущества перед созданием катализаторов на обычном альфа-кварце. Это связано с отсутствием теплового расширения за счет фазовых переходов (до 16 об.% в альфа-кварце) и, следовательно, не происходит механическое разрушение катализатора. Наличие углерода позволяет формировать каталитический слой на поверхности углерод-содержащего минерала методом обменных окислительно-восстановительных реакций. Сама масса минерала при этом становится хорошим теплоотводом от каталитических центров.

Наглядным примером является создание серебряного катализатора на лидитовом носителе. Нитрат серебра при разложении превращается в металлическое серебро. Рассчитаем тепловые эффекты превращения нитрата серебра с учетом его взаимодействия с углеродом [2]. Тепловой эффект реакции, вычисляется по формуле:

$$\Delta H_{\text{реакц.}} = \sum \Delta H_{\text{прод.}} - \sum \Delta H_{\text{исход.}} \quad (1)$$

Подъем температуры рассчитывается по формуле:

$$\Delta T = \frac{\Delta H_{\text{реакц.}}}{\sum C_{p\text{прод.}}} \quad (2)$$

С учетом теплоемкости графита (углерода) подъем температуры определяется:

$$\Delta T = \frac{\Delta H_{\text{реакц.}}}{\sum C_{p\text{прод.}} + C_{p\text{графит}}} \quad (3)$$

Вводя в расчетную формулу (3) процентное содержание нитрата серебра, получаем:

$$\Delta T = \frac{\Delta H_{\text{реакц.}} \cdot \omega_{\text{AgNO}_3}}{340 \left(\frac{\omega_{\text{AgNO}_3} \cdot \sum C_{p\text{прод.}}}{340} + \frac{(1 - \omega_{\text{AgNO}_3}) \cdot C_{p\text{графит}}}{12} \right)} \quad (4)$$

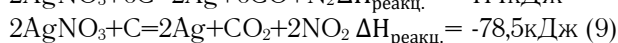
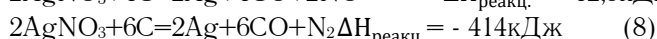
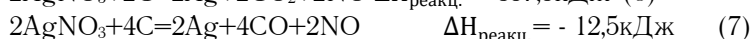
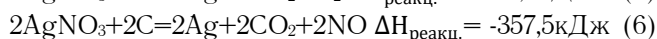
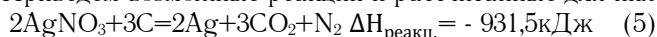
где ω_{AgNO_3} - процент нитрата серебра, выраженный в весовых долях, 12 - атомный вес углерода, 340 - удвоенный молекулярный вес нитрата серебра.

Представим таблицу мольных энтальпий образования и мольных теплоемкостей, необходимых для расчетов.

Таблица 1. Мольные энтальпии образования и мольные теплоемкости для расчетов реакций графита с нитратом серебра

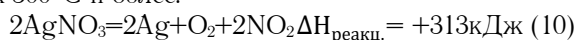
В-во	AgNO ₃	C(граф)	Ag	N ₂	CO ₂	NO ₂	NO	CO	O ₂
$\Delta H_{\text{обр}}$ кДж/м	-124,5	0	0	0	393,5	33	90,25	-110,5	0
C_p кДж/м*К	0,093	0,0085	0,025	0,029	0,037	0,037	0,03	0,029	0,029

Приведем возможные реакции и рассчитанные для них энтальпии:



Все эти реакции экзотермические. Реакции (5), (6), (8) дают сильный тепловой эффект, а реакции (7) и (9) слабо экзотермичны.

Реакция разложения нитрата серебра без участия углерода, которая реализуется обычно при температурах 300°C и более:



Реакция эндотермическая. В продуктах этой реакции возможно сгорание углерода с выделением тепла, но в таком случае расчеты сводятся к предыдущим реакциям (5-9). Графики зависимости подъема температуры от содержания AgNO₃ для рассмотренных экзотермических реакций приводим на рис.2.

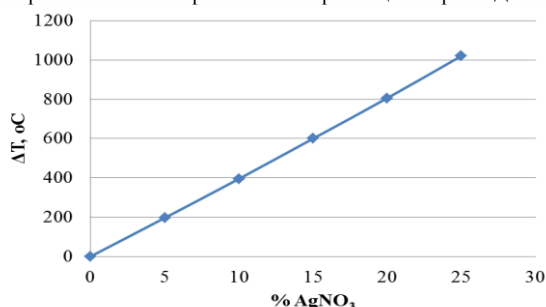


Рис. 2. Зависимость ожидаемого подъема температуры от процентного содержания нитрата серебра.

При проведении экспериментов повышение температуры не происходит за счет малого содержания углерода и теплоотвода в массу оксидкремниевой основы. Установлено, что при окислении углерода до азота и углекислого газа наблюдается самое высокое тепловыделение (реакция (5)). Анализ отходящих газов показал, что данная реакция проходит за 5 - 7 часов при температурах 220-235^oC. Появление оксидов азота и угарного газа (в малых количествах) говорит о том, что реакции проходят по механизму (6), температура при этом составляет 280 - 300^oC. Влияние механизмов реакций (7) и (8) на общий ход процесса незначительно. Реакция (10) является эндотермической и объясняет то, что при температурах 350-400^oC серебро откладывается не только на углеродной составляющей минерала, но и на всей поверхности. Часть оксидов азота и кислорода уходит из зоны реакции, и тепло тратится на эндотермический процесс разложения нитрата серебра.

Литература:

1. Виноградов Н.В. и др. Патент №1410 от 30.11.2011 на изобретение «Применение лидита в качестве химически стойкого материала».

2. Виноградов В.В. Расчёт тепловых эффектов для реакции избытка графита с нитратом серебра / Достижения и проблемы современной науки. Сборник статей Международной научно-практической конференции (28 июля 2015г. г.Уфа). В 2ч. Ч.2 – Уфа: РИО МЦИИ ОМЕГА САЙНС, 2015.- С.7-11.