Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования

«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ

УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Бунтин Артем Евгеньевич

ТЕХНОЛОГИЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ

АЛЮМОСИЛИКАТОВ НА ОСНОВЕ НУРЛАТСКОГО БЕНТОНИТА

05.17.1 - Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор Сироткин Олег Семенович

Казань - 2021 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 10

1.1 Структура и свойства природных алюмосиликатов 10

1.2 Способы изменения структуры и свойств природных

алюмосиликатов 18

1.3 Прогнозирование свойств неорганических веществ по параметрам

химической связи 29

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1 30

Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 32

2.1 Объекты исследования 32

2.2 Методы исследования свойств природных алюмосиликатов 32

2.2.1 Методы исследования свойств алюмосиликатов 32

2.2.2 Методы исследования структуры алюмосиликатов 37

2.2.2.1 Определение гранулометрического состава 38

2.22.2 Определение структурных характеристик 38

2.2.2.3 Рентгенофазовый анализ 39

2.2.2.4 Спектроскопические исследования в инфракрасной области 39

2.3 Методика расчета параметров химической связи 40

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2 45

Глава 3. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МОДИФИКАТОРОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОПЕРАЦИЙ МОДИФИЦИРОВАНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТОВ 46

3.1 Влияние химической структуры на свойства оксидов 46

3.2 Обоснование выбора технологических операций модифицирования

алюмосиликатов 51

3.3 Определение оптимальных размеров частиц модификаторов 56

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3 57

Глава 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ 59

4.1 Использование нанотехнологических принципов для

модифицирования алюмосиликатов 59

4.1.1 Основные задачи технологии наномодифицирования 60

4.1.2 Механизмы действия наночастиц 62

4.2 Нанодисперсные модификаторы на основе оксидов алюминия и

кремния 65

4.3 Исследования влияния нанодисперсных нанозолей оксидов

алюминия и кремния на свойства природных алюмосиликатов 70

4.4 Влияние наночастиц оксидов алюминия и кремния на структуру

бентонита 85

4.4.1 Оптическая и электронная микроскопия 85

4.4.2 Рентгенофазовый анализ 101

4.4.3 Инфракрасная спектроскопия 105

4.5 Т ехнологическая схема модифицирования алюмосиликатов 117

4.5.1 Т ехнико-экономическое обоснование 126

4.5.2 Исследования процессов флокуляции и седиментации суспензий бентонита с высокомолекулярными полимерными добавками для

очистки сточных вод 128

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4 132

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 135

Список сокращений и условных обозначений 138

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 139

Приложение 1. Электронные фотографии структуры бентонита 158

Приложение 2. Технико-экономическое обоснование 160

Приложение 3. Расчеты минерального состава и продуктов обжига

алюмосиликатов 164

Приложение 4. Материальный баланс распылительной сушилки 166

Приложение 5. Акты использования результатов кандидатской диссертационной работы в ООО «ТОРОС ГК», «НАНОМЕТ и НПЦ «Поиск-Волгатех» 167

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Для повышения технологических и эксплуатационных свойств адсорбентов и формовочных смесей разработана технология модифицирования Нурлатского бентонита наночастицами оксидов алюминия и кремния с размером частиц 4-10 нм. Технология заключается во введении стабилизированных нанодисперсных гидрозолей оксидов кремния и алюминия 0,1/0,5% от массы при температуре более 25°С в предварительно полученную обогащенную водную суспензию измельченного алюмосиликата (не более 0,2 мм) с последующим интенсивным перемешиванием, ультразвуковой и термической обработками.

2. Сформирована база данных по оценке влияния параметров химической связи элемент-кислород в ряду практически важных оксидов на их структуру, свойства и технологии получения неорганических продуктов, которая использована как дополнительный инструмент для обоснования выбора модификаторов и технологических операций модифицирования алюмосиликатов. На ее основе разработана программа для ЭВМ «Характеристики химической связи и их влияние на структуру и свойства простых веществ и оксидов» и рассчитаны параметры химической связи кремний-кислород в модифицированных составах бентонита. Обоснован выбор следующей последовательности технологических приемов наномодифицирования алюмосиликатов: измельчение алюмосиликатного сырья - получение водной алюмосиликатной суспензии - обогащение - дозирование наномодификаторов - интенсивное перемешивание - ультразвуковая и термическая обработки.

3. Результаты ИК-спектроскопии указывают на увеличение количества поверхностных ОН-групп и немостиковых кремнекислородных связей на боковых гранях основного минерала бентонита, являющихся центрами адсорбции, что отражается в снижении ковалентности (Ск) связи Si-O его структуры на 3,7% при модифицировании наночастицами оксида кремния и наночастицами оксида алюминия на 2,6%. Комбинированное модифицировании нанозолями оксидов приводит к росту ковалентности связи Si-O до 3,4%.

4. Установлено, что наномодифицирование способствует уменьшению среднего размера частиц бентонита, увеличению их удельной поверхности в 1,4-2 раза, формированию более однородной и пористой структуры. Термическая обработка при 1000°С наномодифицированного бентонита приводит к изменению фазового состава: увеличивается количество ренгеноаморфной фазы, снижается доля кварца, шпинеля, гематита и образуется фаза силлиманита. Полученные данные рентгенографического фазового анализа, БЭТ-метода, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии свидетельствуют о том, что наночастицы выступают в качестве активных центров, способствующих формированию высокодисперсной фазы на поверхностях алюмосиликатных частиц и сложенных ими агрегатов.

5. Модифицирование бентонита путем последовательного введения наноразмерных золей (0,1% АЗ + 0,1% КЗ) позволяет увеличить набухаемость его водной суспензии на 20%, текучесть ~ в 2 раза, показатель адсорбции на ~ 16%, предел прочности при сжатии после сушки и обжига в 1,5 раза при одновременном снижении времени сушки и усадки в среднем на 5%. Модифицирование кремнезолем приводит к приращению предела прочности после термической обработки в 1,5-2 раза и показателя адсорбции на 25%, увеличению воздушной усадки. Предварительные технико-экономические расчеты показали, что экономическая эффективность разработанной технологии составляет 20% по сравнению с традиционными.

6. Полученный по разработанной технологии модифицированный бентонит использован в ООО «ТОРОС ГК», «НАНОМЕТ» и НПЦ «Поиск-Волгатех» в качестве адсорбента при очистке промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов и как связующий компонент при получении формовочных смесей с улучшенными прочностными свойствами.

Таким образом, разработанная технология наномодифицирования природных алюмосиликатов на основе бентонита, обеспечивающая повышение их качества, расширяет области и перспективы последующего применения в качестве адсорбентов, компонентов формовочных смесей, керамических материалов и др. Использованный в работе подход перспективен как дополнительный инструмент при выборе и оптимизации технологических приемов в технологии неорганических веществ.