

Авторами проведен цикл работ по совершенствованию технологии получения регенерата из отходов резин на основе фторкаучуков и создания эластомерных композитов с их использованием.

Предложено использовать термомеханохимическую модификация отходов резин из фторэластомеров, которая заключается в видоизменении агрегатного состояния вулканизата в межвалковом пространстве под воздействием температуры, сдвиговых деформаций и модификации, и, в конечном счете, превращении их в регенератную композицию (пластикат). Такой модифицированный регенерат (МР) является по своей структуре композицией, обладающей комплексом улучшенных свойств исходных материалов.

Объектами исследований являлись технологически неизбежные отходы производства из резин на основе фторкаучуков СКФ-26 и СКФ-32 с углеродными и минеральными наполнителями, полученные с помощью аминных вулканизирующих систем. В качестве модифицирующих добавок изучен ряд фторсодержащих олигомеров.

Проведенные исследования позволили выбрать технологические параметры проведения процесса регенерации отходов фторрезин, которые обеспечивают возможность использования модифицированных регенератов в составе эластомерных композиций для изготовления формовых РТИ.

Улучшение свойств МР и резин с его содержанием связано, вероятно, с изменением и гомогенизацией структуры МР, формированием комплекса поперечных связей разных типов и их количественным соотношением, а также гетерогенным характером образующихся вулканизационных структур.

Производственные и эксплуатационные испытания показали существенные преимущества модифицированного термопластиката по сравнению с тонкоизмельченным вулканизатом и немодифицированным регенератом.

УДК 549:(553.32+544.47)

Болотов В.А.

(Санкт-Петербургский горный университет)

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОРБЕНТА
НА ОСНОВЕ МАРГАНЦЕВОЙ РУДЫ
ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ОТХОДОВ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

В настоящее время особое внимание уделяется экологической обстановке вблизи промышленных производств, в частности металлур-

гических, химических, нефтеперерабатывающих, горных и т.д. Производится оценка загрязнений воздуха, воды и почвы. Основными выбросами в атмосферный воздух черной и цветной металлургии являются сероводород, триоксиды и диоксид серы. Одним из наиболее эффективных способов по очистке газов от серосодержащих компонентов является сорбция на твердых материалах. Основными сорбентами для очистки газов являются цеолиты, активные угли и материалы на основе железомарганцевых руд.

Использование марганцевой руды позволяет проводить очистку газов от серосодержащих компонентов, а металлы, имеющиеся в составе руды дают возможность прогнозировать каталитическое воздействие на процесс очистки.

В работе исследованы свойства марганцевой руды для возможности ее использования как перспективного сорбента для очистки газов от сероводорода и меркаптанов. Проведены анализы для определения фазового и элементного состава руды, удельной поверхности и дериватограмма.

Материалы и методы

В работе изучена «рыхлая» Улу-Телякская марганцевая руда, которая представлена на рисунке 1.



Рисунок 1 – Улу-Телякская марганцевая руда

Для получения данных по фазовому составу и удельной поверхности использовалась высушенная до постоянного веса при температуре 600°C (1 час) и истертая в порошок марганцевая руда навесками 31,45 мг для фазового состава, 0,11 г и 0,1109 г для удельной поверхности. Анализ по фазовому составу проводился на рентгеновском дифрактометре ShimadzuXRD-7000, определение удельной поверхности проводилось на автоматическом анализаторе удельной поверхности и размеров пор Nova 1000e.

Для получения дериватограммы марганцевая руда предварительно истиралась в порошок. Анализировали навеску руды массой 0,3 г на синхронном термоанализаторе SDT Q600.

Сорбционную способность руды определяли в статических условиях при температуре 298 К с использованием газовой смеси ГСО составом $\text{H}_2\text{S} + \text{CH}_3\text{SH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{He}$ с концентрацией ppm 125 + 134 + 149 + ост. соответственно. Поглощение рудой сероводорода, метил- и этил меркаптанов проводили в емкости 200 мл. Отбирали навески руды от 0,01 г до 0,05 г. Смесь газов вносили в стеклянный термостойкий высушенный сосуд объемом с резиновой пробкой в объеме от 1 до 200 мл, предварительно откачав из сосуда соответствующий объем воздуха объему вносимой газовой смеси. Концентрацию сероводорода и меркаптанов в равновесной смеси определяли с использованием газового хроматографа Thermo Trace GC Ultra с помощью соотношения площадей пиков. За исходные значения приняты площади пиков ГСО.

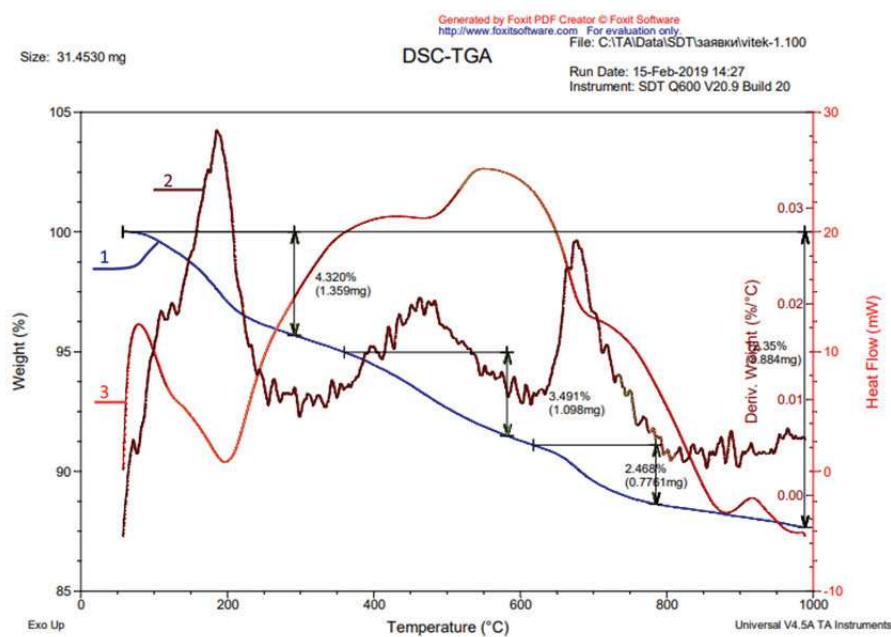


Рисунок 2 – Дериватограмма марганцевой руды

Результаты и обсуждения

Исходная масса руды составила 31.4530 мг. В процессе проведения анализа потеря веса от исходного составила 12,35% (3,884 мг).

Кривая – 1 характеризует непрерывную потерю массы при прокаливании с повышением температуры 20°С в минуту до 1000°С.

Кривая – 2 является производной веса по градусу, из которой видно, что идет потеря массы. Первый пик характеризует удаление фи-

зической воды при 200°C. Второй – всевозможная дегидротация гидратов, гидроксидов марганца и железа, а последний пик характеризует выход внутриводной воды.

Красная кривая характеризует потерю тепла. Пезкое уменьшение в области 200 °С характеризует поглощение тепла, которое происходит из-за испарения воды.

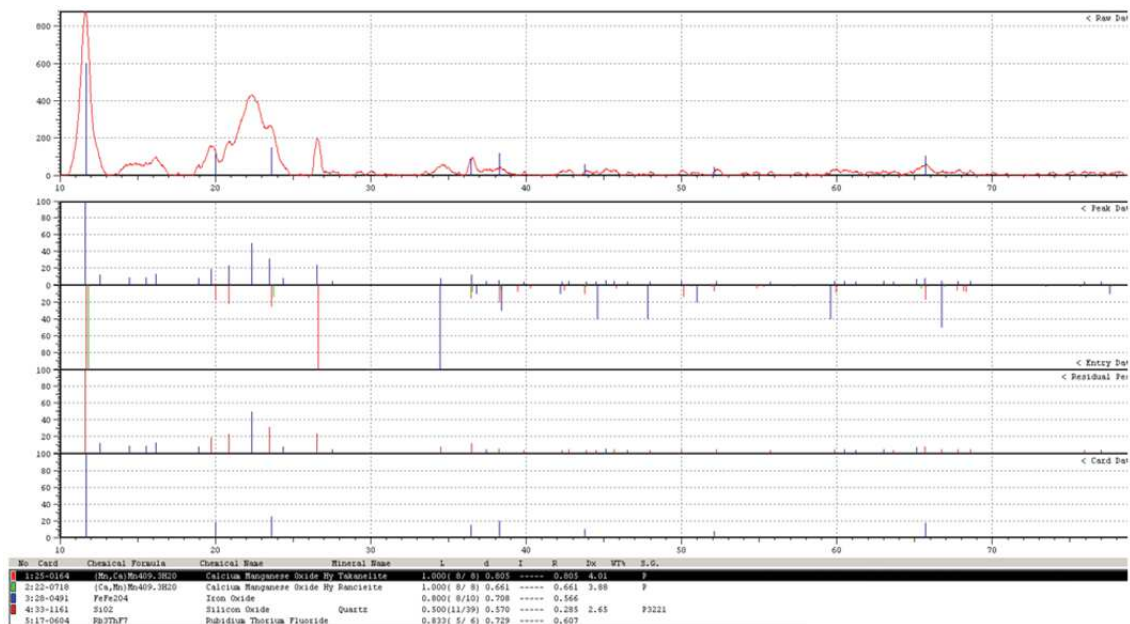


Рисунок 3 – Фазовый состав железомарганцевой руды

На рисунке 3 приведены результаты исследования руды на фазовый состав. Можно смело утверждать, что рудная проба включает следующие основные соединения: (Mn,Ca)Mn4O9·3H2O, Fe2O4, SiO2 и Rb3ThF7.

По результатам элементного состава получены следующие данные по содержанию элементов руде (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав руды

Вещество	Результат, %
MnO	48.2399
SiO ₂	24.5715
Al ₂ O ₃	8.6104
Fe ₂ O ₃	7.5027
CaO	7.0846
MgO	1.8784
K ₂ O	1.5367
Na ₂ O	0.2009
SO ₃	0.0696

Окончание таблицы 1

Вещество	Результат, %
P ₂ O ₅	0.0659
SrO	0.0607
BaO	0.0460
V ₂ O ₅	0.0370
Cl	0.0304
ZnO	0.0281
NiO	0.0241
SnO ₂	0.0131

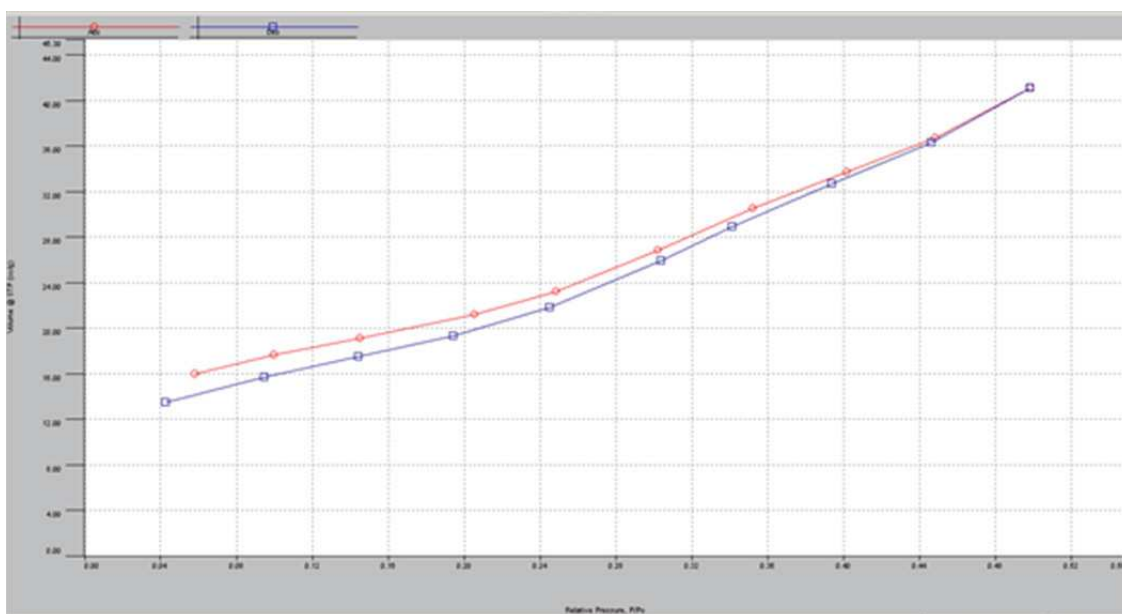


Рисунок 4 – Изотермы адсорбции и десорбции для образца 1

В результате исследований удельной поверхности железомарганцевой руды бы ли получены изотермы адсорбции и десорбции тип VI для образца 1 (рисунок 4). На изотерме можно заметить важную особенность. Видно, что 39% азота адсорбировалось в микропоры уже при очень низком относительном давлении.

После математической обработки полученных данных БЭТ методом был получен график БЭТ для образца 1 (рисунок 5).

В обработке результатов были использованы многоточечный БЭТ метод и была получена удельная площадь поверхности, равная 94,568 м²/г.

Измерение удельная площадь поверхности было выполнено повторно, показав высокую сходимость результатов.

Определяя изменение концентрации сероводорода и меркаптанов в процессе сорбции можно заметить на рисунках 6,7 и 8, что железомарганцевая руда адсорбировала весь объем серосодержащих газов.

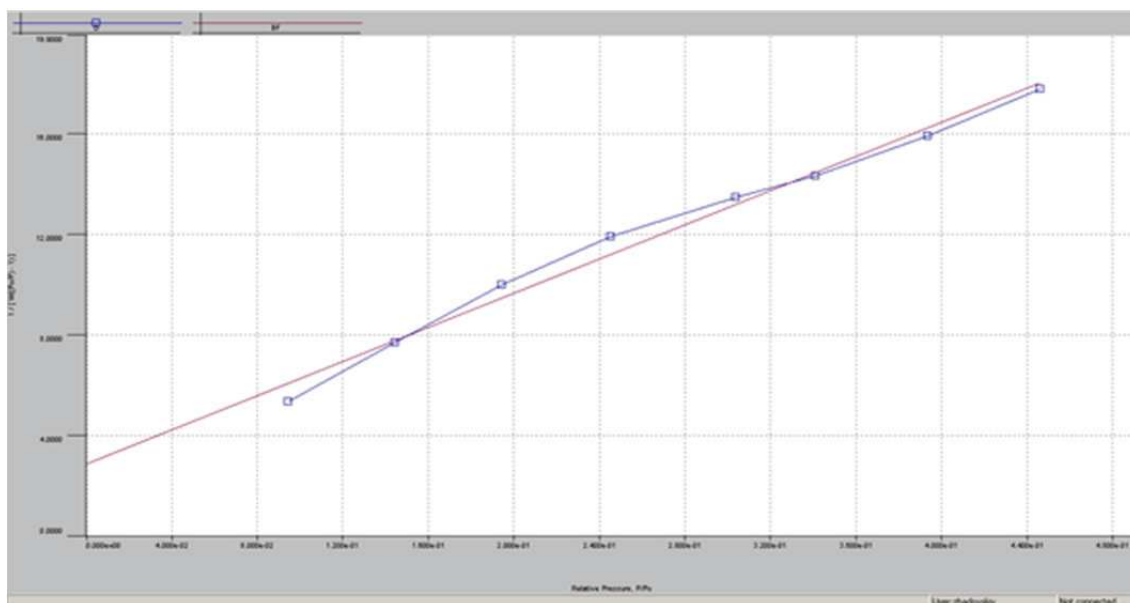


Рисунок 5 – График БЭТ для образца 1

В таблице 2 представлены данные по исследованию сорбционных характеристик марганцевой руды.

Навеска руды, г	Объем газа в сосуде 200 мл, мл	$C^0(\text{H}_2\text{S})$, ppm	$C^0(\text{CH}_3\text{SH})$, ppm	$C^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH})$, ppm	$C^\infty(\text{H}_2\text{S})$, ppm	$C^\infty(\text{CH}_3\text{SH})$, ppm	$C^\infty(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH})$, ppm
0,01	100	125	134	149	0	0	0
0,01	200	125	134	149	0	0	0
0,03	100	125	134	149	0	0	0

Заключение

В работе исследованы свойства марганцевой руды для возможности ее использования как перспективного сорбента для очистки газов от сероводорода и меркаптанов.

В результате работы были получены данные по фазовому составу и удельной поверхности железомарганцевой руды, а также была получена ее дериватограмма. Была исследована сорбционная способность руды в статических условиях при комнатной температуре. Железомарганцевая руда адсорбировала весь объем серосодержащих газов.

Проанализировав полученные результаты можно утверждать, что использование железомарганцевой руды позволяет проводить очистку газов от серосодержащих компонентов.