

ИЗУЧЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ОБЖИГА  
ГЛИНИСТО-СОЛЕВЫХ ШЛАМОВ

При производстве калийных солей на промышленном объединении "Беларуськалий" получается значительное количество отходов, загрязняющих окружающую среду. Одним из них является глинистое вещество, содержащее такие примеси, как углекислый кальций и магний, гипс, серный ангидрид, окислы железа, галит, сильвинит и др. Для работы был использован глинисто-солевой шлам серого цвета с влажностью 40—45% (табл. 1).

При использовании отходов в производстве керамических изделий представляет интерес изучение газообразных продуктов обжига шламов при тех температурах и в том режиме, как и на производстве. Целью нашей работы является определение качественного и количественного состава продуктов обжига двух образцов: А и Б, где А — чистый шлам, состав которого приведен в табл. 1, Б — этот же шлам, обработанный ортофосфорной кислотой (2% по весу).

Обжиг образцов проводился на установке, изображенной на рис. 1. Исследуемое вещество навески помещалось в реактор (кварцевую трубку постоянного сечения), где поддерживалась температура с точностью до  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ . Температура регистрировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары. Обжиг образцов изучался при температурах  $300^{\circ}\text{C}$ ,  $500^{\circ}\text{C}$ ,  $700^{\circ}\text{C}$  и  $900^{\circ}\text{C}$ . Время обжига образцов составляло 60 мин, что соответствует времени обжига на производстве. В процессе обжига через систему продувался воздух с помощью воздухоудовки. На выходе из печи газовая смесь поступала в поглотительные склянки с дистиллированной водой, раствором иода и ацетоном, в которых растворялись газообразные продукты обжига.

Так как исходные образцы содержали хлориды калия и натрия, можно было предположить, что в газообразных продуктах обжига должны содержаться хлориды. Для их определения нами использовался титрованный раст-

Т а б л. 1. Химический состав глинисто-солевого шлама

Материал	Содержание компонентов, вес. %									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Cl
Шлам серый I рудоуправления	30,3	9,57	0,34	3,6	13,16	6,5	3,16	7,07	9,16	5,95

вор азотнокислой закисной ртути, в качестве индикатора, согласно известной методике, применялся раствор роданида железа [1]. Экспериментально было обнаружено наличие хлоридов в газообразных продуктах обжига обоих образцов уже при температуре 500°C. С повышением температуры содержание хлоридов в продуктах обжига увеличивалось.

Если предположить, что хлориды улетучивались в виде молекул NaCl и KCl, содержащихся в исходных образцах, тогда в поглотительной склянке наряду с ионами  $Cl^-$  должны были присутствовать ионы натрия и калия. Их содержание определялось методом пламенной фотометрии [2]. Предварительно нами был построен калибровочный график (рис. 2) с использованием растворов NaCl и KCl точной концентрации (исходная концентрация для обеих солей равнялась 0,1 н). Анализ показал, что при температурах 300°C, 500 и 700°C содержание натрия и калия в газообразных продуктах обжига практически равнялось нулю, хотя хлор-ионы были обнаружены в продуктах обжига уже при температурах 500 и 700°C. Из этого следует, что хлор-ионы должны связываться не с ионами натрия и калия, а с какими-то другими ионами с образованием летучих соединений.

Анализируя литературные данные [3, 4, 5] и зная количественный состав шлама, мы предположили, что одним из летучих соединений, содержащих хлориды, может быть тетрахлорид кремния — продукт взаимодействия двуокси-

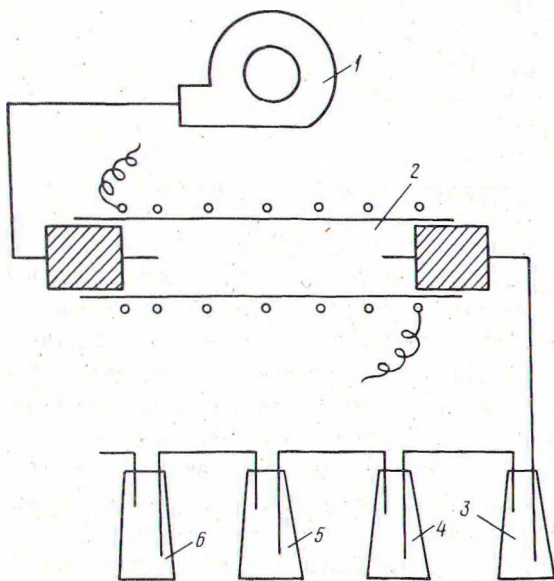


Рис. 1. Установка для обжига шламов:  
1 — воздуходувка; 2 — реактор; поглотительные склянки: 3 — с дистиллированной водой, 4, 5 — с раствором йода, 6 — с ацетоном.

Т а б л. 2. Газообразные продукты обжига образца А, мг-экв/г

$t^{\circ}, C$	Na	K	Cl	SO <sub>2</sub>
300	—	—	—	—
500	—	—	0,01	—
700	Следы	Следы	0,103	0,012
900	0,2	0,52	0,3	0,06

Т а б л. 3. Газообразные продукты обжига образца Б мг-экв/г

$t^{\circ}, C$	Na	K	Cl	SO <sub>2</sub>
300	—	—	—	—
500	—	—	0,01	—
700	Следы	Следы	0,05	0,02
900	0,218	0,41	0,34	0,03

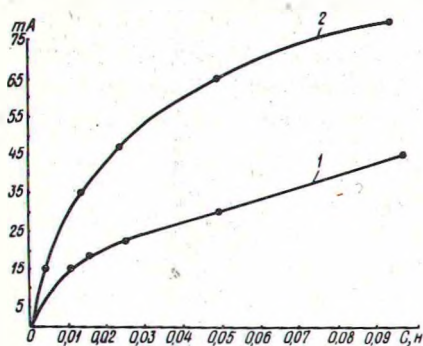


Рис. 2. Калибровочный график для ионов калия (1) и натрия (2).

си кремния и хлоридов натрия и калия. Как известно, тетрахлорид кремния легко подвергается гидролизу, в результате которого появляются соляная кислота и двуокись кремния. Соляная кислота была обнаружена в первой поглотительной склянке, а двуокись кремния поглощалась ацетоном. Для определения содержания кремния нами использовался колориметрический метод, основанный на образовании силикамолибденового комплекса желтого цвета или продуктов его восстановления синего цвета. Анализ показал, что кремний содержится в газообразных продуктах обжига при температурах обжига 500°C, 700 и 900°C. Это свидетельствует о том, что одним из газообразных продуктов обжига является тетрахлорид кремния.

Так как исходные образцы содержали довольно большое количество углекислого кальция и магния, при их обжиге должен был выделиться углекислый газ, что и было обнаружено экспериментально газометрическим методом. Серный ангидрид при прокаливании восстанавливался до сернистого ангидрида. Для определения содержания последнего мы пользовались иодо-

инорганическим методом [6]. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 2 и 3. Анализ данных таблиц показывает, что качественный состав газообразных продуктов обжига одинаков для обоих образцов, а количественный — различен. Отличается и внешний вид образцов после прокаливания: образец А резко изменял свой цвет от серого до белого, что свидетельствовало о высаливании хлоридов на поверхности образца. Образец Б практически сохранил свой цвет. Это означало, что фосфорная кислота как связующее препятствует проникновению солей на поверхность. Это способствует получению более качественных керамических изделий.

### Л и т е р а т у р а

1. А л е к с е е в В.Н. Количественный анализ. — М., 1972, с. 333. 2. П о л у э к т о в И.С. Методы анализа по фотометрии пламени. — М., 1967, с. 204, 213. 3. Р е м и Г. Курс неорганической химии. — М., 1972, с. 470. 4. Е в с т р о п ь е в К.С., Т о р о п о в Н.А. Химия кремния и физическая химия силикатов. — М., 1956, с. 19. 5. Практическое руководство по неорганическому анализу /В.Ф.Гиллебранд, Г.Э.Лендель, Г.А.Брайт, Д.И.Гофман. — М., 1966, с. 757. 6. А л е к с е е в В.Н. Количественный анализ. — М., 1972, с. 395.

УДК 666.942.4.79.8

В.Н.ЯГЛОВ, В.Д.МАЗУРЕНКО, Г.А.БУРАК

### ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ И ПРОДУКТОВ ЕЕ ТЕРМООБРАБОТКИ МЕТОДАМИ ДТА И РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Одним из методов физико-химического анализа, широко применяемых при исследовании фазового состава сырьевых материалов для производства вяжущих веществ, является термический анализ. Этот метод раскрывает тонкие различия в природе весьма сложных веществ, не поддающихся исследованию другими методами [1].

ДТА дает возможность констатировать присутствие в образце той или иной фазы, обнаруживать реакции взаимодействия, разложения, превращения, а также подойти к количественному определению состава твердых фаз.

Нами исследовались сырьевые смеси, предназначенные для изготовления образцов цементного клинкера.

Основной состав представлял собой сырьевой шлам Волковьского цементного завода, в который для интенсификации процесса обжига вводилось за счет шлама нейтрализации небольшое количество фтора (0,25—1,0%). ДТА производился на приборе ПДП по общепринятой методике.

Результаты анализа пяти смесей, отличающихся между собой количеством введенного фтора, приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что начало эндотермического эффекта смеси зависит от количества введенного в ее со-