

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

ALIONA ILJINA

**AlF₃ GAMYBOS ATLIEKOS NEUTRALIZAVIMAS IR
PANAUDOJIMAS KALCIO HIDROSILIKATŲ SINTEZĖJE**

Daktaro disertacijos santrauka
Technologijos mokslai, chemijos inžinerija (05T)

2017, Kaunas

Disertacija rengta 2013–2017 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Silikatų technologijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Prof. dr. **Kęstutis BALTAKYS** (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija – 05T).

Redagavo:

Inga Nanartonytė (leidykla „Technologija“)

Chemijos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Prof. dr. Rimvydas KAMINSKAS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija – 05T) – **pirmininkas**;

Prof. dr. Jonas BALTRUŠAITIS (Lehigh universitetas JAV, technologijos mokslai, chemijos inžinerija – 05T);

Prof. dr. Jadvyga Regina KERIENĖ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T);

Doc. dr. Rima KLIMAVIČIŪTĖ (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija – 05T);

Dr. Rimvydas STONYS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

Disertacija bus ginama viešame chemijos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2017 m. birželio 2 d. 14 val. Kauno technologijos universiteto disertacijų gynimo salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-403, 44249 Kaunas, Lietuva.

Tel. + 370 37 300 042; faks. + 370 37 324 144; el. paštas doktorantura@ktu.lt.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2017 m. gegužės 2 d.

Su disertacija galima susipažinti interneto svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas).

ĮVADAS

Temos aktualumas

Sąvartynai yra vienas lengviausių atliekų utilizavimo problemos sprendimo būdų, tačiau jie užima didelius plotus, yra koncentruoti oro, gruntinių vandenų ir grunto taršos šaltiniai. Remiantis ES direktyva, kietųjų atliekų kaupimas sąvartynuose yra mažiausiai pageidaujama alternatyva ir turėtų būti apribota iki minimumo siekiant išvengti neigiamo poveikio aplinkai ar kiek įmanoma jį sumažinti. Deja, aliuminio fluorida (AlF_3) gamybos atlieka – silikagelis dėl įvairių priemonių, kurių sudėtyje yra fluoro jonų, nėra plačiai naudojama arba perdirbama ir, kaip ir daugelis atliekų, yra kaupiama sąvartyne.

Dauguma metodų (cheminis nusodinimas, nanofiltracija ir kt.), kurie taikomi F^- jonams šalinti, turi nemažai trūkumų, tarp kurių – didelė pradinė kaina, mažas selektyvumas bei produktyvumas, sunkumai valymo proceso metu, regeneruojant ir kt. Dėl šios priežasties yra būtina pasiūlyti perspektyvių neutralizavimo metodų ir rasti veiksmingo AlF_3 gamybos atliekos panaudojimo sričių.

Literatūroje yra labai mažai duomenų apie fluorida jonų neutralizavimą ar (ir) pašalinimą iš riboto tirpumo kietųjų medžiagų ir atliekų hidroterminės sintezės metu. Manoma, kad kalcio hidrosilikatų hidroterminės sintezės metu F^- jonai bus surišti į stabilųjį junginį – kalcio fluoridą, todėl sintezės produktus bus galima panaudoti rišamųjų ir statybinių medžiagų pramonėje. Sukūrus kalcio hidrosilikatų sintezės iš AlF_3 gamybos atliekos technologiją, iš karto būtų sprendžiami du uždaviniai: utilizuojama agresyvi atlieka ir sintetinami naujosios kartos hidrosilikatiniai sorbentai.

Darbo tikslas – ištirti AlF_3 gamybos atliekos tinkamumą vienbaziams kalcio hidrosilikatams susidaryti ir jų adsorbcijos gebą sunkiųjų metalų jonams ir pasiūlyti racionalių šios atliekos panaudojimo būdų.

Užsibrėžtam tikslui pasiekti išsikelti šie **uždaviniai**:

1. Ištirti cheminę ir mineralinę AlF_3 gamybos atliekos sudėtį ir įvertinti F^- jonų turinčių junginių neutralizavimo ar pašalinimo galimybes.

2. Nustatyti AlF_3 gamybos atliekos ir pradinio mišinio CaO/SiO_2 molinio santykio (0,55; 0,66; 0,83; 1,0) įtaką kalcio hidrosilikatų susidarymui ir palyginti su rezultatais, gautais grynuosiuose mišiniuose.

3. Eksperimentiškai nustatyti ir termodinaminiais skaičiavimais patvirtinti kalcio hidrosilikatų susidarymo mechanizmą ir jų patvarumo temperatūros bei trukmės ribas.

4. Ištirti susintetintų kalcio hidrosilikatų (KHS) ir susidariusio kalcio fluorida (CaF_2) stabilumą 600–1000 °C temperatūroje.

5. Nustatyti girolito bandinių kristalų tvarkumo įtaką cinko jonų adsorbcijos kinetiniams parametrų ir jiems pritaikyti adsorbcijos kinetinius modelius.

6. Pasiūlyti technologinių rekomendacijų, kaip neutralizuoti AlF_3 gamybos atlieką.

Mokslinis naujumas

Fluoro jonai, esantys AlF_3 gamybos atliekos struktūroje, ne tik dalyvauja CaF_2 susidarymo procese, bet ir tuo pačiu metu terpiasi į hidroterminės sintezės metu susidariusių kalcio hidrosilikatų struktūrą, pakeičia junginių susidarymo seką. Įrodyta, kad susidariusio CaF_2 stabilumas 600–1000 °C temperatūros intervale priklauso nuo sintezės produktų cheminės sudėties ir CaO/SiO_2 molinio santykio. Girolito adsorbicija šarminėje terpėje vyksta pagal cheminę sąveiką, kuriai aprašyti tinka pseudoantrojo laipsnio kinetinis modelis.

Praktinė vertė

Pasiūlytas kalcio hidrosilikatų hidroterminės sintezės metodas, sujungiantis AlF_3 gamybos atliekos utilizavimą ir F^- jonų imobilizavimą stabilizuosiuose sintezės produktuose. Sintetiniai kalcio hidrosilikatai gali būti naudojami Zn^{2+} jonams pašalinti šarminėje terpėje. Sukurta AlF_3 gamybos atliekos neutralizavimo ir (ar) utilizavimo naudojant kalcio komponentą turinčius junginius principinė technologinė schema.

Darbo aprobavimas ir publikavimas

Disertacinio darbo tema paskelbta vienuolika mokslinių publikacijų: šešios – į *Thomson Reuters Web of Science* duomenų bazę įtrauktuose leidiniuose, turinčiuose citavimo indeksą, penkios – mokslinių konferencijų pranešimų medžiagoje.

Darbo struktūra ir apimtis

Disertaciją sudaro įvadas, literatūros šaltinių duomenų analizė, metodinė dalis, tyrimų rezultatų apžvalga, išvados, 180 literatūros šaltinių sąrašas, 6 straipsnių disertacijos tema ir 5 pranešimų mokslinių konferencijų medžiagoje sąrašas bei 5 priedai. Pagrindinė darbo medžiaga išdėstyta 104 puslapiuose, kuriuose pateikta 15 lentelių ir 50 paveikslų.

Disertacijos ginamieji teiginiai

1. Hidroterminės sintezės metu AlF_3 gamybos atlieka keičia tiek junginių susidarymo mechanizmą, tiek jų terminį patvarumą, palyginti su grynąja $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistema.

2. Įrodyta, kad šarminėje terpėje cinko jonai terpiasi į girolitą pagal cheminę sąveiką, kuriai aprašyti tinka pseudoantrojo laipsnio adsorbicijos kinetinis modelis.

1. EKSPERIMENTINĖ DALIS

Darbe buvo naudojamos šios pradinės medžiagos: CaO („Stanchem“, Lenkija), kuris gautas išdegus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 950 °C temperatūroje 30 min ($S_{\text{pav}} = 1190 \text{ m}^2/\text{kg}$, $\text{CaO}_{\text{laisvas}} = 97,41 \%$, grynumas 97 %); amorfinis $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ („Reaktiv“, Rusija, grynumas 98 %), kurio $S_{\text{pav}} = 1529 \text{ m}^2/\text{kg}$, kaitmenys – 6,1 %; AlF_3 gamybos atlieka („Lifosa“, Lietuva), drėgmės kiekis 60–65 %, džiovintas papildomai 7 paras kambario temperatūroje ir 48 h – 50 °C temperatūroje, $S_{\text{pav}} = 964 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Kiti reagentai: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ tirpalas ($c = 0,3 \text{ g Zn}^{2+}/\text{dm}^3$), NaX ceolitas („Reaktiv“, Rusija), opoka (Stoniškių karjeras, Lietuva), klintis (Karpėnų karjeras, Lietuva), kalkių pienas iš $\text{Ca}(\text{OH})_2$ („Naujasis kalcitas“, Lietuva), acetonas, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , HCl, AgNO_3 , NH_4Cl , HNO_3 ($\rho = 1400 \text{ kg}/\text{m}^3$), NH_3 , NH_4NO_3 , NaOH, KOH, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NaF.

Ruošiant pradinį mišinį, pasverti reikiami komponentų kiekiai buvo supilti į sandarų plastikinį indą, tada į jį įdėti 3 porcelianiniai malimo kūnai, kurių skersmuo 1–2 cm (homogenizavimo kokybei užtikrinti). Mišinys 45 min (49 aps./min greičiu) homogenizuotas medžiagų homogenizavimo įrenginiu „Turbula Type T2F“. Pradinio mišinio sudėtis atitiko molinius santykius $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,55$; 0,66; 0,83 ir 1,0. Homogenizuotas pradinis mišinys užpildtas distiliuotu vandeniu, kad suspensijose vandens ir kietųjų medžiagų santykis V/K būtų lygus 10. Sintezė vykdyta nemaišant suspensijos 25 cm^3 talpos PTFE induose, sudėtuose į autoklavą „Parr instruments“ (Vokietija), kai sočiųjų vandens garų temperatūra 200 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 4; 8; 16; 24; 48; 72, 120, 168, 336 ir 504 h. Sintezės produktai praplauti acetonu, kad mažiau karbonizuotųsi, 24 h džiovinti 50 °C temperatūroje ir persijoti per sieta, kurio akučių dydis 80 μm .

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA) atlikta difraktometru „Bruker AXS D8 Advance“. Taikyta $\text{CuK}\alpha$ spinduliuotė, 40 kV įtampa, 40 mA srovės stipris. Detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02°; intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s. Kitų bandinių RSDA analizė buvo atlikta difraktometru DRON-6. Taikyta: spinduliuotė – $\text{CuK}\alpha$, filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02°, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, anodinė įtampa $U_a = 30 \text{ kV}$, srovės stipris $I = 20 \text{ mA}$. Rentgeno difrakcinės analizės matavimų tikslumas $2\theta = 0,01^\circ$. Rentgenogramose aparatinis triukšmas sumažintas naudojant pseudovooido funkciją, o difrakcinis fonas aprašytas pagal 3-iojo laipsnio Čebyševo polinomą panaudojant kompiuterinę programą „X-fit“.

Rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė (XRF) atlikta rentgeno spinduliuotės fluorescenciniu spektrometru „Bruker X-ray S8 Tiger WD“. Naudotas rodžio (Rh) vamzdelis, anodinė įtampa U_a iki 60 kV, srovės stipris I iki 130 mA. Presuoti bandiniai buvo matuojami helio atmosferoje. Matuota taikant „Spectra Plus Quant Express“ metodą.

Vienalaikė terminė analizė (VTA) atlikta dviem skirtingais aparatais: 1) „Netzsch STA 409 PC Luxx“, kurio parametrai: temperatūros didinimo greitis –

15 °C/min, temperatūros intervalas – 30–1000 °C, etalonas – tuščias Pt/Rh tiglis, atmosfera krosnyje – oras; 2) „Linseis STA PT1000“, kurio parametrai: temperatūros didinimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas – 30–1000 °C, etalonas – tuščias Pt tiglis, atmosfera krosnyje – oras.

Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė (IR) spektrinė analizė atlikta spektrometru „Perkinelmer FT-IR System“. Analizei naudota vakuuminėje presavimo formoje supresuota tabletė (1 mg medžiagos sumaišyta su 200 mg KBr). Tirta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 iki 400 cm^{-1} .

Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM) atlikta naudojant prietaisą JEOL JSM-7600F (Japonija). SEM parametrai: didinimas (*Mag*) – 9000 ar 22 000 kartų, greitinamoji įtampa (ETH) – 10 kV, darbinis atstumas tarp bandinio ir paskutinės elektrooptinės lizės briaunos (WD) – 8,6 ir 8,7 mm, detektorius – SE. Šiame skenuojamajame elektroniniame mikroskope įmontuotas energiją sklaidantis rentgeno spindulių spektrometras (EDS) („Inca Energy 350“, „Oxford Instruments“), juo buvo atlikta energijos dispersijos rentgeno spektrometrija.

Atominė absorbcijos spektrometrija (AAS). Zn^{2+} ir Ca^{2+} jonų koncentracija tiriamuosiuose tirpaluose nustatyta atominės absorbcijos spektrometrijos būdu „Perkin Elmer Analyst 4000“ spektrometru.

Savitojo paviršiaus ploto nustatymas. Bandinių savitojo paviršiaus plotas buvo nustatytas Brunauerio, Emmeto ir Tellerio (BET) metodu. Matuota prietaisu „Kelvin 1042 Sorptometer“ („Costech Instruments“) panaudojant azoto adsorbcijos izotermą 77 K temperatūroje.

AlF_3 gamybos atliekos cheminė analizė buvo atliekama vadovaujantis O. A. Alekino metodologija. Fluoro jonų koncentracija tirpale nustatyta „Metler Toledo T70“ potenciometru.

Laisvojo CaO kiekis buvo nustatytas remiantis Europos standartu „Building lime - Part 2: Test Methods. LST EN 459-2:2010“.

Fluoro jonų neutralizacija vandeninėje terpėje buvo vykdoma 1 h laikant suspensijas skirtingoje temperatūroje (25, 50, 75 ir 95 °C), kai V/K = 10 ir 500. O F⁻ jonų judris AlF_3 gamybos atliekoje buvo mažinamas įmaišant 6,5, 10 ir 20 % CaO priedo, kai V/K = 10 ir 500, esant 25 °C temperatūrai.

Savitojo paviršiaus ploto nustatymas. Naudotų medžiagų savitojo paviršiaus plotas nustatytas lazeriniu granulimetru CILAS 1090 LD. Dispersinė fazė – suspaustas oras (2500 mbar), kietųjų dalelių pasiskirstymas oro sraute – 14 %. Matavimo trukmė – 70 s.

2. DARBO REZULTATAI

2.1. AlF_3 gamybos atliekos cheminė ir mineralinė sudėtis

Pirmajame tyrimų etape AlF_3 gamybos metu susidarančios atliekos – silikagelio cheminė sudėtis nustatyta dviem metodais: RSFA ir chemine analize. Gamybos sąlygomis silikagelio sudėtyje visuomet yra apie 65 % drėgmės, todėl

šis junginys 7 paras džiovintas laboratorijoje normaliomis sąlygomis 20–25 °C temperatūroje ir papildomai – 48 h džiovinykloje 50 °C temperatūroje. Kiekybinės elementinės cheminės bei RSFA analizės metodais nustatyta, kad aliuminio fluorido gamybos atlieką sudaro: 77,67 % silicio dioksido, 8,82 % F⁻ jonų ir 4,08 % Al₂O₃ (1 lentelė). Iširta, kad minėtomis sąlygomis išdžiovintas silikagelio bandinys 30–1000 °C temperatūroje papildomai netenka 9,56 masės %.

1 lentelė. Aliuminio fluorido gamybos atliekos cheminė sudėtis

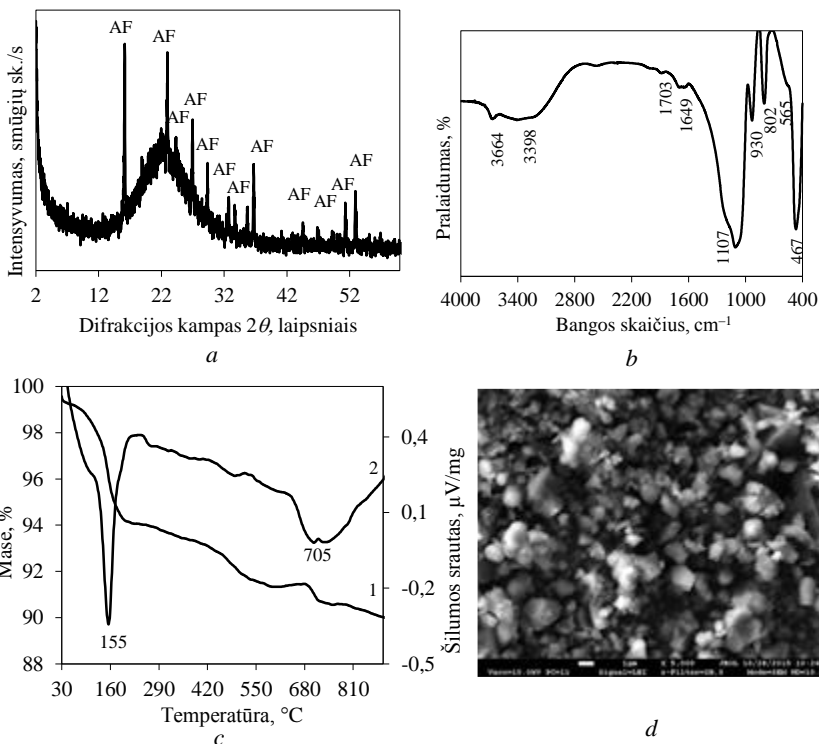
Elementai	Kiekis, masės %		Vidurkis, masės %
	RSF analizė	Cheminė analizė	
SiO ₂	77,77	77,57	77,67
F ⁻	–	8,82	8,82
Al ₂ O ₃	4,03	4,12	4,08
Masės nuostoliai			9,56

RSDA analizės duomenys parodė, kad AlF₃ gamybos atliekoje pagrindinis fluoro jonų turintis junginys yra aliuminio fluorido trihidratas (AlF₃·3H₂O), kuriam būdingi atstumai tarp atominių plokštumų $d = 0,545; 0,386; 0,329; 0,244$ nm (1 pav., *a*). Be to, iširta, kad silikagelio sudėtyje esantis silicio dioksidas yra amorfinės būsenos, nes difrakcijos kampui kintant nuo 18 iki 26 laipsnių RSDA kreivėje matomas platus, susiliejęs bukis. Pažymėtina, kad difrakcijos maksimumai, būdingi kitiems aliuminio komponentą turintiems junginiams (dėl mažo kiekio), nėra identifiukuoti RSDA kreivėje.

Šiuos rezultatus leido patvirtinti FT-IR analizės duomenys (1 pav., *b*). Spektrogramoje identifiukuoti valentiniai Si-O ryšių virpesiai dažnių ruože – 1107, 930, 802 cm⁻¹. Juosta, esanti 467 cm⁻¹ dažnių srityje, būdinga deformaciniams Si-O-Si ryšio virpesiams. Be to, spektre identifiukuota absorbcijos juosta 3664 cm⁻¹ dažnių srityje ir plati absorbcijos juosta 3398 cm⁻¹ dažnių srityje leidžia apibūdinti hidroksigrupių, sujungtų tarpusavyje vandeniliniiais ryšiais, virpesius. Juosta, esanti 1649 cm⁻¹ dažnių srityje, priskiriama deformaciniams kristalizacinio vandens svyravimams. Adsorbcijos juosta, esanti 565 cm⁻¹ dažnių srityje, priskiriama F-Al-F ryšių virpesiams (1 pav., *b*).

DSK kreivėje matomas ryškus endoterminis efektas 155 °C temperatūros intervale, būdingas kristalizacinio vandens pasišalinimui iš AlF₃·3H₂O struktūros (1 pav., *c*). Aukštesnėje terminio apdorojimo temperatūroje vyksta pakopinė silikagelio struktūroje esančio kristalizacinio vandens dehidratacija. 705 °C temperatūroje identifiukuotas neryškus endoterminis efektas, būdingas aliuminio fluorido atmainų virsmams (α -; β -) (1 pav., *c*).

Skenuojamosios elektroninės mikroskopijos (SEM) nuotraukoje identifiukuota amorfinė masė, būdinga SiO₂·nH₂O, ir tetragoninės singonijos AlF₃·3H₂O kristalai, kurių dydis 2,5–3×4–8 μm (1 pav., *d*).

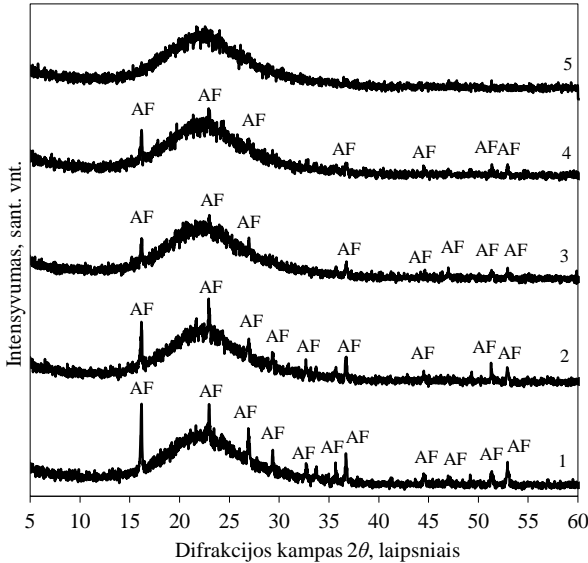


1 pav. AlF_3 gamybos atliekos RSDA (a), FT-IR (b), VTA kreivės (1 – TGA; 2 – DSK) ir SEM nuotrauka (d); AF – $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Norint iš silikagelio pašalinti F^- jonus, esančius AlF_3 gamybos atliekos sudėtyje, toliau buvo tiriama šių jonų perėjimo į vandeninę terpę galimybė.

2.2. AlF_3 gamybos atliekos neutralizavimas

Nustatyta, kad temperatūros didėjimas turi teigiamos įtakos $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ suirimui, nes šio junginio intensyvumas sumažėja 1,5 karto temperatūrą padidinus iki $95\text{ }^\circ\text{C}$ (2 pav., 4 kr.), kai $V/K = 10$. Norint visiškai suardyti minėto junginio struktūrą, V/K santykis buvo padidintas iki 500. Šiuo atveju kristalinė junginio struktūra buvo suardyta ir RSDA kreivėje (2 pav., 5 kr.) matomas tik susiliejęs bukis, kuris priskiriamas silicio dioksidui.



2 pav. AlF_3 gamybos atliekos RSDA kreivės, kai $V/K = 10$ (1–4 kreivės) ir 500 (5 kreivė), po 1 h išlaikymo skirtingoje temperatūroje ($^{\circ}\text{C}$): 1 ir 5 – 25, 2 – 50, 3 – 75, 4 – 95. AF – $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Tyrimas skystojoje terpėje parodė, kad, kai $V/K = 10$ F^- jonų kiekis išlieka beveik toks pat, t. y. $\sim 0,02\%$, 25–95 $^{\circ}\text{C}$ temperatūros intervale (2 lentelė). Netikėti rezultatai gauti, kai $V/K = 500$: nors $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ suyra, F^- jonų kiekis skystojoje terpėje buvo gerokai didesnis (2 lentelė).

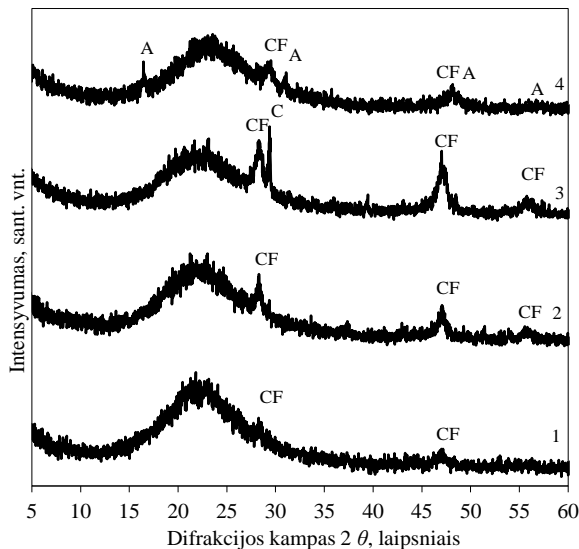
2 lentelė. F^- jonų koncentracija ir skystosios terpės pH po 1 h apdorojimo skirtingoje temperatūroje, kai $V/K = 10$ ir 500

Temperatūra, $^{\circ}\text{C}$	F^- jonų koncentracija $\cdot 10^{-2}$ skystojoje terpėje, %		pH		F^- jonų koncentracija silikagelyje, %	
	$V/K = 10$	$V/K = 500$	$V/K = 10$	$V/K = 500$	$V/K = 10$	$V/K = 500$
25	2,4	61,3	2,80	5,15	8,62	8,03
50	2,3	59,7	2,84	5,32	8,62	8,04
75	2,1	53,3	2,89	5,38	8,62	8,11
95	2,0	52,5	2,90	5,76	8,62	8,12

Taigi galima teigti, kad fluoro jonų pašalinimas iš skystąją terpę priklauso nuo disociacijos, tirpumo, V/K santykio ir silikagelio adsorbentinių savybių. Todėl, norint sumažinti F^- jonų judrumą ir silikagelio adsorbines savybes, tolesniame tyrimų etape buvo panaudotas CaO priedas.

Nustatyta, kad CaO priedas turi teigiamos įtakos F^- jonų pašalinimui iš silikagelio, nes susidaro CaF_2 . Jo intensyvumas RSDA kreivėse didėja didinant CaO priedo kiekį (3 pav., 1–3 kr.), o F^- jonų koncentracija skystojoje terpėje sumažėja iki 0,19 %. Tačiau pažymėtina, kad F^- jonų neutralizavimas CaO priedu yra neefektyvus, kai $V/K = 10$: F^- jonų koncentracija skystojoje terpėje padidėja;

RSDA kreivėje kartu su CaF_2 identifikuotas fluoro jonų turintis junginys $\text{Al}_2(\text{OH})_{2,76}\text{F}_{3,24}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3 pav. 4 kr.).



3 pav. AlF_3 gamybos atliekos RSDA kreivės po 1 h išlaikymo 25 °C temperatūroje, kai $V/K = 500$, esant skirtingam CaO priedo kiekiui (%): 1 – 6,5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 6,5 ($V/K = 10$). Žymenys:

A – $\text{Al}_2(\text{OH})_{2,76}\text{F}_{3,24}\cdot\text{H}_2\text{O}$;
CF – CaF_2 , C – CaCO_3

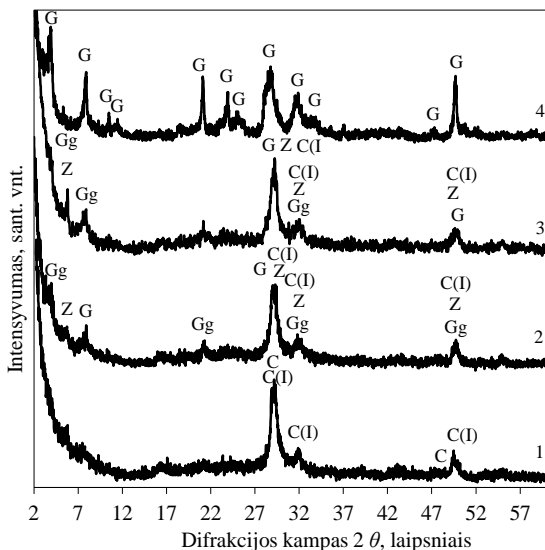
3 lentelė. F^- jonų koncentracija ir skystosios terpės pH vertės po 1 h išlaikymo su CaO priedu 25 °C temperatūroje, kai $V/K = 500$

CaO kiekis, %	F^- jonų koncentracija skystojoje terpėje, %	pH
6,5	0,19	7,07
10	0,17	8,81
20	0,06	10,81

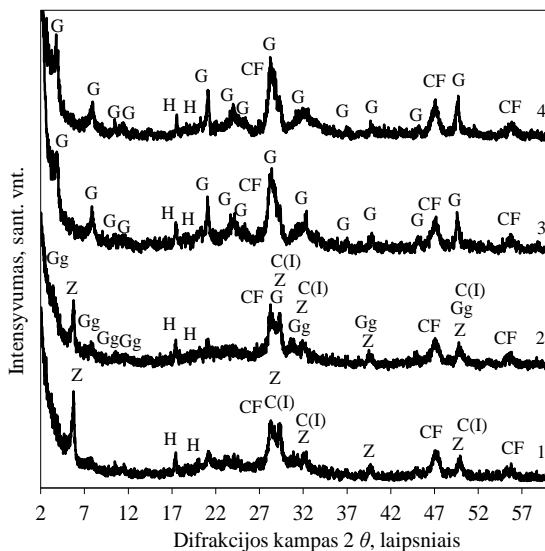
Taigi nustatyta, kad CaO priedas turi teigiamos įtakos $\text{AlF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ suardymui ir CaF_2 susidarymui, tačiau nedidelis kiekis (0,2–0,06 %) F^- jonų vis tiek išlieka. Todėl toliau buvo tiriamas AlF_3 gamybos atliekos panaudojimas mažabazių kalcio hidrosilikatų sintezėje.

2.3. AlF_3 gamybos atliekos panaudojimas mažabazių kalcio hidrosilikatų sintezėje

Hidrotermiškai apdorojant CaO ir amorfinio SiO_2 mišinį, kai C/S santykis 0,55, po 8 h RSDA kreivėse identifikuotas C-S-H(I) ($d - 0,304; 0,278; 0,183$ nm) (4 pav., 1 kr.). Galutinis sintezės produktas giro litas ($d - 2,273; 1,126; 0,844; 0,420; 0,365; 0,280; 0,224$ nm) susidaro po 48 h sintezės (4 pav., 4 kr.). Taip pat reiktų pažymėti, jog RSDA kreivėje matomas kalcio karbonatas susidaro džiovinimo metu.



4 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės po skirtingos hidroterminio apdorojimo trukmės mišiniuose su $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, kai C/S molinis santykis 0,55: 1 – 8 h; 2 – 16 h, 3 – 24 h, 4 – 72 h. Žymenys: G – girolitas; C(I) – C-S-H(I); Z – Z-fazė; Gg – girolito gelis

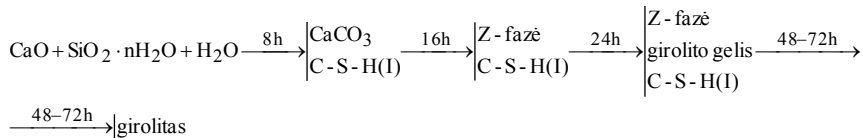


5 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės po skirtingos hidroterminio apdorojimo trukmės mišiniuose su silikageliu, kai C/S molinis santykis 0,55: 1 – 8 h; 2 – 16 h, 3 – 24 h, 4 – 72 h. Žymenys: G – girolitas, H – hidrogranatas ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_6$); C(I) – C-S-H(I); CF – CaF_2 ; Z – Z-fazė; Gg – girolito gelis

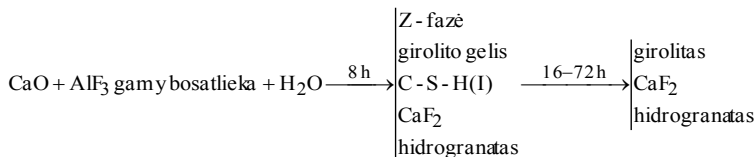
Hidrotermiškai apdorojant CaO ir AlF_3 atliekos mišinį, kai C/S santykis yra 0,55, po 8 h RSDA kreivėse jau identifiukuotas didelio kristališkumo mažabazis kalčio hidrosilikatas – Z-fazė (d – 0,155; 0,419; 0,382; 0,304; 0,183 nm) (5 pav., 1 kr.). Šis junginys visiškai persikristalizuoja į girolitą po 24 h sintezės (5 pav., 3 kr.). Be to, nustatyta, kad hidroterminės sintezės metu F^- jonai yra surišami į

stabilų junginį – CaF₂, kuris tirtomis sąlygomis yra patvarus. Su minėtu junginiu susidaręs hidrogranatas taip pat išlieka patvarus visos sintezės metu (5 pav., 1–4 kr.).

Nustatyta, kad, padidinus C/S molinį santykį iki 0,66, kalcio hidrosilikatų mineralinė sudėtis grynuosiuose mišiniuose nepakinta.



Mišiniuose su AlF₃ gamybos atlieka po 8 h sintezės susidaro Z-fazė kartu su girolito geliu (*d* – 2,312; 1,138; 0,839; 0,421; 0,280; 0,221 nm) ir C-S-H(I). Galutinis sintezės produktas girolitas susidaro jau po 16 h. Taip pat reikėtų pažymėti, kad susidarę CaF₂ ir hidrogranatas išlieka patvarūs visomis tirtomis sąlygomis.



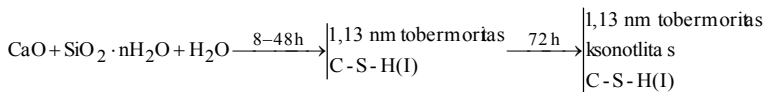
4 lentelė. F⁻ jonų koncentracija skystojoje terpėje po hidroterminio apdorojimo

Sintezės trukmė, h	F ⁻ jonų koncentracija (%), kai CaO/SiO ₂ molinis santykis	
	0,55	0,66
8	0,057	0,06
16	0,031	0,045
24	0,031	0,032
72	0,037	0,06

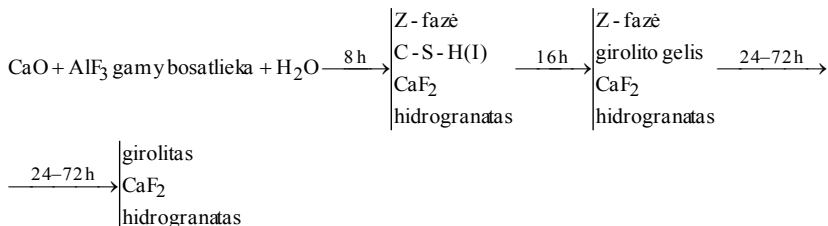
Tyrimas skystojoje terpėje parodė, kad sintezės metu F⁻ jonai surišami į stabilų junginį ir nėra paleidžiami į skystąją terpę, todėl AlF₃ gamybos atlieka yra tinkama žaliava mažabazių kalcio hidrosilikatų sintezei, nes junginiai susidaro greičiau nei grynojoje sistemoje.

2.4. AlF₃ gamybos atliekos panaudojimas didesnio baziškumo kalcio hidrosilikatų sintezėje

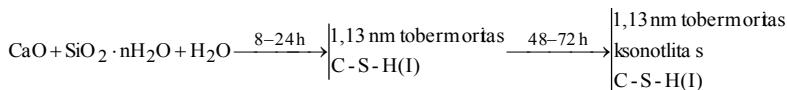
Nustatyta, kad grynojoje CaO-SiO₂-H₂O sistemoje, kai C/S molinis santykis lygus 0,83, po 8 h sintezės 200 °C temperatūroje susidaro 1,13 nm tobermoritas (*d* – 1,138; 0,547; 0,308; 0,298; 0,184 nm) ir C-S-H(I). Ksonotlitas susidaro tik po 72 h sintezės. Kaip ir tikėtasi, girolitas šioje sistemoje nesusidaro.



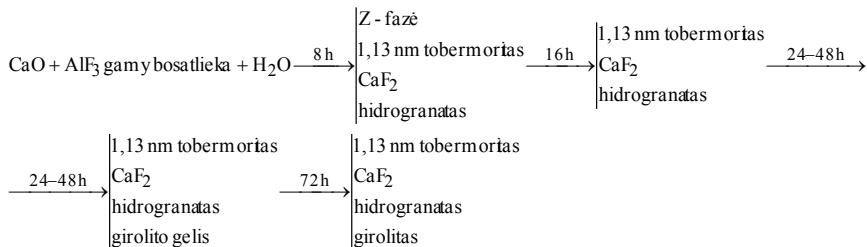
CaO, AlF₃ gamybos atliekos ir H₂O sistemoje, palyginti su grynąja sistema, hidroterminių reakcijų mechanizmas ir susidarantių junginių seka skiriasi, nes, kaip ir tikėtasi, dalis CaO reaguoja su F⁻ bei Al³⁺ jonais ir sudaro CaF₂ bei hidrogranatą. Be to, po 8 h sintezės susidaro mažabazinis KHS – Z-fazė. Galutinis sintezės produktas girolitas susidaro po 24 h hidroterminio apdorojimo.



Padidinus mišinio molinį santykį iki 1,0, nustatyta, kad grynojoje CaO-SiO₂-H₂O sistemoje po 8 h izoterminio apdorojimo susidaro 1,13 nm tobermoritas ir C-S-H(I). Po 48 h 1,13 nm tobermoritas pradeda persikristalizuoti į ksontlitą.



Junginių susidarymo seka mišiniuose su AlF₃ gamybos atlieka skiriasi nuo junginių susidarymo sekos grynojoje sistemoje. Iširta, kad po 8 h hidroterminės sintezės susidaro Z-fazė ir 1,13 nm tobermoritas. Hidroterminio apdorojimo trukmę ilginant iki 24 h, 1,13 nm tobermoritas susidaro kartu su girolito geliu. Šis junginys tampa nestabilus ir po 72 h persikristalizuoja į girolitą. Reikia pažymėti, kad, kaip ir mišiniuose, kuriuose C/S molinis santykis 0,83, sintezės metu susidaro CaF₂ ir hidrogranatas.



Norint įvertinti C/S molinio santykio įtaką kalcio hidrosilikatų susidarymui, buvo atlikti šių junginių susidarymo reakcijų termodinaminiai skaičiavimai. Pažymėtina, kad, priklausomai nuo C/S molinio santykio ((1)–(3) lygtims C/S molinis santykis lygus 0,83, (4)–(6) lygtims – 0,66; (7)–(9) lygtims – 1,0), hidroterminės sintezės metu $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje gali vykti įvairių KHS kristalizacija pagal (1)–(9) lygtis:

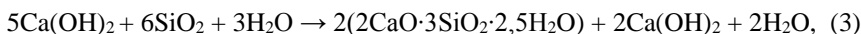
1,13 nm tobermoritas:



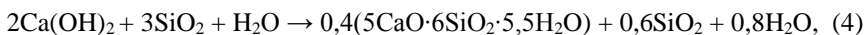
Z-fazė:



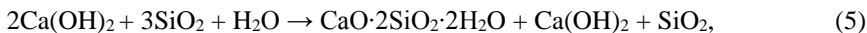
girolitas:



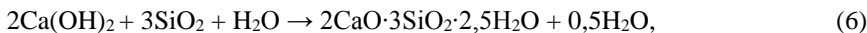
1,13 nm tobermoritas:



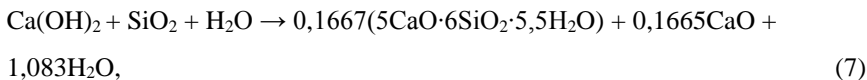
Z-fazė:



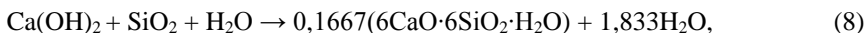
girolitas:



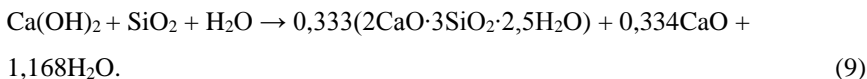
1,13 nm tobermoritas:



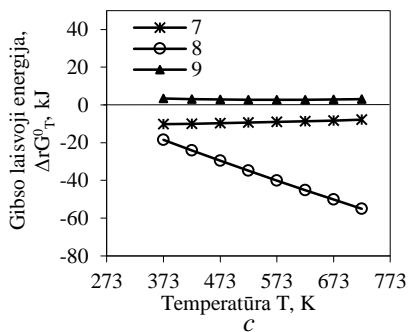
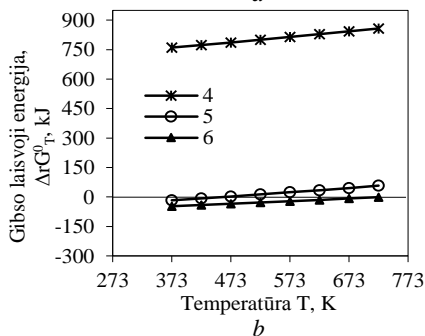
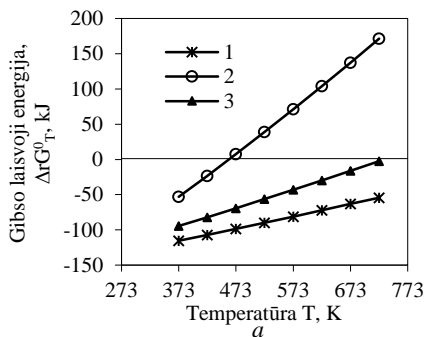
ksonotlitas:



girolitas:



Reakcijų spontaniškumui įvertinti taikytas absoliučiąjų entropijų metodas. (1)–(9) reakcijų termodinaminių parametrų vertės pateiktos priklausomybėse $\Delta_r G_T^0 = f(T)$ (6 pav., a–c).



6 pav. Gibso energijos priklausomybė nuo temperatūros 1,13 nm tobermorito (1, 4 ir 7), Z-fazės (2 ir 5), girolyto (3, 6 ir 9), ksonotlito (8) susidarymo reakcijoms esant skirtingam C/S moliniam santykiui: $a - 0,83$, $b - 0,66$, $c - 1,0$

Analizuojant termodinaminių skaičiavimų rezultatus nustatyta, kad $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemoje, kai C/S molinis santykis lygus 0,83, tikėtiniausia yra 1,13 nm tobermorito kristalizacija, nes Gibso energijos vertės yra mažesnės nei kitų reakcijų (6 pav., a). Pažymėtina, kad, esant mažesniai C/S santykiui (0,66), didėja girolyto susidarymo tikimybė, o tuo metu 1,13 nm tobermorito susidarymas yra mažiausiai tikėtinas (6 pav., b). Atlikus termodinaminius

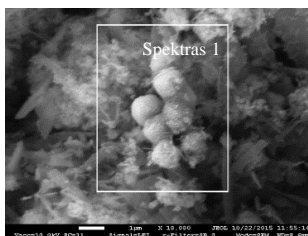
skaičiavimus (7)–(9) reakcijoms, nustatyta, kad Gibso energijos vertės yra mažiausios ksonotlito susidarymo reakcijai, todėl galima teigti, kad šio junginio susidarymas yra tikėtiniausias.

2.5. Susintetintų KHS ir susidariusio CaF_2 stabilumas 600–1000 °C temperatūroje

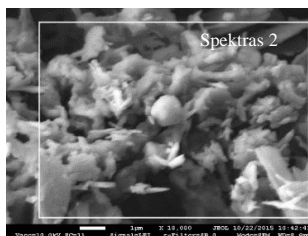
Ištirta, kad susidariusio CaF_2 stabilumas 600–1000 °C temperatūros intervale priklauso nuo sintezės produktų cheminės prigimties ir C/S molinio santykio, nes kai pagrindinis sintezės produktas yra girolitas (C/S = 0,55 ir 0,66), CaF_2 išlieka stabilus visame tirtame temperatūros intervale. O kai vienas iš pagrindinių sintezės produktų yra 1,13 nm tobermoritas (C/S = 0,83 ir 1,0), CaF_2 visiškai persikristalizuoja į kuspidiną 1000 °C temperatūroje (5 lentelė).

5 lentelė. Po sintezės ir po degimo susidariusių junginių sekos esant skirtingai degimo temperatūrai

C/S molinis santykis	Junginiai	Degimo temperatūra, °C				
		600	700	800	900	1000
0,55	Girolitas, Z-fazė, CaF_2 , hidrogranatas	Truskotitas, C-S-H(I), CaF_2			Kuspidas, volastonitas, CaF_2	
0,66	Girolitas, CaF_2 , hidrogranatas					
0,83	Girolito gelis, 1,13 nm tobermoritas, CaF_2 , hidrogranatas	1,13 nm tobermoritas, CaF_2	Kuspidas, CaF_2	Kuspidas, volastonitas		
1		Kuspidas, CaF_2				



a



b

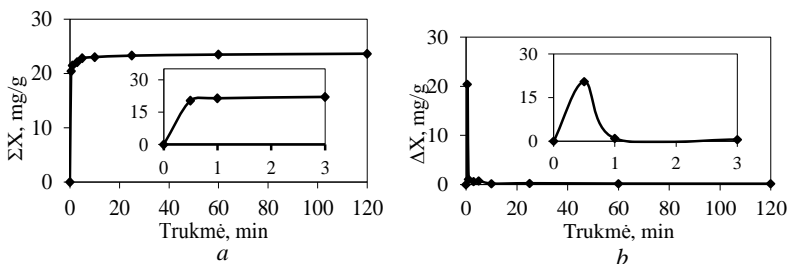
7 pav. Degimo produktų SEM nuotraukos, kai pradinių mišinių C/S santykis: *a* – 1,0; *b* – 0,66, o degimo temperatūra (°C): *a* – 600, *b* – 1000. 1 spektro cheminė sudėtis (masės %):

F – 9,13; O – 46,14; Si – 15,25; Ca – 27,73; Al – 1,75. 2 spektro cheminė sudėtis (masės %): F – 9,05; O – 47,02; Si – 16,88; Ca – 25,42; Al – 1,63

Be to, atlikus SEM analizę po terminio apdoravimo, nuotraukose matomi fluoro junginiams būdingi globulės formos kristalai. EDS analizė parodė, kad dalis fluoro jonų yra įsiterpę į degimo produktų (1000 °C) struktūrą (7 pav., b).

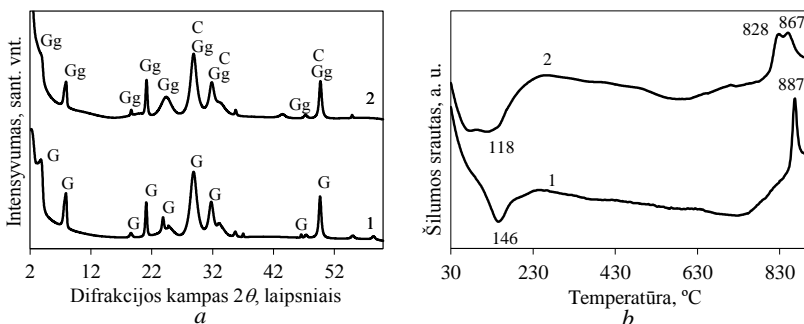
2.6. Girolito panaudojimas cinko jonų adsorbcijos procesuose rūgštinėje ir šarminėje terpėje

Nustatyta, kad rūgštinėje terpėje, kurios pH ~5,6, o pradinė Zn^{2+} jonų koncentracija yra 0,3 g/dm³, po 30 s apie 68 % Zn^{2+} jonų (20,43 mg Zn^{2+} /g) įsiterpia į girolito struktūrą (8 pav., b). Pažymėtina, kad beveik visi Zn^{2+} jonai (29,44 mg Zn^{2+} /g) įsiterpia į šio junginio struktūrą per 5 min (8 pav., a).



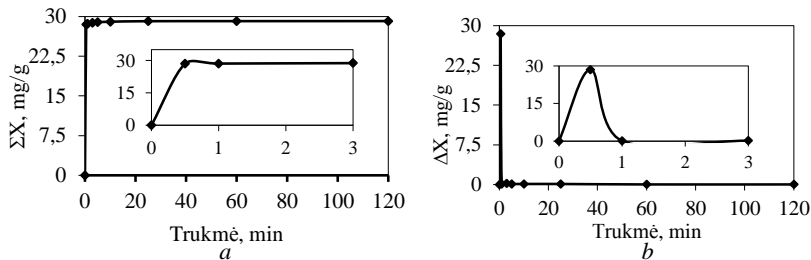
8 pav. Zn^{2+} jonų adsorbcijos girolitu rūgštinėje terpėje integralinė (a) ir diferencinė (b) kinetinės kreivės

RSDA rezultatai parodė, kad girolitas rūgštinėje terpėje yra nepatvarus, nes po 2 h adsorbcijos dalis šio junginio kristalizuojasi ir pereina į girolito gelį bei kintančios (neapibrėžtos) sudėties pusiau kristalinį junginį – C-S-H(I) (9 pav., a). Tai leido patvirtinti ir VTA rezultatai: DSK kreivėje matomas endoterminis efektas ~148 °C temperatūroje, būdingas kristalinio vandens pasišalinimui, po 2 h adsorbcijos persislenka į žemesnę ~118 °C temperatūrą (9 pav., b, 2 kr.). Be to, 828 ir 867 °C temperatūroje identifikuoti du egzoterminiai efektai, kurie priskirtini girolito geliui ir C-S-H(I) (9 pav., b, 2 kr.).



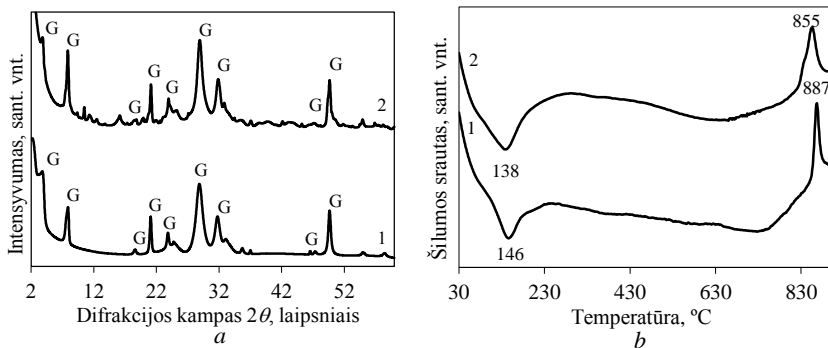
9 pav. Girolito RSDA (a) ir DSK (b) kreivės po adsorbcijos rūgštinėje terpėje: 1 – prieš adsorbciją, 2 – po adsorbcijos. Žymenys: G – girolitas; Gg – girolito gelis; C – C-S-H(I)

Norint padidinti adsorbento stabilumą, adsorbcija vykdyta šarminėje terpėje. Nustatyta, kad šioje terpėje adsorbcija vyksta kur kas intensyviau, nes per 30 s daugiau nei 95 % Zn^{2+} jonų (28,50 mg Zn^{2+} /g) įsiterpia į girolito struktūrą (10 pav., a, b).



10 pav. Zn^{2+} jonų adsorbcijos girolitu šarminėje terpėje integralinė (a) ir diferencinė (b) kinetinės kreivės

RSDA rezultatai parodė, kad girolito struktūra po adsorbcijos išlieka nepakitusi (11 pav., a, 2 kr.). DSK kreivėje taip pat identifiukuoti endoterminis (138 °C) ir egzoterminis (855 °C) efektai, būdingi girolitui (11 pav., b, 2 kr.). Reikėtų pažymėti, kad girolitas, prisotintas Zn^{2+} jonų, persikristalizuoja į volastonitą žemesnėje temperatūroje, palyginti su grynuoju girolitu (855 °C).

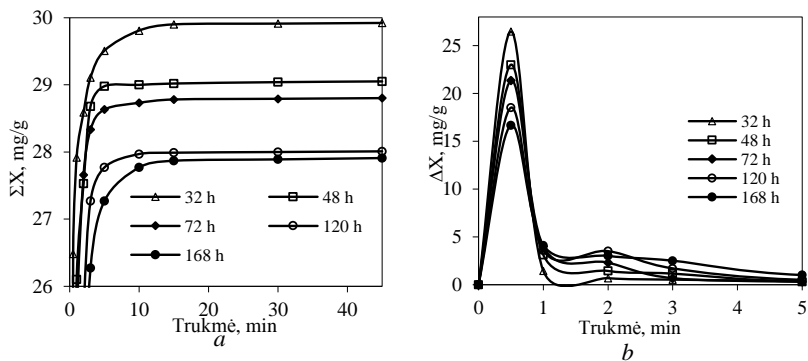


11 pav. Girolito RSDA (a) ir DSK (b) kreivės po adsorbcijos šarminėje terpėje: 1 – prieš adsorbciją, 2 – po adsorbcijos; G – girolitas

Kadangi nustatyta, jog girolitas šarminėje terpėje yra patvarus, todėl ištirta girolito bandinių kristalų tvarkumo įtaka cinko jonų adsorbcijos kinetiniams parametrams ir jiems pritaikyti pseudopirmojo ar pseudoantrojo laipsnio adsorbcijos kinetiniai modeliai.

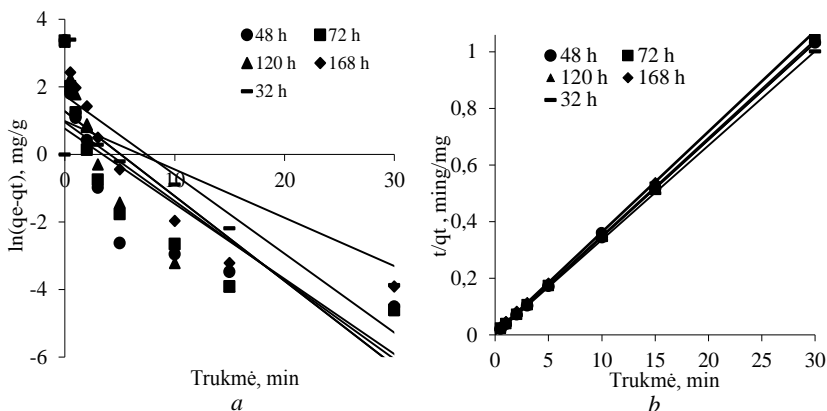
Nustatyta, kad, naudojant didesnio kristalų tvarkumo girolito bandinius, šio junginio adsorbcinė geba Zn^{2+} jonams mažėja: naudojant po 32 h susintetintus

girolito bandinius, į girolito struktūrą įsiterpia 88 % cinko (26,48 mg Zn²⁺/g) jonų, o po 168 h – tik 56 % (21,36 mg Zn²⁺/g) (12 pav., a, b).



12 pav. Zn²⁺ jonų adsorbcijos šarminėje terpėje naudojant skirtingo kristalų tvarkumo girolito bandinius integralinę (a) ir diferencinę (b) kinetines kreives

Įširta, kad pseudopirmojo laipsnio lygtis netinka adsorbcijos kinetiniams parametrams nustatyti, nes pagal formulę apskaičiuotas adsorbuotos medžiagos kiekis $X_{e(aps)}$ labai skiriasi nuo eksperimentiškai $X_{e(eksp)}$ nustatyto. Be to, koreliacijos koeficiento vertės (R^2) yra labai žemos (nuo 0,781 iki 0,8) (13 pav., a ir 6 lentelė).



13 pav. Pseudopirmojo laipsnio ir pseudoantrojo laipsnio kinetikos kreivės esant skirtingai hidroterminio apdorojimo trukmei

Naudojant pseudoantrojo laipsnio lygtį apskaičiuotas adsorbuotos medžiagos kiekis sutampa su eksperimentiniu. Be to, koreliacijos koeficiento vertės artimos 1,0. Taigi nustatyta, kad pseudoantrojo laipsnio kinetinis modelis

yra tinkamas adsorbcijos eksperimentiniams duomenims aprašyti ir leidžia teigti, kad vyksta chemisorbcija.

6 lentelė. Pseudopirmojo laipsnio ir pseudoantrojo laipsnio reakcijų kinetiniai parametrai

Sintezės trukmė, h	$X_{e(exp.)}$	Pseudopirmojo laipsnio			Pseudoantrojo laipsnio		
		K_1	$X_{e(cal.)}$	R^2	K_2	$X_{e(cal.)}$	R^2
32	29,923	0,227	2,719	0,781	0,446	29,940	1,000
48	29,052	0,222	2,154	0,659	0,435	29,154	1,000
72	28,803	0,233	2,592	0,718	0,352	28,901	0,999
120	28,010	0,250	3,579	0,736	0,225	28,169	0,999
168	27,910	0,233	5,679	0,800	0,142	28,089	0,999

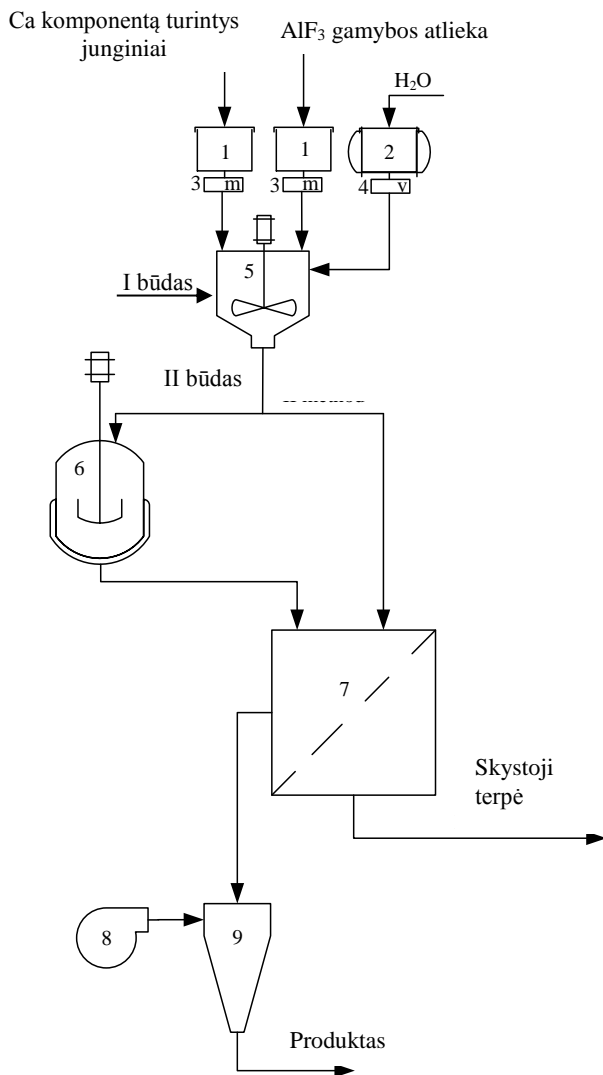
Čia $X_{e(eksp)}$ – eksperimentiškai nustatytas adsorbuotos medžiagos kiekis, $mg \cdot g^{-1}$; $X_{e(apsk)}$ – apskaičiuotas adsorbuotos medžiagos kiekis, $mg \cdot g^{-1}$

Apskaičiuotos adsorbcijos reakcijos greičio konstantos vertės (K_2) leido patvirtinti eksperimentinius duomenis: sintezės sąlygos turi įtakos girolito adsorbcijos gebai cinko jonams, nes cinko jonų terpimasis į girolito struktūrą vyksta daug sunkiau adsorbcijai naudojant girolitą, susintetintą po 168 h, nei naudojant girolitą, susintetintą po 32 h.

2.7. AlF_3 gamybos atliekos pritaikymo technologinės rekomendacijos

Atlikti eksperimentiniai tyrimai parodė, kad F^- jonų, esančių AlF_3 gamybos atliekos sudėtyje, judrį galima sumažinti dviem būdais: neutralizavimo ir (ar) utilizavimo naudojant Ca komponentą turinčius junginius. Rekomenduojama silikagelio neutralizavimo ir (ar) utilizavimo principinė technologinė schema pateikta 14 paveiksle.

AlF_3 gamybos atlieka ir kalcio komponentą turintys junginiai laikomi žaliavų bunkeriuose (1). Iš šių bunkerių svoriniais dozatoriais (3) pasverti reikiami medžiagų kiekiai tiekiami į maišytuvą (5). Į jį iš talpyklos (2) naudojant tūrinį dozatorių (4) įpilamas reikiamas kiekis vandens. Sumaišytos pradinės medžiagos siurbliu, priklausomai nuo pasirinktų neutralizavimo sąlygų, išlaikomos maišyklėje (5) arba tiekiamos į autoklavą (6). Pirmuoju atveju neutralizacija vykdoma 1 h $25^\circ C$ temperatūroje. Tuomet produktas supilamas į filtravimo įrenginį (7), jame siurbliu nudekantuojamas perteklinis vanduo, ir produktas tiekiamas į purkštuvinę džiovyklą (9). Joje gaunamos 0,75–1,00 mm skersmens granulės, kurių drėgnis 1,5–2 %. Antruoju atveju neutralizacija vykdoma autoklave (6) $200^\circ C$ temperatūroje hidrotermiškai apdorojant AlF_3 gamybos atlieką su Ca komponentą turinčiu junginiu. Po neutralizacijos produktas taip pat filtruojamas ir išdžiovinamas purkštuvinėje džiovykloje.



14 pav. Principinē tehnoloģinē AlF_3 gamybos atliekos neutralizavimo (I) ir (ar) utilizavimo (II) schema: 1 – žaliavų bunkeris, 2 – vandens rezervuaras, 3 – svorinis dozatorius, 4 – tūrinis dozatorius, 5 – maišyklė / adsorberis, 6 – autoklavas, 7 – filtravimo įrenginys, 8 – kaloriferis, 9 – purkštuvinė džiovykla

IŠVADOS

1. Nustatyta, kad išdžiovintą AlF_3 gamybos atlieką silikagelį sudaro: 77,67 % SiO_2 , 8,82 % F^- ir 4,08 % Al_2O_3 . Ištirta, kad statinėmis sąlygomis (1 h išlaikant 25, 50, 75 ir 95 °C temperatūroje, kai $V/K = 10$ ir 500) tik 0,5–0,6 % F^- jonų yra pašalinami į skystąją terpę, o kita dalis adsorbuojama pagrindinio AlF_3 gamybos atliekos sudėtyje esančio komponento – amorfinio SiO_2 . Be to, vandens ir kietųjų medžiagų santykis turi įtakos $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ patvarumui, nes šis junginys suyra, kai $V/K = 500$ (1 h, 25 °C). Taip pat buvo nustatyta, kad CaO priedas sumažina F^- jonų judrį, surišdamas juos į CaF_2 .
2. Ištirta, kad mažabazių KHS hidroterminės sintezės metu susidarančių junginių mechanizmas mišiniuose su AlF_3 gamybos atlieka yra kitoks nei grynuosiuose mišiniuose. Nustatyta, kad mišiniuose su AlF_3 gamybos atlieka esant 0,55 ir 0,66 C/S moliniam santykiui pagrindinis sintezės produktas – girolitas – susidaro greičiau nei grynuosiuose mišiniuose. Be to, pagrindinis junginys, turintis fluoro jonų AlF_3 gamybos atliekos struktūroje, – $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – suyra sudarydamas CaF_2 ir hidrogranatą.
3. Nustatyta, kad didesnio baziškumo mišiniuose su AlF_3 gamybos atlieka (esant 0,83 ir 1,0 C/S moliniam santykiui) sintezės metu susidaro mažesnę C/S molinį santykį turintys KHS: kai C/S – 0,83, pagrindinis sintezės produktas yra girolitas, o kai C/S – 1,0, šis junginys susidaro kartu su 1,13 nm tobermoritu. Be to, kartu su sintezės produktais susidaro CaF_2 ir hidrogranatas. Termodinaminiai skaičiavimai leido patvirtinti, kad grynuosiuose mišiniuose, kuriuose C/S molinis santykis mažesnis, susidaro girolitas ($\Delta G = -1,20$ kJ), o C/S molinį santykį padidinus iki 1,0 šis junginys pradeda persikristalizuoti į 1,13 nm tobermoritą ir ksonotlitą.
4. Ištirta, kad susintetintų KHS ir susidariusio CaF_2 stabilumas 600–1000 °C temperatūros intervale priklauso nuo sintezės produktų mineralinės sudėties. Kai pagrindinis sintezės produktas yra girolitas (C/S = 0,55 ir 0,66), CaF_2 išlieka stabilus visame tirtame temperatūros intervale. O kai vienas iš pagrindinių sintezės produktų yra 1,13 nm tobermoritas (C/S = 0,83 ir 1,0), CaF_2 1000 °C temperatūroje visiškai persikristalizuoja į kuspidiną.
5. Nustatyta, kad skystosios terpės pH vertė turi įtakos Zn^{2+} jonų ($c_{\text{Zn}^{2+}} = 0,3$ g/dm³) adsorbcijai girolitu, nes šarminėje terpėje (pH ~9,0) per 30 s į girolito struktūrą įsiterpia 95 % (28,50 mg Zn^{2+} /g) Zn^{2+} jonų, o per tą laiką rūgštinėje terpėje (pH ~5,6) – tik 68 % (20,43 mg Zn^{2+} /g) Zn^{2+} jonų. Todėl rekomenduojama girolitą naudoti, kai skystosios terpės pH vertė yra šarminė, nes rūgštinėje terpėje šis junginys persikristalizuoja į kitus junginius. Be to, ištirta, kad girolito adsorbcinė geba priklauso nuo hidroterminės sintezės trukmės: sintezės trukmę ilginant nuo 32 h iki 168 h, girolito adsorbcinė geba sumažėja nuo 99 % (29,92 mg Zn^{2+} /g) iki 93 % (27,91 mg Zn^{2+} /g). Įrodyta, jog

adsorbcijos reakcijos šarminėje terpėje vyksta pagal cheminę sąveiką, kuriai aprašyti tinka pseudoantrojo laipsnio kinetinis modelis.

6. Pasiūlyta AlF_3 gamybos atliekos neutralizavimo ir (ar) utilizavimo statinėmis ($25\text{ }^{\circ}C$) ar hidroterminėmis sąlygomis ($200\text{ }^{\circ}C$) naudojant kalcio komponentą turinčius junginius principinė technologinė schema.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Straipsniai Mokslinės informacijos instituto (ISI) pagrindinio sąrašo leidiniuose

1. **Iļina, Aliona**; Baltakys, Kęstutis; Eisinas, Anatolijus. Gyrolite adsorption of Zn^{2+} Ions in acidic and alkaline solutions // Materials science = Medžiagotyra / Kaunas University of Technology, Academy of Sciences of Lithuania. Kaunas: KTU. 2015, vol. 21, no. 1, p. 123–128. ISSN 1392-1320.
2. Baltakys, Kęstutis; **Iļina, Aliona**; Bankauskaitė, Agnė. Thermal properties and application of silica gel waste contaminated with F^{-} ions for C-S-H synthesis / Kestutis Baltakys, Aliona Iļina, Agne Bankauskaite // Journal of thermal analysis and calorimetry. Dordrecht: Springer. 2015, vol. 121, iss. 1, p. 145–154. ISSN 1388-6150.
3. **Iļina, Aliona**; Baltakys, Kęstutis; Baltakys, Marius; Šiaučiūnas, Raimundas. Neutralization and removal of compounds containing fluoride ions from waste silica gel // Revista Romana de materiale = Romanian journal of materials. Bucurest: Serban Solacolu Foundation. 2014, vol. 44, iss. 3, p. 265–271. ISSN 1583-3186.
4. **Iļina, Aliona**; Baltakys, Kęstutis; Eisinas, Anatolijus. The effect of gyrolite structure properties on Zn^{2+} ion adsorption // Desalination and water treatment. Philadelphia, PA: Taylor & Francis. 2016, vol. 57, iss. 4, p. 1756–1765. ISSN 1944-3994.
5. **Iļina, Aliona**; Baltakys, Kęstutis; Eisinas, Anatolijus. The influence of hydrothermal treatment duration on gyrolite synthesis // Revista Romana de materiale = Romanian journal of materials. Bucurest: Serban Solacolu Foundation. 2015, vol. 45, iss. 3, p. 240–243. ISSN 1583-3186.
6. **Iļina, Aliona**; Baltakys, Kęstutis; Bankauskaitė, Agnė; Eisinas, Anatolijus; Kitrys, Saulius. The stability of formed CaF_2 and its influence on the thermal behaviour of C-S-H in CaO-silica gel waste- H_2O system // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, vol. 127, iss. 1, p. 221–228. ISSN 1388-6150.

Publikacijos mokslinių konferencijų pranešimų medžiagoje

1. **Iļina, Aliona**; Baltakys, Kęstutis; Eisinas, Anatolijus. Zn^{2+} jonų adsorbcija girolitu skirtingo rūgštingumo tirpaluose // Medžiagų inžinerija 2013 : respublikinė konferencija : konferencijos pranešimų santrauka, 2013 m. lapkričio 15 d, Kaunas / Kauno technologijos universitetas, Lietuvos medžiagų tyrinėtojų asociacija. Kaunas: Technologija. 2013, p. 16–17. ISSN 2345-0886.

2. **Iļjina, Aliona**; Baltakys, Kęstutis. Crystallization of C-S-H compounds in CaO-waste silica gel-H₂O mixture when CaO/SiO₂ = 0.83 // Proceedings of the BaltSilica 2014, Poznan, Poland, 1–3 June, 2014 / Editors: A. Wawrzynczak, I. Nowak. Poznan: faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, 2014, p. 3. ISBN 9788362783014.
3. **Iļjina, Aliona**; Baltakys, Kęstutis. Crystallization of Z-phase and gyrolite in CaO - waste silica gel - H₂O system // Chemistry and chemical technology : proceedings of the international conference, 25 April, 2014 / Kaunas University of Technology. Kaunas: Technologija, 2014, p. 61–63. ISSN 2351-5643.
4. **Iļjina, Aliona**; Baltakys, Kęstutis; Bankauskaite, Agne; Eisinas, Anatolijus. The stability of synthesized CaF₂ and its influence on the thermal behaviour of C-S-H // 3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, 25–28 August, 2015, Ljubljana, Slovenia: book of abstracts / Editors: Andrei Rotaru, Romana Cerc Korošec. Rostock: Academia Greifswald, 2015, p. 296. PS2.42. ISBN 978-3-940237-34-7.
5. **Iļjina, Aliona**; Baltakys, Kęstutis; Rudelis, Vaidas. Binding peculiarities of F⁻ ions in Ca(OH)₂ – waste silica gel – H₂O system at 25 °C // Proceedings of the BaltSilica 2016, Kaunas, Lithuania, 26–27 May, 2016 / Editors: R. Siauciunas, A. Bankauskaite, G. Vaickelionis. Kaunas: faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology. 2016, p. 83. ISSN 2243-6057.

INFORMACIJA APIE AUTORE

<i>Vardas, pavardė</i>	Aliona Iljina
<i>Tautybė</i>	lietuviė
<i>Gimimo data</i>	1988 m. gruodžio 19 d.
<i>Gimimo vieta</i>	Jonava
<i>Išsilavinimas</i>	
2007–2011	Studijos Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete, chemijos inžinerijos bakalauras
2011–2013	Studijos Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete, chemijos inžinerijos magistras
2013–2016	Doktorantūros studijos Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete
<i>Kontaktai</i>	El. paštas aliona.iljina3@gmail.com

SUMMARY

Relevance of the work

Landfills are one of the easiest solution to the problem of waste disposal methods, but they occupy large areas, they are concentrated air, groundwater and soil pollution sources. According to EU Directive the solid waste landfilling is the least preferable option and should be limited to the necessary minimum to prevent or reduce as far as possible negative effects on the environment. Unfortunately, AlF_3 production waste – silica gel, due to various impurities containing fluoride ions, is not widely used or processed, but instead it is stored in a landfill site.

Most methods (chemical precipitation, nanofiltration etc.) which have been developed to remove fluoride ions have drawbacks, including high initial cost, lack of selectivity, low capacity, and difficulty in operation or regeneration. Due to this reason, it is urgent to propose perspective neutralization methods and find effective application areas of waste silica gel. Only fragmentary data on the neutralization of fluoride ions from the limited solubility of solid materials and waste during hydrothermal synthesis are published in the literature.

It is presumed that during hydrothermal synthesis of calcium silicate hydrates F^- ions in the AlF_3 production waste will be combined into a stable (to 1418 °C) compound, calcium fluoride, and the synthesized product could be used in binders and in the building materials industry. For this reason, by creating the innovative technology of calcium silicate hydrate synthesis from AlF_3 production waste, two goals would be solved: neutralization or/and utilization of this waste and synthesis of new generation calcium silicate hydrate adsorbents.

The aim of this work was to examine the influence of AlF_3 production waste on the crystallization of low base calcium silicate hydrates and their adsorption capacity for heavy metal ions as well as to propose the expedient areas for the application of the mentioned waste.

In order to achieve the aim of the work we had to complete these **goals**:

1. To determine the chemical and mineralogical composition of AlF_3 production waste and evaluate the peculiarities of neutralization or removal F^- ions from this waste.
2. To examine the influence of AlF_3 production waste and molar ratios of CaO/SiO_2 (0.55, 0.66, 0.83, and 1.0) of the primary mixtures on the formation of low base calcium silicate hydrates and to compare with data obtained in the pure mixtures.
3. By experiment to evaluate and according to thermodynamic calculations validate formation mechanism of calcium silicate hydrates and their stability temperature as well as duration intervals.
4. To investigate the stability of synthetic calcium silicate hydrates and formed CaF_2 at 600 – 1000 °C temperature.

5. To evaluate the influence of adsorption kinetic parameters and adsorptive pH values on the reaction of Zn^{2+} ions with different crystallinity gyrolite samples and to describe these reactions by using adsorption kinetic models.
6. To propose the recommendations for the application of AlF_3 production waste.

Scientific novelty of the research

Fluoride ions which are in AlF_3 production waste participated not only in the formation of CaF_2 but also intercalated into the structure of formed calcium silicate hydrates, and also exchanged the sequence of new compounds formation. It was proved that stability of formed CaF_2 in the temperature range 600 – 1000 °C depended on the mineralogical composition of synthesized products and CaO/SiO_2 molar ratio. The adsorption reactions of gyrolite in alkaline solution are specific to chemisorption process which is confirmed by a pseudo second-order model.

Practical significance of the scientific research

The method for calcium silicate hydrates synthesis combining the utilization of AlF_3 production waste and the immobilization of F^- ions in formed products, during hydrothermal treatment, was presented. Synthetic calcium silicate hydrates can be used for zinc ions removal from alkaline solutions. A principal technological scheme has been designed for AlF_3 production waste neutralization and utilization by using Ca containing compounds under static or hydrothermal conditions.

Approval and publication of research results

Results of the research are presented in 6 scientific publications included into the Thomson Reuters Web of Knowledge database: 2 of them published in Journal of Thermal Analysis and Calorimetry; 1 in Desalination and Water Treatment, 2 in Romanian Journal of Materials, and 1 in Materials Science (Medziagotyra). The results of dissertation are reported in 5 conferences proceedings, 4 of which were international: “Medziagu inžinerija” (2013, Lithuania), “BaltSilica” (2014, Poland), “Chemistry and chemical technology” (2014, Lithuania), “3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry” (2015, Slovenia), “BaltSilica” (2016, Lithuania).

Structure and contents of the dissertation

The dissertation consists of the introduction, literature survey, experimental part, results and discussion, conclusions, the list of references and publications on the dissertation topic, as well as appendixes. The list of references includes 180 bibliographic sources. The main results are discussed on 104 pages, illustrated in 15 tables and 50 figures.

Statements presented for defence

1. AlF_3 production waste changes the compound formation mechanism as well as affects the thermal behaviour of them in comparison with pure $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system during hydrothermal synthesis.
2. It was proved that adsorption of gyrolite for zinc ions in alkaline solution is specific to chemisorption process which was confirmed by a pseudo second-order model.

CONCLUSIONS

1. It was determined that dry waste from AlF_3 production consists of 77.67 % silicon dioxide, 8.82 % F^- , and 4.08 % Al_2O_3 . It was found that under static elution conditions (at 25, 50, 75, and 95°C temperatures for 1 h when water to solid ratio were 10 and 500) only 0.5 – 0.6 wt. % of F^- ions are released into liquid medium and other are adsorbed by the main compound – amorphous silica. In addition, the ratio of AlF_3 production waste to the liquid medium affects the stability of $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ which decomposes when w/s is equal to 500 at 25 °C within 1 h. Also, it was found that CaO additive reduces the mobility of fluoride ions by combining them into CaF_2 .
2. It was found that in the mixtures with AlF_3 production waste the compounds formation mechanism during low base calcium silicate hydrates hydrothermal treatment occurs differently than in pure mixtures. It was estimated that in mixtures when CaO/SiO_2 molar ratio equal to 0.55 and 0.66 the main synthesis compound – gyrolite – formed faster than in pure mixtures. Besides, the main compound in the AlF_3 production waste containing F^- ions, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, decomposed and new compounds are formed: CaF_2 and hydrogarnet.
3. It was found that in higher basicity mixtures (CaO/SiO_2 molar ratio 0.83 and 1.0) calcium silicate hydrates compounds with a smaller CaO/SiO_2 ratio were formed, as was expected based on the molar ratio of the initial mixture CaO/SiO_2 : when CaO/SiO_2 molar ratio 0.83 – gyrolite is dominated product, and with CaO/SiO_2 molar of 1.0 – the mentioned compound formed together with 1.13 nm tobermorite. Moreover, calcium fluoride and hydrogarnet formed together with synthesis products. Thermodynamic calculations confirmed that in the mixture with a smaller ratio ($C/S = 0.55$ and 0.66), gyrolite ($\Delta G = -1.20$ kJ) is the main compound, and by increasing CaO/SiO_2 molar ratio from 0.83 to 1.0 it gradually recrystallizes into 1.13 nm tobermorite and xonotlite in pure mixtures.
4. It was determined that, thermal stability of synthetic calcium silicate hydrates and formed CaF_2 depends on the mineralogical composition of synthesized compounds, because when the main product of synthesis was gyrolite, ($\text{CaO/SiO}_2 = 0.55$ and 0.66) hydrothermally formed CaF_2 remained stable in all explored temperature range. Meanwhile, when the main product of synthesis

was 1.13 nm tobermorite, ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.83$ and 1.0) CaF_2 fully recrystallized into cuspidine at 1000°C temperature.

5. It was found that the pH values of adsorption solution has a significant importance for Zn^{2+} ion adsorption ($c_{\text{Zn}^{2+}} = 0.3 \text{ g/dm}^3$) process on gyrolite, because after 30 s 95 % of Zn^{2+} ions (28.50 mg Zn^{2+}/g) intercalated in to gyrolite structure in alkaline solution (pH ~ 9.0), whereas in acidic solution (pH ~ 5.6) only – 68 % (20.43 mg Zn^{2+}/g). It is recommended to use gyrolite when pH of adsorptive is alkaline because in solution with lower pH value (~ 5.6), this compound recrystallized into other compounds. It was determined that gyrolite adsorption capacity also depends on the hydrothermal synthesis duration, because by prolonging the duration of synthesis from 32 h to 168 h, the adsorption capacity of gyrolite decreased from 99 % (29.92 mg Zn^{2+}/g) to 93 % (27.91 mg Zn^{2+}/g), respectively. It was found that the adsorption reactions of gyrolite in alkaline solution were specific to chemisorption process which was confirmed by a pseudo second-order model.
6. The principal technological scheme has been designed for AlF_3 production waste neutralization or utilization by using calcium containing compounds under static (25 °C) or hydrothermal (200 °C) conditions.

UDK 661.68+666.965+628.4.038](043.3)

SL344. 2017-04-11, 2 leidyb. apsk. I. Tiražas 50 egz.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas