

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

VALDAS RUDELIS

SILIKAGELIO SU ĮSITERPUSIAIS ALIUMINIO
IR FLUORO JONAIŠ INOVATYVIOS
PERDIRBIMO TECHNOLOGIJOS

Daktaro disertacija
Technologiniai mokslai, Chemijos inžinerija (T 005)

2020, Kaunas

Disertacija rengta 2016–2020 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Silikatų technologijos katedroje ir AB „Lifosa“.

Mokslinis vadovas:

Prof. dr. Kęstutis BALTAKYS (Kauno technologijos universitetas, technologiniai mokslai, chemijos inžinerija (T 005)).

Interneto svetainės, kurioje skelbiama disertacija, adresas:

<http://ktu.edu>

Redagavo:

Rozita Znamenskaitė (leidykla „Technologija“)

TURINYS

Santrumpos ir simboliai	4
Įvadas.....	5
1. Literatūrinių duomenų analizė.....	8
1.1. Aliuminio fluorido gamybos technologijos.....	8
1.1.1. Sausasis AlF_3 gamybos būdas	8
1.1.2. AlF_3 gamyba iš heksafluorsilicio rūgšties	10
1.1.3. AlF_3 gamyba iš heksafluorsilicio rūgšties sausuoju būdu.....	12
1.1.4. Jonų mainų technologija	15
1.1.5. AlF_3 gamyba šlapiuoju būdu (heksafluorsilicio rūgšties neutralizacija aliuminio hidroksidu)	16
1.2. Silikagelio su priemaišomis panaudojimo galimybės.....	19
1.3. Azoto dujų adsorbcijos ir desorbcijos duomenų interpretavimas	22
1.3.1. Adsorbcijos izotermių klasifikacija	22
1.3.2. Histerezės kilpų kilmė ir klasifikacija	24
1.3.3. Paviršiaus ploto apskaičiavimas Brunauerio–Emmetto–Tellerio (BET) metodu.....	26
2. Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika	28
2.1. Cheminės analizės metodai, pritaikyti AlF_3 gamybos atliekos – silikagelio – cheminei sudėčiai nustatyti.....	29
2.1.1. Silicio dioksido (SiO_2) kiekio nustatymas.....	29
2.1.2. Al_2O_3 nustatymas	30
2.1.3. Fluoro jonų nustatymas.....	30
2.2. Taikyti instrumentinės analizės metodai.....	30
2.2.1. Rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė (RSFA).....	30
2.2.2. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA).....	31
2.2.3. Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK).....	31
2.2.4. Granulimetrinės sudėties ir paviršiaus ploto nustatymas	31
2.2.5. Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM)	31
2.3. Kita tyrimų metodika	32
2.4. Savitojo paviršiaus ploto nustatymas taikant bet metodą.....	33
3. Rezultatai ir jų aptarimas	36
3.1. Silikagelio su priemaišomis fizikinės ir cheminės savybės.....	36
3.2. Temperatūros įtaka silikagelio su priemaišomis aktytumui	44
3.3. Fluoro jonų šalinimo iš silikagelio ypatumai laboratorinėmis sąlygomis	53
3.3.1. Fluoro jonų išplovimas statinėmis ir dinaminėmis sąlygomis	53
3.3.2. Mechaninės aktyvacijos bei šarminės prigimties junginių įtaka F^- jonų koncentracijai silikagelio su priemaišomis bandiniuose	60
3.3.3. Gautų produktų fizikinės ir cheminės savybės	82
3.4. Fluoro jonų šalinimas iš silikagelio gamybinėmis sąlygomis	89
4. Išvados.....	95
Literatūros sąrašas.....	96
Mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas	103
Padėka	104
Priedai	105

SANTRUMPOS IR SIMBOLIAI

- AEEP – Europos fosfatinių trąšų asociacija
- BET metodas – Brunauerio, Emmeto ir Tellerio metodas
- C/S – molinis CaO ir SiO₂ santykis
- DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
- IFA – tarptautinė trąšų asociacija
- PM – palyginamoji medžiaga
- PM-165 – palyginamoji medžiaga, degta 165 °C temperatūroje
- PM-188 – palyginamoji medžiaga, degta 188 °C temperatūroje
- PM-550 – palyginamoji medžiaga, degta 550 °C temperatūroje
- PTFE – politetrafluoroetenas (teflonas)
- RSFA – rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė
- RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė
- SEM – skenuojamoji elektroninė mikroskopija
- S_{pav} – paviršiaus plotas, apskaičiuotas pagal dalelių granulimetrinę sudėtį
- S_{BET} – paviršiaus plotas, nustatytas pagal adsorbuotą azoto dujų kiekį taikant BET metodą
- S-100 – silikagelio su priemaišomis bandinys, džiovintas 100 °C temperatūroje
- S-165 – silikagelio su priemaišomis bandinys, degtas 165 °C temperatūroje
- S-188 – silikagelio su priemaišomis bandinys, degtas 188 °C temperatūroje
- S-550 – silikagelio su priemaišomis bandinys, degtas 550 °C temperatūroje
- S-1000 – silikagelio su priemaišomis bandinys, degtas 1000 °C temperatūroje
- V/K – vandens ir kietųjų dalelių santykis

IVADAS

Atliekų tvarkymas ir taršos mažinimas Lietuvos Respublikoje ir Europos Sąjungoje yra prioritetinės aplinkos apsaugos sritys. Jos yra reglamentuotos įstatymais, o jų svarba nurodyta aplinkos apsaugos strategijoje ir veiksmų programoje (EU Implementation of the Circular Economy Action Plan; Eurostat Waste Statistics). Eurostat'o duomenimis, Europos Sąjungoje kasmet susidaro daugiau kaip 184 mln. tonų gamybos atliekų, o štai Lietuvoje – ~2,6 mln. tonų. Ekonominiu požiūriu, priimtinausia atliekas kaupti sąvartynuose, tačiau jie užima didelius plotus, yra koncentruoti oro, gruntinių vandenų bei grunto taršos šaltiniai. Todėl ieškoma patrauklių technogeninių atliekų perdirbimo būdų, kurie leistų sukurti pridėtinės vertės produktus.

Aluminiio fluorido gamyba yra susijusi su didžiuliais toksiškų ir aplinkai pavojingų atliekų kiekiais, t. y. pasaulyje per metus pagaminama apie 1 mln. tonų aluminiio fluorido bei generuojama apie 3 mln. tonų atliekų. Pažymėtina, kad daugiau nei 60 % minėtų atliekų yra užteršta fluoro jonais, kurių koncentracija gali siekti net iki 10 %. Atliekų kiekis ir jų toksiškumas priklauso nuo pasirinkto gamybos būdo: sausojo fluorito (kalcio fluorido – CaF_2) ar iš heksafluorsilicio rūgšties. Aluminiio fluoridas dažniausiai gaminamas (~60 %) sausuoju fluorito būdu naudojant kalcio fluoridą, aluminiio hidroksidą ir sieros rūgštį. Gamybos procesą sudaro: dujinio vandenilio fluorido gavimas iš fluorito ir šios rūgšties neutralizacija aluminiio hidroksidu. Šitoks AlF_3 gamybos būdas pasižymi didelėmis gamtinių žaliavų ir energijos sąnaudomis, t. y. gaminant 1 toną AlF_3 yra sunaudojama ~4,4 tonos žaliavų ir ~1,5 MWh (~5 MJ) energijos. Taigi dėl didėjančių fluorito (per pastaruosius metus pakilo ~2 kartus) ir energijos kainų šis metodas tampa ekonomiškai nepatrauklus. Be to, sausasis gamybos būdas ne tik imlus žaliavoms, bet ir išmetami didžiuliai kiekiai atliekų, t. y. gaminant 1 toną AlF_3 produkcijos susidaro ~3,3 tonos atliekų. Didžiąją dalį atliekų (~2,7 tonos) sudaro sieros rūgštimi ir fluoro jonais užterštas gipsas. Dažniausiai ši atlieka be papildomo apdorojimo ar neutralizavimo transportuojama į sąvartynus. Pažymėtina, kad kalcio sulfato panaudojimą riboja sieros rūgšties ir fluoro jonų likučiai. Todėl alternatyvių pigesnių žaliavų bei pelningesnės gamybos technologijos, tokios kaip heksafluorsilicio rūgšties perdirbimas, tampa vis patrauklesnės. Literatūros duomenimis, apie 20 % pasaulinės AlF_3 produkcijos gaminama minėtu būdu.

Remiantis skirtingais literatūros šaltiniais, pasaulyje per metus pagaminama iki 3 mln. tonų heksafluorsilicio rūgšties. Nors ši rūgštis yra koncentruotas fluoro jonų šaltinis, didžioji dalis utilizuojama sąvartynuose ir tik 0,5 mln. tonų panaudojama geriamojo vandens fluoravimui (turi būti išvalyta nuo sunkiųjų metalų ir kt. priemaišų), silikatų sintezėje ir aluminiio fluorido gamyboje. Didžiausia dalis, ~0,2 mln. tonų, naudojama aluminiio fluorido gamyboje. Šiuo metu yra taikomos 2 pagrindinės AlF_3 gamybos iš heksafluorsilicio rūgšties technologijos. Pirmoji technologija paremta heksafluorsilicio rūgšties konversija į vandenilio fluoridą, kuris toliau naudojamas AlF_3 gamybai. Vandenilio fluorido gamyba iš heksafluorsilicio rūgšties yra sudėtingas procesas, apimantis daug stadijų ir agregatų. Be to, gaminant vieną toną bevandenio vandenilio fluorido, sunaudojama iki 30 tonų grynos sieros

rūgštis, kurios regeneracija yra sudėtinga. Be to gaminant 1 toną HF susidaro apie 0,55 tonos silikagelio, užteršto fluoro jonais. Todėl plačiausiai taikoma aliuminio fluorido gamyba paremta tiesiogine heksafluorsilicio rūgštis neutralizacija aliuminio hidroksidu (šlapiuoju būdu).

Literatūros duomenimis, pasaulyje daugiau nei 17 % aliuminio fluorido gaminama minėtu būdu. Gaminant 1 toną aliuminio fluorido šlapiuoju būdu, sunaudojama apie 1,2 tonos heksafluorsilicio rūgštis ir ~1 tona aliuminio hidroksido. Bendras žaliavų kiekis, sunaudojamas 1 tonai produkcijos pagaminti šlapiuoju būdu, yra beveik 2 kartus mažesnis nei reikalingas taikant sausąją gamybos būdą. Tačiau, rūgštis neutralizacijos metu susidaro apie 0,67 tonos silikagelio, užteršto fluoro jonais, kuris tiekiamas į sąvartynus. Bendras susidarančių atliekų kiekis gaminant 1 toną aliuminio fluorido svyruoja nuo 1 iki 1,3 tonos, o tai yra apie 3 kartus mažiau lyginant su sausuoju gamybos būdu. Be to, sukūrus ir pritaikius inovatyvias technologijas atliekų kiekis, susidarantis gaminant 1 toną aliuminio fluorido šlapiuoju būdu, gali būti sumažintas iki 0,3 tonos:

- 1) naudojant filtrų ir absorbcijos sistemas, fluoro emisija į orą gali būti sumažinta iki 0,015 kg tonai AlF_3 pagaminti;
- 2) apdorojant vandeninius atliekų srautus kalkėmis, fluoro emisija į vandenį gali būti sumažinta iki 0,1 kg tonai AlF_3 pagaminti;
- 3) panaudojant atplovimo ir kitas apdorojimo technologijas fluoro kiekis silikagelyje gali būti sumažintas iki leistinų normų (GOST 3956-76).

Pažymėtina, kad dėl disociacijos, tirpumo, V/K santykio bei SiO_2 adsorbcinių savybių fluoro jonų koncentracijos sumažinimas silikagelyje yra sudėtinga technologinė problema.

Darbo tikslas – nustatyti AlF_3 gamybos technologinių parametrų įtaką susidarančios atliekos – silikagelio su aliuminio ir fluoro jonais – cheminei bei mineralinei sudėčiai ir jo savybėms.

Darbo uždaviniai:

- 1) Išnagrinėti terminio apdorojimo iki 1000 °C temperatūros įtaką silikagelio su aliuminio ir fluoro jonais bandinių sandarai ir savybėms;
- 2) Ištirti statinių, dinaminių ir mechaninės aktyvacijos apdorojimo sąlygų bei šarminės prigimties junginių įtaką silikagelio su priemaišomis bandinių cheminei ir mineralinei sudėčiai;
- 3) Nustatyti geriausių apdorotų silikagelio su priemaišomis bandinių stabilaus egzistavimo temperatūrinį intervalą ir fizikines savybes;
- 4) Pritaikyti optimalias silikagelio apdorojimo sąlygas aliuminio fluorido pramoninės gamybos linijoje.

Mokslinis darbo naujumas

Įrodyta, kad keičiant apdorojimo sąlygas (statines, dinamines ir mechaninę aktyvaciją) bei šarminės prigimties junginius (NH_4OH , $Ca(OH)_2$, $NaOH$, Al_2O_3) galima silikagelio sudėtyje minimizuoti fluoro jonų koncentraciją iki 1,5 %. Pirmą kartą nustatyta, kad skystojoje terpėje, atskirtoje taikant mechaninį apdorojimą ar

atplovimą šarminės prigimties tirpalais nuo AlF_3 gamybos atliekos – silikagelio, kristalizuojasi aliuminio ir fluoro jonų turintys junginiai – aliuminio fluoridas, kalcio fluoridas ir/arba katoitas.

Praktinė vertė

Pasiūlyta priemonių pašalinimo iš silikagelio technologija, pagal kurią fluoro jonų koncentraciją silikagelyje galima sumažinti iki 1,5 % bei padidinti tikslinio produkto (aliuminio fluorido) išeigą. Remiantis gautais darbo rezultatais, AB „Lifosa“ pramoninėje aliuminio fluorido gamybos linijoje buvo sumontuota papildoma įranga ir atlikti gamybiniai bandymai.

Darbo aprobavimas ir publikavimas

Disertacinio darbo tema paskelbtos 2 mokslinės publikacijos leidiniuose su citavimo indeksu, įtrauktuose į *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazę. Darbo rezultatai pristatyti 4 tarptautinėse mokslinėse konferencijose.

Darbo apimtis

Disertaciją sudaro įvadas, literatūrinių duomenų analizė, eksperimentinė dalis, tyrimų rezultatai bei jų aptarimas, išvados, 89 literatūros šaltinių sąrašas, mokslinių publikacijų sąrašas, priedų sąrašas. Pagrindinė medžiaga išdėstyta 107 puslapiuose, įskaitant 40 lentelių ir 57 paveikslus.

Disertacijos ginamieji teiginiai

- 1) Silikagelis su aliuminio ir fluoro jonais yra mezoporė medžiaga, kurią degant kinta jos struktūra ir savitasis paviršiaus plotas.
- 2) Efektyviausia F^- jonų šalinimo iš AlF_3 gamybos atliekos – silikagelio – technologija yra silikagelio apdorojimas amoniakiniu vandeniu esant statinėms sąlygoms.

1. LITERATŪRINIŲ DUOMENŲ ANALIZĖ

1.1. Aliuminio fluorido gamybos technologijos

Pasaulyje per metus pagaminama apie 1 mln. tonų aliuminio fluorido (AlF_3), o didžiausia jo dalis sunaudojama aliuminio lydymosi temperatūros sumažinimui aliuminio pramonėje [1]. Be to, šis junginys naudojamas stiklo pramonėje, gaminant baltas glazūras, keramikoje, katalizatorių gamyboje ir kitose pramonės šakose [2]. Pramonėje aliuminio fluoridas gaminamas dviem būdais:

- 1) sausuoju fluorito (kalcio fluorido, CaF_2) būdu:



- 2) iš heksafluorsilicio rūgšties.

Abu šie gamybos procesai generuoja didelius kiekius atliekų: gaminant 1 toną AlF_3 sausuoju fluorito būdu susidaro 2,7 tonos anhidrito atliekos, o štai gaminant 1 toną AlF_3 šlapiuoju heksafluorsilicio rūgšties neutralizacijos būdu susidaro ~0,7 tonos silikagelio atliekos [3]. Minėtos atliekos yra užterštos fluoro jonais, todėl jų perdirbimas ir panaudojimas kituose procesuose yra sudėtingas. Todėl įmonės, gaminančios AlF_3 , ieško būdų, kaip sumažinti fluoro jonų koncentraciją keičiant gamybos procesą arba apdorojant gaunamas atliekas.

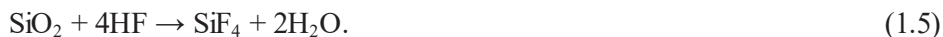
1.1.1. Sausasis AlF_3 gamybos būdas

Pasaulyje apie 60 % visos AlF_3 produkcijos gaminama sausuoju gamybos būdu, kuris susideda iš dviejų etapų [3, 4]:

- 1) dujinio HF gavimas iš fluorito ir sieros rūgšties;
- 2) AlF_3 gamyba iš dujinio HF ir Al_2O_3 .

Vandenilio fluorido rūgšties susidarymo reakcija (1.1 lygtis) yra endoterminė, todėl ši rūgštis sintetinama sukamosiose krosnyse 200–300 °C temperatūroje (1.1 pav., 1) [5]. Į krosnį tiekiami pradiniai komponentai (CaF_2 , H_2SO_4) moliniu santykiu 1:1 (1.1 lentelė), reakcija (1.1 lygtis) vykdoma 4–6 valandas, o jos išeiga yra lygi 50 % [3]. Po sintezės gaunami 40 % koncentracijos HF rūgšties garai ir kalcio sulfatas, užterštas fluoro jonais. Gauti HF rūgšties garai tiekiami į skruberius (2) dulkėms, elementinei sierai ir kitoms priemaisoms pašalinti. Švarios dujos tiekiamos į pagrindinį AlF_3 gamybos reaktorių (3) (pseudoverdančio sluoksnio) (1.1 pav.), kur vyksta pagrindinė sausojo gamybos būdo reakcija tarp aliuminio oksido ir HF rūgšties (1.2 lygtis). Sintezės metu gaunamo aliuminio fluorido grynumas yra >90 %. Po pagrindinės reakcijos gaunamose dujose lieka apie 8 % HF rūgšties garų, todėl jos yra tiekiamos pradiniam aliuminio oksido apdorojimui reaktoriuje (4) (1.1 pav.). Toliau dujos su 2–4 % HF rūgšties garų, tiekiamos į sukamąją krosnį (5), kur vyksta aliuminio oksido gamyba iš aliuminio hidroksido. Pažymėtina, kad sukamojoje krosnyje (1) gauti HF rūgšties garai gali būti suskystinti ir tada tiekiami į pagrindinį AlF_3 gamybos reaktorių. Pastarasis būdas įprastai vadinamas drėgnuoju HF gamybos būdu, o taikant šį metodą yra pagaminama apie 18 % pasaulinės AlF_3 produkcijos [3].

Susidaręs silicio dioksidas reaguoja su reakcijos metu išsiskiriančia fluoro rūgštimi:



Dalis SiF_4 pasišalina dujų pavidalu, o kita dalis toliau reaguoja su fluoro rūgštimi sudarydama heksafluorsilicio rūgštį, kuri lieka tirpale:



Gamybos metu 10–50 % fluoro (nuo jo bendro kiekio) virsta dujiniu SiF_4 , kuris kartu su garais absorbuojamas vandeniu absorbcijos sistemoje [4, 16]. Absorbcijos metu susidaro heksafluorsilicio rūgštis:



Proceso metu susidariusi heksafluorsilicio rūgštis dažniausiai gryninama ir tiekama kitų produktų gamybai arba parduodama kaip produktas. Retais atvejais gauta rūgštis utilizuojama sąvartynuose, tačiau dėl didėjančių aplinkosauginių reikalavimų bei kalcio fluorido kainos utilizuojamos heksafluorsilicio rūgšties kiekis mažėja [17].

Remiantis skirtingais literatūros šaltiniais, pasaulyje per metus pagaminama nuo 1,5 mln. iki 3 mln. tonų heksafluorsilicio rūgšties ir tik apie 0,5 mln. tonų panaudojama geriamojo vandens fluoravimui (turi būti išvalyta nuo sunkiųjų metalų ir kt. priemaišų), silikatų sintezei ir mažo tankio aliuminio fluorido gamybai (1.3 lentelė) [2, 14, 18, 19]. Be to, ši rūgštis naudojama silicio, keramikos bei stiklo gamybai, rauginant gyvulių odas, rūgštinant alyvą, konservuojant medieną, naikinant pelėsius, rūdis ir dėmes tekstilėje, kaip valymo bei sterilizavimo agentas ir kitur [18]. Pažymėtina, kad dėl kylančių fluorito kainų yra kuriamos naujos ekonomiškai patrauklios aliuminio fluorido gamybos technologijos, leidžiančios panaudoti heksafluorsilicio rūgštį ir sumažinti taršą aplinkai [5].

1.3 lentelė. Heksafluorsilicio rūgšties panaudojimas [2, 14]

Panaudojimo sritis	Kiekis, t/m
Gryna H_2SiF_6 (vandens fluoravimui)	~100 000
Silikatų sintezėje	>100 000
AlF_3 gamyboje	~200 000
SiF_4 gamyboje	30 000
Kitose srityse	30 000

Šiuo metu yra taikomos 2 pagrindinės AlF_3 gamybos technologijos panaudojant heksafluorsilicio rūgštį. Pirmoji gamybos technologija paremta bevandenės vandenilio fluorido rūgšties gamyba iš heksafluorsilicio rūgšties ir jos HF konversija į aliuminio fluoridą. Ši aliuminio fluorido gamybos technologija dažnai vadinama sausąja heksafluorsilicio rūgšties konversija. Antroji gamybos technologija paremta tiesiogine heksafluorsilicio rūgšties neutralizacija aliuminio hidroksidu. Tikėtina, kad ateityje šios technologijos bus atsisakyta dėl mažo produkto tankio, taip pat dėl didelės produkto savikainos bei dėl aplinkosauginių problemų [20, 21]. Nepaisant to, ši gamybos technologija yra nuolat atnaujinama dėl technologinio paprastumo.

1.1.3. AlF_3 gamyba iš heksafluorsilicio rūgšties sausuoju būdu

Kaip minėta anksčiau, AlF_3 gaminant iš heksafluorsilicio rūgšties sausuoju būdu pirma yra pagaminamas tarpinis produktas – HF rūgštis, kuri reaguodama su aliuminio oksidu sudaro aliuminio fluoridą (1.1 pav.). Vandensilicio fluorido gamyba iš heksafluorsilicio rūgšties yra sudėtingas procesas, o šiuo metu taikomos daugiau nei 5 technologijos šios rūgšties sintezei [22–24].

Vieną pirmųjų HF gamybos technologijų iš heksafluorsilicio rūgšties sukūrė „Tennessee Corporation“ (JAV) prieš daugiau nei 50 metų [25]. Vėliau ji buvo ištobulinta, tačiau pirmąją gamyklą pastatė UAB „Wengfu“ tik 2008 m. (Kinija) [18]. Gamykloje taikoma technologija, paremta heksafluorsilicio rūgšties reakcija su sieros rūgštimi:



Supaprastintai galima užrašyti tokia lygtimi:

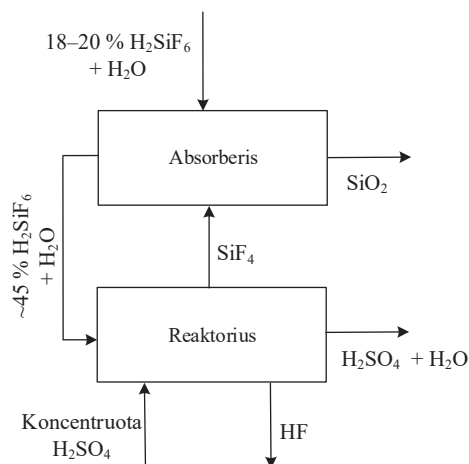


Gamyba susideda iš dviejų pagrindinių stadijų: heksafluorsilicio rūgšties koncentravimu adsorberyje (1.9 lygtis) ir heksafluorsilicio rūgšties skaidymo sieros rūgštimi pagrindiniame reaktoriuje (1.8 lygtis) (1.2 pav.). Pradinė heksafluorsilicio rūgštis tiekama koncentravimui, kuriam vykstant SiF_4 absorbcijos metu rūgšties koncentracija padidėja nuo 18–24 % iki daugiau nei 45 % (1.2 pav.) [26, 27]. Reakcijų metu susidaręs silikagelis atskiriamas filtruojant, o koncentruotas rūgšties tirpalas tiekiamas į pagrindinį reaktorių, kuriame reaguoja su sieros rūgštimi. Pagrindiniame reaktoriuje susidaro vandenilio fluorido, sieros rūgšties ir SiF_4 mišinys. Atskyrus komponentus, SiF_4 tiekiamas heksafluorsilicio rūgšties koncentravimui, vandenilio fluoridas – aliuminio fluorido gamybai (1.1 pav.), o sieros rūgštis koncentruojama ir grąžinama į gamybą arba tiekama fosforo rūgščiai gaminti.

Pagrindiniai technologijos privalumai [26, 28, 29]:

- 1) gamybos efektyvumą mažai lemia heksafluorsilicio rūgšties užterštumas kitais komponentais;
- 2) paprastesnis srautų valdymas, nes pagrindiniai produktai yra skystosios ar dujinės agregatinės būsenos.

Pažymėtina, kad gamybos metu susiduriama su dideliais atliekų perdirbimo, valymo ir neutralizavimo iššūkiais. Gaminant vieną toną bevandenio vandenilio fluorido, sunaudojama apie 30 tonų grynos sieros rūgšties [4, 18]. Panaudotos rūgšties valymo ir koncentravimo metu susidaro daugiau nei 10 tonų užteršto vandens, kuris turi būti išvalytas [18, 27]. Be to, gaminant 1 toną HF susidaro apie 0,55 tonos silikagelio, užteršto fluoro jonais (1.8 reakcija) [18, 27, 30].

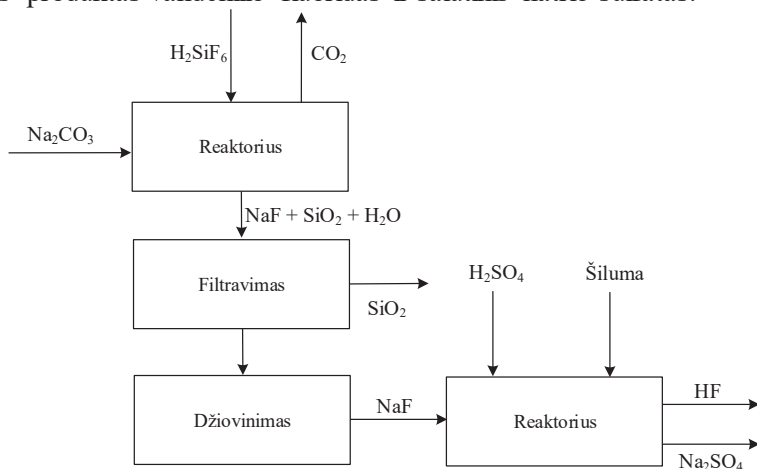


1.2 pav. HF gamybos iš heksafluorsilicio rūgšties tiesiogine reakcija su sieros rūgštimi blokinė schema [18, 26]

Autonominėse gamylose (tai gamyklos, negaminančios papildomų produktų) vandenilio fluoridas gali būti sintetinamas per tarpines heksafluorsilicio rūgšties druskas: amonio fluoridą, natrio fluoridą, natrio heksafluoro silikatą, natrio bifloridą ir kt. (1.3 pav. ir 1.4 pav.) [18, 26]. Gamybos technologija priklauso nuo tarpinės druskos pasirinkimo. Pavyzdžiui, naudojant natrio karbonatą ir sintetinį tarpinį junginį natrio fluoridą, pagrindinės reakcijos, vykstančios proceso metu, yra:



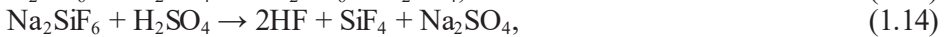
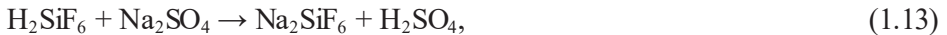
Gamybos metu heksafluorsilicio rūgštis neutralizuojama natrio karbonatu (1.11 lygtis), o gauto silikagelio, natrio fluorida ir vandens suspensija filtruojama (1.3 pav.) [31]. Atskyrus silikagelį, natrio fluoridas džiovinamas ir kartu su sieros rūgštimi tiekiamas į pagrindinį HF gamybos reaktorių. Reakcijos metu susidaro pagrindinis produktas vandenilio fluoridas ir šalutinis natrio sulfatas.



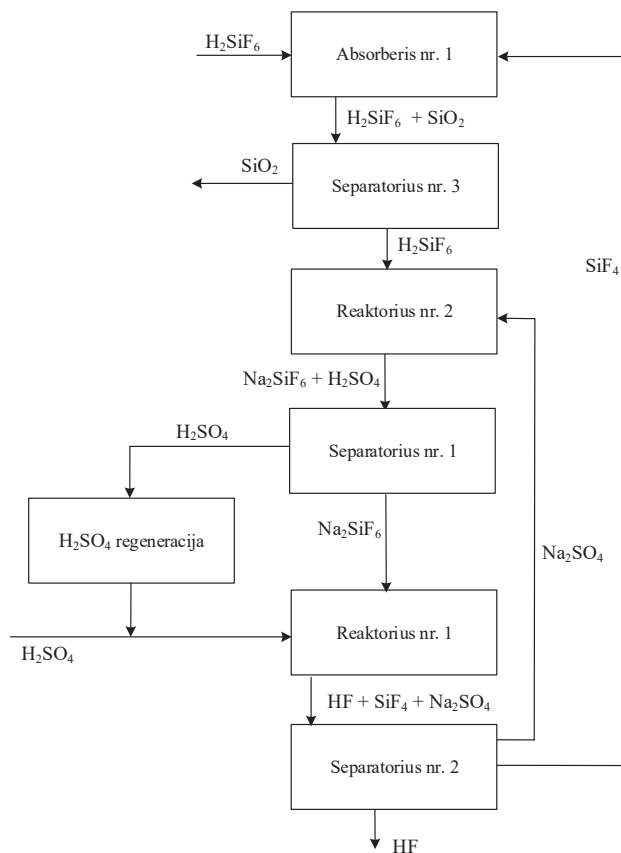
1.3 pav. HF gamybos iš heksafluorsilicio rūgšties per tarpinę druską blokinė schema [18, 26]

Ši technologija ekonomiškai nėra patraukli, nes jai reikia didelio pradinių žaliavų kiekio, t. y. gaminant 1 toną vandenilio fluorida sunaudojama ~1,2 tonos heksafluorsilicio rūgštis, ~2,5 tonos sieros rūgštis ir ~2,7 tonos natrio karbonato. Be to, gamybos metu susidaro ~0,6 tonos silikagelio, užteršto fluoro jonais, ir ~3,5 tonos natrio sulfato. Šitas junginys gali būti gryninamas ir tiekiamas į kitas pramonės šakas, pvz., popieriaus ar stiklo gamybai.

Kitas, daug patrauklesnis, vandenilio fluorida gamybos būdas yra tarpinio natrio heksafluoro silikato (Na_2SiF_6) sintezė ir tolimesnis skaidymas į vandenilio fluorida [18]. Pagrindinės reakcijos, vykstančios proceso metu, gali būti aprašytos tokiomis lygtimis:



Heksafluorsilicio rūgštis neutralizacija natrio sulfatu (1.13 lygtis) vykdoma reaktoriuje nr. 2, esant žemai temperatūrai, nes aukštesnėje nei 100 °C skyla reakcijos produktas – natrio heksafluoro silikatas (1.4 pav.) [18]. Reakcijos metu gauta sieros rūgštis nuo natrio heksafluoro silikato atskiriama separatoriuje nr. 1 ir tiekama regeneracijai. O štai natrio heksafluoro silikatas tiekiamas į pagrindinį reaktorių nr. 1, ten aukštesnėje nei 100 °C temperatūroje reaguoja su koncentruota sieros rūgštimi susidarant vandenilio fluoridui, silicio tetrafluoridui ir natrio sulfatui. Gauti produktai atskiriami separatoriuje nr. 2 ir tiekiami į kitas gamybos stadijas (1.4 pav.). Natrio silikatas grąžinamas į reaktorių nr. 2 reakcijai su heksafluorsilicio rūgštimi, silicio tetrafluoridas tiekiamas į absorberį nr. 1 heksafluorsilicio rūgštis koncentravimui, o vandenilio fluorida – aliuminio trifluorida gamybai. Nors ši gamybos technologija daugeliu aspektų yra pranašesnė už kitas (mažesnis naudojamos rūgštis tūris, minimizuotas atliekų susidarymas), tačiau ji pramoniniu būdu nėra taikoma, nes tiek HF gamybai, tiek žaliavų ir tarpinių produktų regeneracijai yra naudojamas didelis skaičius įrenginių [26]. Verta paminėti, kad antrame reaktoriuje (1.4 pav.) susidariusi sieros rūgštis praskiedžiama vandeniu, esančiu koncentruotoje heksafluorsilicio rūgštyje. Šios rūgštis koncentravimas iki 85 % techniškai yra įmanomas, tačiau ribojamas įrangos dydžio bei fluoro priemaišų rūgštyje [26, 32]. Todėl praskiestos sieros rūgštis srautas turėtų būti naudojamas trąšų gamybai, pvz., paprastojo superfosfato, dikalcio fosfato, amonio sulfato [26].

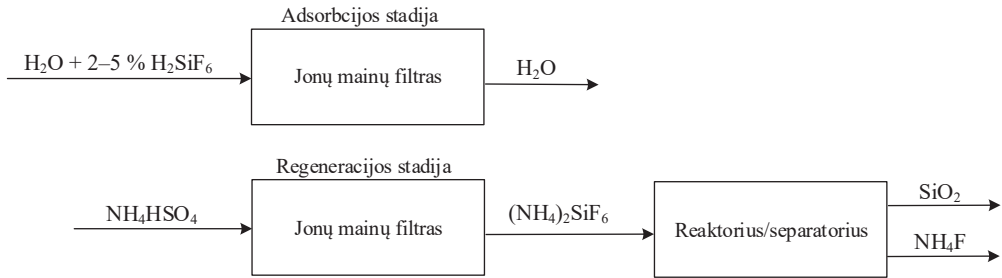


1.4 pav. HF gamybos iš heksafluorsilicio rūgšties per tarpinį junginį – natrio heksafluoro silikatą – blokinė schema [18, 26]

1.1.4. Jonų mainų technologija

Mažos koncentracijos (2–5 %) heksafluorsilicio rūgštis gali būti perdirbta į amonio fluoridą, naudojant šarminius jonų mainų filtrus (1.5 pav.) [33]. Dažniausiai jonų mainų filtrai montuojami ant besisukančio būgno, leidžiančio atidirbusius filtrus pakeisti regeneruotais. Jonų mainų technologinę liniją galima suskirstyti į 4 pagrindinius etapus. Pirmajame etape vandeninis heksafluorsilicio rūgšties tirpalas tiekiamas per filtrą iki išotinimo fluoro jonais, o antrajame yra regeneruojamas amonio sulfatu, susidarant tirpiai amonio heksafluorsilicio rūgšties druskai. Trečiajame etape ši druska reaktoriuose/separatoriuose skaidoma į silicio dioksidą (silikagelį) ir amonio fluoridą (1.5 pav.). Šitas junginys skyla į amoniaką ir vandenilio fluoridą (ketvirtasis etapas), kuris tiekiamas aluminio fluorida gamybai (1.1 pav.). Fluoro jonų koncentracija po adsorbcijos vandenyje yra mažiau nei 100 ppm. [26].

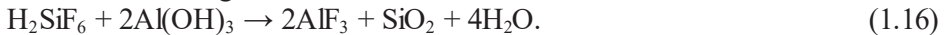
Jonų mainų technologija tinka tik mažos koncentracijos heksafluorsilicio rūgšties apdorojimui, taip pat dėl sudėtingos perskyrimo technologijos ekonomiškai nėra naudinga HF gamybai [31]. Ši technologija tinkama galutiniam heksafluorsilicio rūgšties, susidariusios po sąveikos su sieros rūgštimi (1.2–1.4 pav.), apdorojimui.



1.5 pav. NH_4F gamybos iš heksafluorsilicio rūgšties jonų mainų metodu blokinė schema [33]

1.1.5. AlF_3 gamyba šlapiuoju būdu (heksafluorsilicio rūgšties neutralizacija aliuminio hidroksidu)

Pirmąjį žinomą aliuminio fluorido gamybos būdą iš heksafluorsilicio rūgšties ir aliuminio hidroksido užpatentavo Austrijos kompanija „ChemieLinz“ daugiau nei prieš 60 metų [18, 34]. Šis gamybos būdas dėl reakcijos vandeninėje terpėje vadinamas šlapiuoju. Literatūros duomenimis, pasaulyje daugiau nei 17 % aliuminio fluorido gaminama minėtu būdu [6]. Pagrindinis skirtumas tarp anksčiau aptartų gamybos technologijų ir šlapijo gamybos būdo yra tarpinės vandenilio fluorido rūgšties gamyba. Šlapiuoju metodu aliuminio fluoridas susidaro tiesioginės reakcijos tarp heksafluorsilicio rūgšties ir aliuminio hidroksido metu:



Šios reakcijos metu susidaro mažo tankio aliuminio fluoridas (700–800 kg/t), kurio išeiga aliuminio gamyboje yra didesnė lyginant su didelio tankio aliuminio fluoridu, tačiau gamybos technologija yra paprastesnė. Aliuminio fluorido gamybą heksafluorsilicio rūgšties neutralizacijos aliuminio hidroksidu būdu galima suskirstyti į 5 pagrindinius etapus: pradinių žaliavų sandėliavimas, neutralizacijos reakcija, kristalizacija, degimas ir galutinio produkto fasavimas (1.6 pav.) [3, 28]. Gamyba šlapiuoju būdu dažniausiai vykdoma periodiškai, t. y. kai sukaupiamas pakankamas heksafluorsilicio rūgšties kiekis.

Aliuminio fluorido gamybai naudojamas aliuminio hidroksidas yra perkamas ir sandėliuojamas uždaruose sandėliuose (2) (1.6 pav.). O štai heksafluorsilicio rūgštis, gauta fosforo rūgšties gamybos metu, kaupiama talpyklose (1), pagamintose iš anglinio plieno ir iš vidaus padengtose rūgščiai atsparia antikorozine danga.

Heksafluorsilicio rūgšties neutralizacija aliuminio hidroksidu (1.16 reakcija) vykdoma periodinio veikimo reaktoriuose su maišykle (3) (1.6 pav.). Šie reaktoriai užpildomi heksafluorsilicio rūgštimi, kuri yra homogenizuojama ir pašildoma iki darbinės temperatūros (~80 °C). Kai pasiekiami reikiama temperatūra, dozuojamas aliuminio hidroksidas. Heksafluorsilicio rūgšties neutralizacija aliuminio hidroksidu reaktoriuje vykdoma ~30 minučių, esant ~100 °C temperatūrai. Reakcijos pabaiga nustatoma pagal liekamąjį heksafluorsilicio rūgšties laidumą. Po reakcijos susidariusi aliuminio fluorido trihidrato ir silikagelio suspensija perskiriama vakuuminio filtru (4) (1.6 pav.). Silikagelis, praplautas vandeniu, tiekiamas į sąvartynus, o aliuminio fluorido trihidrato tirpalas – į kristalizatorius (6). Aliuminio fluorido trihidrato kristalizacija vykdoma 90 °C temperatūroje (didėjant temperatūrai mažėja

- 3) atidirbusias karštas dujas iš reaktoriaus ir sukamosios krosnies galima panaudoti fluorito džiovinimui ir reagentų pašildymui;
- 4) pritaikant nusodinimo technologijas fluoro jonų išmetimas į vandenį gali būti sumažintas iki 5 kg tonai AlF_3 ;
- 5) pritaikant atplovimo ir kitas apdorojimo technologijas sumažinti sunkiųjų metalų ir fluoro jonų koncentracijas gipse iki leistinų normų.

Įdiegus valymo ir apdorojimo technologijas atliekų, susidarančių sausosios gamybos metu kiekis gali būti sumažintas keletą kartų, tačiau dėl ekonominių priežasčių ir didėjančios fluorito kainos investuoti į šias technologijas neapsimoka.

Vienas seniausių AlF_3 gamybos būdų yra šlapiasis, paremtas heksafluorsilicio rūgšties neutralizacija aliuminio hidroksidu. Tokios gamybos metu susidarančių atliekų kiekis 1 tonai produkcijos yra lygus 1,3 tonos, ir gali būti sumažintas iki 0,3 tonos:

- 1) naudojant filtrų ir absorbcijos sistemas, fluoro emisija į orą gali būti sumažinta iki 0,015 kg tonai AlF_3 pagaminti;
- 2) apdorojant vandeninius atliekų srautus kalkėmis, fluoro emisija į vandenį gali būti sumažinta iki 0,1 kg tonai AlF_3 pagaminti;
- 3) pritaikant atplovimo ir kitas apdorojimo technologijas fluoro kiekis silikagelyje gali būti sumažintas iki leistinų normų.

Pažymėtina, kad dėl disociacijos, tirpumo, V/K santykio bei SiO_2 adsorbicinių savybių fluoro jonų koncentracijos sumažinimas silikagelyje yra sudėtinga technologinė problema. Todėl pramonės įmonės ieško efektyvių būdų silikagelio apdorojimui ir panaudojimui kituose pramonės šakose.

1.2. Silikagelio su priemaisomis panaudojimo galimybės

Mokslinėje literatūroje pateikiami tik teoriniai duomenys apie neapdoroto silikagelio su priemaisomis panaudojimą. Daugiausia tyrimų šioje srityje atliko KTU mokslininkai. Vienus pirmųjų tyrimų silikagelio su priemaisomis utilizavimo cementuose atliko N. Mandeikytė su bendraautorais [36]. Autoriai tyrė silikatinio cemento gamybą iš silikagelio su priemaisomis, kalkių bei fosfogipso. Nustatyta, kad naudojant minėtas atliekas galima pagaminti rišamąją medžiagą, kietėjančią aplinkos temperatūroje arba šūtinant, kurios stiprio gniuždant vertės yra lygios net 18 MPa. Iširta, kad stiprio vertes lemia susidariusių etringito ir kalcio hidrosilikatų santykis hidratuotame bandinyje. Tolimesni tyrimai parodė [36], kad rišamąją medžiagą presuojant (36 mm skersmens ir 36 mm aukščio bandiniai) bei šūtinant 90 °C temperatūroje, bandiniai pasižymi 21,5 MPa stipriu gniuždant, o jų atsparumo šalčiui ir vandens įmirkio vertės atitinka silikatinųjų plytų standarto reikalavimus.

D. Vaičiukynienė su bendraautorais [36, 37] tyrė silikagelio su priemaisomis utilizavimo galimybę cemento akmenyje. Autoriai nustatė, kad standartiniuose betono bandiniuose didinant džiovinimo silikagelio su priemaisomis priedo kiekį iki 15 %, mažėja bandinių stipris gniuždant. Autoriai teigia, kad stiprio mažėjimą lemia aliuminio fluorido trihidrato ir kalcio hidroksido sąveikos metu susiformuojantis kalcio fluoridas. Skirtingi rezultatai gauti tyrimams naudojant 800 °C temperatūroje (1 h) degtą silikagelį su priemaisomis. Nustatyta, kad cemento hidratacijos metu degtas silikagelio su priemaisomis priedas reaguoja su kalcio hidroksidu bei sudaro

pusiau kristalinius kalcio hidrosilikatus. Išmatuota, kad po 28 hidratacijos parų 10 % priedas turi teigiamos įtakos bandinių gniuždomojo stiprio vertėms, kurios padidėja apie 5–7 MPa. Verta paminėti, kad tyrimuose nepateikiama duomenų apie fluoro jonų stabilumą cemento akmenyje.

Vieni pirmųjų bandymų silikagelį su priemaišomis panaudoti geopolimerinio betono sintezei buvo nesėkmingi, nes keičiant mišinių sudėtis geriausių gautų bandinių stiprio gniuždant vertės nesiekė net 3 MPa [39]. Vėlesniuose tyrimuose D. Vaičiukynienė su bendraautoriais [40] silikagelį su priemaišomis naudojo šarmais aktyvuotų priedų, skirtų cementui, gamyboje. Atliekant tyrimus buvo paruošti skirtingi silikagelio ir molio mišiniai (0:1; 1:9; 1:3; 1:1), kurie vėliau aktyvuoti natrio hidroksidu ir termiškai 600 °C temperatūroje (3 h). Nustatyta, kad silikagelio ir molio mišinį paveikus natrio šarmu tarp pradinių komponentų vyksta intensyvios reakcijos, kurių metu susidaro natrio aliuminio hidrosilikatai, o fluoro jonai surišami į kalcio fluoridą. Pastebėta, kad silikagelio priedas pagerino bandinių mechanines savybes: didžiausiomis stiprio gniuždant vertėmis (17,50 MPa) pasižymėjo bandinys, kuriame buvo 25 % aliuminio fluorida. Pažymėtina, kad ši vertė buvo beveik 3 kartus didesnė nei kontrolinio molio bandinio.

P. Krivenko ir kt. [41] tyrė natrio silikatu (Na_2SiO_4) aktyvuoto silikagelio su priemaišomis įtaką cemento bandinių hidratacijos ypatumams. Eksperimentų pradžioje silikagelis buvo sumaišytas su skystuoju natrio silikato stiklu 1:1 (pagal masę). Pastebėta, kad šios medžiagos reaguoja tarpusavyje ir sudaro kristalinį Na_3AlF_6 bei amorfinį $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Toliau gautas priedas buvo sumaišytas su vandeniu, naudojamu cemento tešlai gaminti, kad silikagelio su priemaišomis kiekis cemento bandiniuose atitiktų 0,5; 1,0; 1,5 ir 2,0 %. Nustatyta, kad naudojamas priedas keičia ankstyvosios hidratacijos mechanizmą: 1) didina pagrindinės hidratacijos reakcijos metu išsiskyrusios šilumos kiekį; 2) ilgina indukcinio periodo trukmę; 3) skatina tiek kristalinių, tiek amorfinių kalcio hidrosilikatų bei kalcio hidroaluminatų kristalizaciją. Be to, po 28 hidratacijos parų bandinio su 1,5 % silikagelio stiprio gniuždant vertės buvo apie 38 % didesnės lyginant su bandiniu be priedo. Aptartuose moksliniuose darbuose [36–41] nenustatytas bandinių ilgaamžiškumas bei fluoro jonų stabilumas.

Kiti mokslininkai ištyrė, kad silikagelis su priemaišomis gali būti naudojamas pucolaninėms medžiagoms gaminti, į aplinką neišskiriant F^- jonų turinčių junginių. R. Kaminskas su bendraautoriais [42–44] nustatė, kad 600 °C temperatūroje išdegus 20 % molio ir 80 % silikagelio su priemaišomis mišinį, jo pucolaninis aktyvumas padidėja net 2 kartus ir yra lygus 230–260 mgCaO/g. Be to, nustatyta, kad toliau didinant degimo temperatūrą mišinio pucolaninis aktyvumas mažėja. Tolimesni teoriniai ir eksperimentiniai tyrimai parodė, kad siekiant surišti fluoro jonus į stabilus junginius (CaF_2 ir MgF_2), gaminant pucolaninį priedą reikia naudoti 10–20 % klinties. Pažymėtina, kad pucolaninio priedo su klintimi (degimo temperatūra – 700 °C) aktyvumas yra 250 mgCaO/g. Autoriai tirdami sintetinio pucolaninio priedo įtaką cemento hidratacijai nustatė, kad šis priedas skatina tiek etringito kristalizaciją, tiek kalcio silikatų hidratacijos reakcijas. Taip pat autoriai nustatė, kad betono gaminiuose keičiant cementą pucolaniniu priedu (5–15 %), bandinių gniuždomojo stiprio vertės padidėja iki 5 %. Pažymėtina, kad cemento hidratacijos metu (iki 3 mėn.) didžioji

fluoro jonų dalis lieka surišta kalcio fluoride, o į skystąją terpę atpalaiduojama mažiau nei 1 ppm.

Kita potenciali silikagelio panaudojimo sritis – kalcio hidrosilikatų sintezė [45–48]. A. Iljina su bendraautoriais [45–47] tyrė silikagelio su priemaišomis utilizavimo/panaudojimo galimybę vienbazių kalcio hidrosilikatų (molinio CaO/SiO_2 santykis – 0,55; 0,66; 0,83; 1,0) sintezei hidroterminėmis sąlygomis. Autoriai nustatė, kad mažo baziškumo mišiniuose ($\text{CaO/SiO}_2 = 0,55$ ar $0,66$) silikagelis su priemaišomis skatina girolito kristalizaciją, o $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, esantis silikagelio struktūroje, suyra sudarydamas kalcio aliumohidratų bei kalcio fluoridą. Tačiau didesnio baziškumo mišiniuose ($\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ ar $1,00$) susidaro girolito ir $1,13$ nm tobermorito mišinys. Autoriai eksperimentinius rezultatus patvirtino termodinaminiais skaičiavimais pateikdami kalcio hidrosilikatų susidarymo mechanizmą bei jų patvaraus egzistavimo temperatūros bei trukmės intervalus. Vėlesni tyrimai parodė, kad hidroterminės sintezės metu produktuose susidariusio kalcio fluoro terminis stabilumas priklauso nuo pradinių mišinių sudėties, nes kai $\text{CaO/SiO}_2 = 0,55$ ar $0,66$, šis junginys išlieka stabilus iki 1000 °C, o kai $\text{CaO/SiO}_2 = 0,83$ ar $1,00$ – persikristalizuoja į kuspidiną.

Literatūros duomenimis, silikagelis su priemaišomis gali būti panaudotas NaA ceolito sintezei [49, 50]. Autoriai nustatė, kad šis ceolitas gali būti susintetintas hidroterminėmis sąlygomis arba ultragarsu apdorojant silikagelio, aliuminio hidroksido, natrio hidroksido ir vandens suspensijas. Efektyvesnis sintezės metodas yra naudojant ultragarsą, nes po 24 apdorojimo valandų gautas produktas pasižymi didesniu kristališkumu laipsniu (25,81 %).

R. Sarkar ir kt. [51] nustatė, kad, silikagelį su priemaišomis naudojant baltojo porceliano gamybai, galima sumažinti gaminių degimo temperatūrą nepablogėjant jų eksploatacinėms savybėms.

A. Krysztakiewicz su bendraautoriais [30] tyrė silikagelio panaudojimą gumos užpildų, natrio ar kalio silikato gamyboje ir kitose srityse. Teigiama, kad norint praktiškai pritaikyti silikagelį pirmiausia turi būti pašalinti fluoro jonai. Todėl vėlesniame darbe [27] ištirtas karštu vandeniu apdoroto silikagelio panaudojimas gumos užpildų gamybai. Autoriai teigia, kad silikagelio bandinį apdorojant 90 – 100 °C temperatūros vandeniu, fluoro jonų koncentraciją galima suamžinti nuo $1,7$ % iki $0,2$ %. Verta paminėti, kad silikagelį apdorojant karštu vandeniu dalis fluoro išgaruoja į aplinką, be to, darbe autoriai nepateikia naudojamo vandens ir kietųjų dalelių santykio.

Išsamesni duomenys apie fluoro jonų pašalinimo galimybę iš silikagelio struktūros pateikti A. Iljinos ir kt. darbe [47]. Autoriai nustatė, kad temperatūra turi teigiamos įtakos $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, esančio silikagelio struktūroje, irimui, nes padidinus apdorojimui naudojamo vandens temperatūrą nuo 25 °C iki 95 °C ($V/K = 10$) šio junginio kiekis sumažėja apie $1,5$ karto. Šis junginys visiškai suyra tik esant dideliame vandens ir kietųjų dalelių santykiui ($V/K = 500$). Autoriai teigia, kad fluoro jonų pašalinimo galimybę lemia silikagelio su priemaišomis adsorbcinės savybės bei mikrostruktūra (poros, dalelių dydis). Todėl 1.3 literatūros apžvalgos poskyryje aptarta vidinės struktūros nustatymo galimybė azoto dujų adsorbcijos metodu.

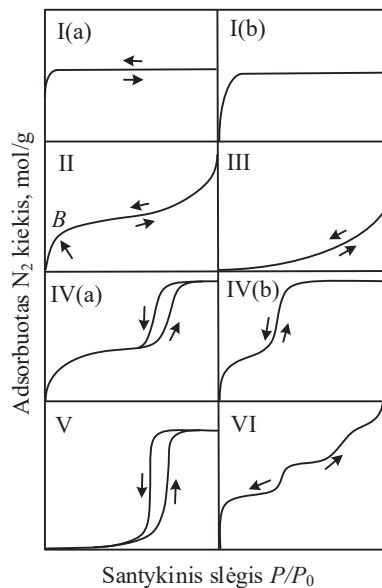
1.3. Azoto dujų adsorbcijos ir desorbcijos duomenų interpretavimas

Medžiagos sandara (paviršiaus mikrostruktūra, savitasis paviršiaus plotas, vyraujantis porų dydis ir jų pasiskirstymas pagal spindulius, kristalų dydis ir forma) yra viena pagrindinių charakteristikų, lemiančių jos taikymo sritis ir eksploatacines savybes [52–56]. Įprastai moksliniuose tyrimuose, analizuojant aktyviųjų medžiagų savybes, naudojamos azoto dujų adsorbcijos ir desorbcijos izotermės [56–64]. Azoto dujų izotermių analizė yra sudėtinga, todėl, remiantis IUPAC ir kita moksline literatūra [63–84], šiame skyriuje aptarta jų klasifikacija ir gaunamų rezultatų interpretavimas.

Adsorbuotų azoto dujų kiekis gali būti matuojamas bet kuriais vienetais, tačiau pateikiant duomenis rekomenduojama, kad adsorbuotas kiekis būtų išreikštas moliais grame panaudoto adsorbento [71, 74, 76, 78]. Paprastesniam adsorbcijos duomenų palyginimui adsorbcijos izotermės pateikiamos grafine forma, išreiškiant adsorbuotą kiekį (mol/g) ir santykinį slėgį (P/P_0); čia P – adsorbcijos garų pusiausvirasis slėgis bandinio celėje, o P_0 – sočiųjų adsorbcijos garų slėgis adsorbcijos temperatūroje.

1.3.1. Adsorbcijos izotermių klasifikacija

1985 metais IUPAC rekomendacijose adsorbcijos izotermės buvo suskirstytos į 6 tipus, tačiau per pastaruosius 3 dešimtmečius buvo įvardinti įvairūs nauji izotermių tipai ir buvo įrodyta, kad jie yra glaudžiai susiję su porų struktūra [76]. Todėl 2015 metais patikslinta pirminė IUPAC adsorbcijos izotermių ir histerezės kilpų klasifikacija. Atnaujinta adsorbcijos izotermių klasifikacija pateikta 1.7 paveiksle.



1.7 pav. Adsorbcijos izotermių klasifikacija [76]

I tipo izotermės būdingos mikroporėms medžiagoms, pasižyminčioms santykinai mažomis išorinio paviršiaus ploto vertėmis (pvz., aktyvintosios anglis,

molekuliniai ceolitiniai sietai, aktyvieji oksidai) [70–82]. I tipo izotermė yra įgaubta P/P_0 ašies atžvilgiu, o adsorbuotas dujų kiekis artėja prie didžiausios vertės. Adsorbuotą dujų kiekį lemia prieinamas mikroporos tūris, o ne vidinis paviršiaus plotas. Staigus mikroporų užpildymas esant mažam P/P_0 santykiui vyksta dėl padidėjusios adsorbento ir adsorbuojamos medžiagos sąveikos siaurose mikroporose (molekulinių matmenų mikroporose). I(a) tipo izotermės būdingos medžiagoms, pasižymintiems daugiausia siauromis mikroporomis (plotis $< \sim 1$ nm), o I(b) tipo izotermės būdingos medžiagoms, kurių porų dydis pasiskirsto platesniame intervale, įskaitant platesnes mikroporas ir galimai siauras mezoporas ($< \sim 2,5$ nm).

II tipo izotermės būdingos neporingoms ir makroporėms medžiagoms [70–82]. Kreivės formą lemia neribotas daugiamolekulinis adsorbuotų azoto dujų sluoksnio formavimasis iki didelių P/P_0 verčių. Staigus kreivės pokytis, taškas B (tiesinės dalies pradžia), paprastai atitinka vienmolekulinio sluoksnio formavimosi pabaigą. Priešingai, laipsniškas pokytis (t. y. mažiau raiškus taškas B) rodo vienmolekulinės ir daugiasluoksnės adsorbcijos perdangą. Įprastai, kai $P/P_0 = 1$, adsorbuotų azoto dujų daugiamolekulinio sluoksnio storis didėja neribotai.

III tipo izotermės atveju taško B nėra, todėl nėra identifikuojamas vienmolekulinio sluoksnio formavimasis [70–82]. Šiuo atveju sąveika tarp adsorbento ir adsorbato yra palyginti silpna, o adsorbuotos azoto molekulės yra susitelkusios aktyviuose centruose. Priešingai nei II tipo izotermės atveju, esant soties slėgiui (t. y. esant $P/P_0 = 1$) adsorbuotas dujų kiekis yra ribotas. III tipo izotermės būdingos neporingoms arba makroporėms kietosioms medžiagoms.

IV tipo izotermėmis pasižymi mezoporai adsorbentai, pvz., daugelis oksidų gelių, pramoniniai adsorbentai, molekuliniai sietai [70–82]. Adsorbcijos procesą mezoporėse medžiagose lemia sąveika tarp adsorbento ir adsorbtyvo, taip pat sąveika tarp kondensuotų molekulių. Šiuo atveju po vienmolekulinio ir daugiamolekulinio sluoksnių formavimosi ant mezoporų sienelių (pasižyminčios tokia pat kreive, kaip ir atitinkama II tipo izotermės dalis), seka dujų kondensacija porose. Tai fenomenalus reiškinys, nes kondensacija vyksta esant slėgiui P , mažesniau už skysčio prisotinimo slėgį P_0 . Todėl tipinis IV tipo izotermių bruožas yra kintamo ilgio prisotinimo tiesė (kartais pavaizduojama ekstremumo tašku). IV(a) tipo izotermės atveju kondensaciją porose lydi histerezės kilpa. Tai įvyksta, kai porų plotis viršija kritinį plotį, kuris priklauso nuo adsorbcijos sistemos ir temperatūros (pvz., azoto adsorbcijos metu cilindrinėse porose, esant 77 K temperatūrai, histerezės kilpa prasideda porose, platesnėse nei ~ 4 nm). Adsorbentams, kurių mezoporos yra mažo pločio (< 4 nm), pastebimos grįžtamosios IV(b) tipo izotermės. Iš esmės IV(b) tipo izotermės būdingos medžiagoms su kūginės ar cilindrinės formos mezoporomis, kurios yra aklinos smailiajame gale.

V tipo izotermės forma mažų P/P_0 santykių intervale (0–0,5) dėl silpnos sąveikos tarp adsorbento ir adsorbato yra panaši į III tipo izotermę [74, 76]. O štai esant didesniau P/P_0 santykiui, adsorbuotos molekulės sudaro klasterius ir užpildo poras. V tipo izotermės pastebimos vandeniui adsorbuojantis ant hidrofobinių mikro- ir mezoporų adsorbentų.

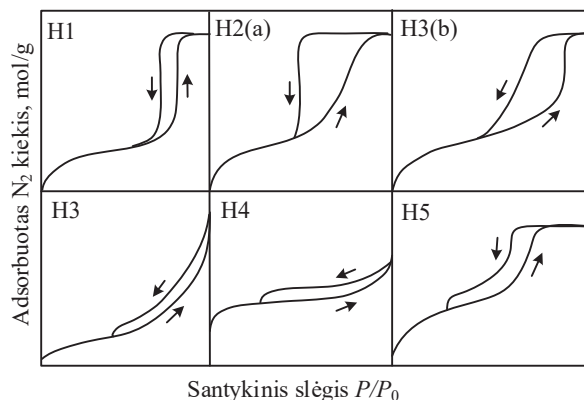
Grįžtamoji laipsniška VI tipo izotermė būdinga adsorbcijai sluoksnis po sluoksnio ant labai tolygaus, neporingo paviršiaus [76]. Šiuo atveju laiptelio aukštis

parodo kiekvieno adsorbuoto sluoksnio talpą, o kampo aštrumas priklauso nuo sistemos ir temperatūros.

1.3.2. Histerezės kilpų kilmė ir klasifikacija [70–82]

Histerezės kilpos susidaro daugiamolekulinio sluoksnio srityje ir paprastai yra susijusios su adsorbato kondensacija porose bei su adsorbcijos metastabilumu. Atviroje poroje (pvz., cilindrinės formos) uždelsta kondensacija įvyksta dėl adsorbuoto daugiamolekulinio sluoksnio metastabilumo. Iš to išplaukia, kad tokių porų rinkinyje histerezės kilpos adsorbcijos dalis nėra termodinaminėje pusiausvyroje. Kadangi garinimo metu nevyksta dalelių/atomų/molekulių aglomeracija, desorbcijos stadija prilygsta grįžtamajam skysčio–garų perėjimui, todėl jei poros užpildomos panašiu į skystį kondensatu, termodinaminė pusiausvyra nusistovi desorbcijos dalyje.

Medžiagose, kuriose vyrauja įvairios formos poros, desorbcijos kreivė priklauso nuo porų tinklo ir individualių porų blokavimo. Šie reiškiniai atsiranda, jei į plačią porą adsorbtyvas gali pakliūti tik per siaurus kanalus (pvz., butelio kaklelio formos poros). Plačiosios poros užpildomos įprastai ir išlieka pilnos desorbcijos metu, kol siaurieji kanalai ištuštėja esant mažesniai garų slėgiui. Porų tinkle desorbcijos slėgis priklauso nuo kanalų tarp porų dydžio ir erdvinio jų pasiskirstymo. Jei skersmuo nėra per mažas, porų tinklas gali ištuštėti esant santykiniam slėgiui, atitinkančiam perkoliacijos ribą (t. y. slėgių skirtumas abipus kanalo). Tokiu atveju, remiantis izotermės desorbcijos kreive, galima gauti informaciją apie porų kanalo dydį. Teoriniai ir eksperimentiniai tyrimai atskleidė, kad kanalo skersmeniui esant mažesniai už kritinį dydį (azoto dujų atveju maždaug 4–6 nm, kai temperatūra lygi 77 K), desorbcijos iš didesnių porų mechanizmas apima ir kavitaciją (t. y. savaiminį dujų burbuliukų susidarymą ir augimą metastabiliame kondensuotame fluide). Kavitacijos efektas vyksta tam tikruose mikro-mezoporuose silicio dioksiduose, ceolituose, moliuose, taip pat kai kuriose aktyvintuosiose anglyse. Priešingai nei vykstant porų blokavimo/perkoliacijos kontroliuojamam garavimui, kavitacijos atveju negalima gauti kiekybinės informacijos apie porų dydį ir jų pasiskirstymą. Taigi histerezės kilpos yra susijusios su porų struktūros ypatybėmis ir adsorbcijos mechanizmu. Remiantis IUPAC klasifikacija, kuri dabar yra pratęsta atsižvelgiant į naujesnes išvadas, išskiriami 6 pagrindiniai histerezės kilpų tipai (1.8 pav.).



1.8 pav. Histerezės kilpų klasifikacija [76]

H1 tipo histerezės kilpa būdinga medžiagoms, turinčioms cilindrinės poras arba sudarytas iš panašaus dydžio sferinių dalelių. Šiuo atveju porų tinklo efektas yra minimalus, o stačios, siauros kilpos yra aiškus uždelstos kondensacijos požymis adsorbcijos dalyje. Be to, H1 tipo histerezės kilpos gali būti ir butelio kaklelio formos porų tinkluose, kur kanalo (kaklo) ir porų skersmenys yra panašūs. Šio tipo histerezės kilpos būdingos struktūrizuotuose silicio dioksiduose (pvz., MCM-41, MCM-48, SBA-15), kai kuriuose kontroliuotų porų stikluose ir tvarkingai išdėstytose mezoporėse anglyse.

H2(a) histerezės kilpa yra trikampio formos su stačia desorbcijos šaka. Šio tipo kilpos būdingos medžiagoms, kuriose vyrauja netvarkingos butelio kaklelio formos poros (t. y. skirtingo dydžio ir pasiskirstymo), todėl H2(a) tipo histerezei svarbus porų tinklo poveikis. Labai stati desorbcijos dalis gali būti priskiriama arba porų blokavimui siaurame porų kaklelių intervale, arba kavitacijos sukeltam garavimui. H2(a) tipo histerezės kilpomis pasižymi daugybė silicio dioksido gelių, kai kurie aktyvieji stiklai. O štai H2(b) tipo kilpa taip pat siejama su porų blokavimu, tačiau porų kaklelių pločių paskirstymo intervalas yra daug didesnis. Šio tipo histerezės kilpos būdingos silicio dioksido putoms, silikageliui, apdorotam hidroterminėmis sąlygomis ir kt.

H3 tipo histerezės kilpoms būdingi du išskirtiniai bruožai: 1) siaura histerezės kilpa; 2) adsorbcijos ir desorbcijos atšakos sutampa esant $P/P_0 > 0,3$ (apatinė desorbcijos kreivės riba paprastai yra kavitacijos sukeltame P/P_0 intervale). Šio tipo histerezės kilpos būdingos medžiagoms, kuriose vyrauja plyšio formos poros tarp lygiagrečių kristalinių plokštelių.

H4 tipo histerezės kilpa pasižymi beveik lygiagrečiomis ir horizontaliomis adsorbcijos ir desorbcijos šakomis. H4 histerezės kilpos būdingos ceolitams ar angliai su siauromis plyšio formos poromis. Pažymėtina, kad medžiagos, pasižymincios H4 tipo histerezės kilpa, yra mikro- ir mezoporės.

H5 tipo histerezės kilpa yra neįprasta, ji turi savitą formą, susietą su porų struktūromis, kuriose yra ir atvirų, ir iš dalies uždarų mezoporų. H5 histerezės kilpų bruožas yra staigus desorbcijos dalies kryptis žemyn.

Pažymėtina, kad praktikoje medžiagos pasižymi įvairaus dydžio ir formos poromis, todėl dažniausiai sutinkami histerezių kilpų deriniai, kurie interpretuojami pasitelkiant matematinius skaičiavimus ir kitus instrumentinės analizės tyrimus (pvz., skenuojamoji elektroninė mikroskopija).

1.3.3. Paviršiaus ploto apskaičiavimas Brunauerio–Emmetto–Tellerio (BET) metodu [70, 73, 74, 76, 78, 80]

Nepaisant tam tikrų teorinių pagrindų silpnumo, Brunauerio–Emmetto–Tellerio metodas yra plačiausiai taikomas poringų ir miltelinio tipo medžiagų paviršiaus ploto skaičiavimams. Tam tikrais atvejais apskaičiuotos BET ploto vertės (naudojant tiksliai apibrėžtą II arba IV(a) tipo izotermę) gali būti laikomos aktyvių adsorbcijos centrų plotu (t. y. efektyviu plotu, tinkamu adsorbuoti tam tikrą adsorbatą). BET metodo taikymas susideda iš dviejų etapų: 1) izotermė pateikiama BET koordinatėse ir apskaičiuojama vienmolekulinio sluoksnio X_m talpos vertė; 2) naudojant X_m vertę apskaičiuojama BET ploto vertė (S_{BET}). II ir IV tipo izotermėms X_m skaičiuojamas tiesiniame P/P_0 intervale $\sim 0,05\text{--}0,35$. Tačiau IV tipo izotermių atveju naudojamą intervalą vertinti reikia atsargiai, nes dujų kondensacija porose gali įvykti ir esant gana mažoms santykinio slėgio P/P_0 vertėms. Tiesinis BET intervalas gali būti pasislinkęs link mažesnio santykinio slėgio kristalinėms medžiagoms, pasižyminčioms energetiškai homogenišku paviršiumi. Apskaičiuotos BET ploto vertės priklauso nuo adsorbcinės ir darbinės temperatūros bei skaičiavimams taikomo santykinio slėgio P/P_0 intervalo. Pažymėtina, kad remiantis BET teorija, skaičiuojant BET ploto vertes, turi būti įvertinama C_{BET} konstanta, kuri eksponentiškai susijusi su vienmolekulinio sluoksnio adsorbcijos energija. Visuotinai priimtina, kad C_{BET} vertė parodo izotermės formą BET diapazone. Taigi, jei C vertė yra ne mažesnė kaip ~ 80 , izotermės kreivė yra aštri, o taškas B – gana gerai apibrėžtas (1.7 pav.). Būtent šį bruožą Brunaueris ir Emmetas pirmiausia nustatė kaip vienmolekulinio sluoksnio pabaigos ir daugiasluoksnės adsorbcijos pradžią. Jei C yra žemas ($< \sim 50$), taško B negalima identifikuoti kaip vieno izotermės taško. Tada pastebimas vienmolekulinio ir daugiamolekulinio sluoksnių persidengimas, o apskaičiuotos X_m vertės turi būti įvertintos atsižvelgiant į galimas paklaidas. Kai $C < 2$, izotermė yra III arba V tipo (1.7 pav.) ir BET metodas netaikomas. Didelė C vertė ($> \sim 150$) paprastai siejama su stipria sąveika tarp adsorbento ir adsorbtivo arba siaurų mikroporų užspildymu.

Kaip minėta anksčiau, BET metodas gali būti taikomas daugeliui II ir IV tipo izotermių, tačiau matavimus reikia atlikti itin atsargiai esant mikroporoms (t. y. su I tipo izotermėmis bei I ir II arba I ir IV tipų deriniais). Esant mikroporoms gali būti neįmanoma atskirti vienmolekulinio ir daugiamolekulinio sluoksnių formavimosi nuo mikroporų užpildymo, ir teisingai nustatyti BET grafiko tiesinį intervalą yra sudėtinga. Todėl prieš atliekant skaičiavimus būtina įvertinti šiuos dydžius:

- C_{BET} vertės turi būti teigiamos;
- BET lygtis gali būti taikoma tik tame intervale, kuriame $n(1 - P/P_0)$ reikšmės didėja tolygiai su P/P_0 reikšmėmis;
- P/P_0 vertė, atitinkanti X_m , turi būti pasirinktame BET intervale.

Reikia pabrėžti, kad netgi įvertinus šiuos parametrus, vienmolekulinio sluoksnio talpos vertė turi būti vertinama atsargiai. Taigi BET plotas, apskaičiuotas medžiagoms

su mikroporomis, neturi būti traktuojamas kaip tikrasis paviršiaus plotas. Apskaičiuotos vertės rodo numanomą paviršiaus plotą.

Apibendrinant literatūros duomenų analizę galima teigti, kad plačiausiai taikomas sausasis aliuminio fluorido gamybos būdas iš kalcio sulfato, sieros rūgšties ir aliuminio hidroksido. Taikant šią gamybos technologiją, gaminant 1 toną AlF_3 yra sunaudojama ~4,4 tonos žaliavų ir ~1,5 MWh (~5 MJ) energijos. Be to, gamybos metu generuojami didžiuliai kiekiai atliekų, t. y. gaminant 1 toną AlF_3 produkcijos susidaro ~3,3 tonos atliekų. Pažymėtina, kad atliekų panaudojimą riboja sieros rūgšties ir fluoro jonų likučiai jose. Taigi dėl didėjančių fluorito ir energijos kainų šis metodas tampa ekonomiškai nepatrauklus, o pelningesnės alternatyvos, tokios kaip heksafluorsilicio rūgšties konversija į aliuminio fluoridą, – vis patrauklesnės. Skaičiuojama, kad apie 20 % pasaulinės AlF_3 produkcijos gaminama antruoju būdu. Gamybos metu susidaro apie 0,67 tonos silikagelio, užteršto fluoro jonais, kuris dažniausiai tiekiamas į sąvartynus. Silikagelio panaudojimą riboja didelė fluoro jonų koncentracija (iki 10 % sausųjų medžiagų), o jų pašalinimo galimybę lemia silikagelio su priemaišomis adsorbcinės savybės bei mikrostruktūra (savitasis paviršiaus plotas, vyraujantis porų dydis ir jų pasiskirstymas pagal spindulius, kristalų dydis ir forma). Todėl mokslinėje literatūroje daugiausia pateikiama duomenų apie neapdoroto silikagelio su priemaišomis utilizavimą cemento akmenyje. Tačiau dėl fluoro jonų, esančių silikagelio sudėtyje, gauti tyrimai šiuo metu neturi praktinio pritaikomumo. Pažymėtina, kad dėl disociacijos, tirpumo, V/K santykio bei SiO_2 adsorbcinių savybių fluoro jonų koncentracijos sumažinimas silikagelyje yra sudėtinga technologinė problema. Todėl ieškomos inovatyvios ir ekonomiškai naudingos silikagelio apdorojimo technologijos, leidžiančios minimizuoti fluoro jonų koncentraciją iki priimtinių normų (dažniausiai mažiau nei 5 % sausųjų medžiagų).

2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKA

Darbe naudotos šios medžiagos:

1) *Silikagelis supriemaišomis* (AB „Lifosa“, Lietuva) – AlF_3 gamybos atlieka, drėgmės kiekis ~50 %. Silikagelio su priemaišomis bandinių fizikinių ir cheminių savybių bei fluoro jonų pašalinimo laboratorinėmis sąlygomis tyrimams naudoti džiovinti (48 h, 50 °C) bandiniai, kurie iš įmonės gauti 2016 metų gruodžio mėnesį. O štai eksperimentai gamykloje atlikti 2017–2019 metais.

2) *Palyginamoji medžiaga*, kurios savybės atitinka GOST 3956-76 standarto keliamus reikalavimus. Drėgmės kiekis ~17 %. Tyrimams naudoti bandiniai džiovinti 48 h 50 °C temperatūroje, $S_{pav} = 456 \text{ m}^2/\text{kg}$.

3) *Aluminio hidroksidas* („Honeywell“, Vokietija) – grynumas >99 %.

4) *Kalcio hidroksidas* („Stanchem Sp. J.“, Lenkija) – grynumas >97 %.

5) *KOH* („Reachem“, Slovakija) – grynumas >99 %.

6) *NaOH* („Reachem“, Slovakija) – grynumas >99 %.

7) *NH₄OH* reagentinis („Lachema“, Čekija) ir pagamintas AB „Lifosa“.

8) *(NH₄)₂CO₃* („Reachem“, Slovakija). NH_3 – 30–34 %.

9) *NaF* („Lachema“, Čekija) – grynumas >99 %.

10) *Na₂CO₃* („Reachem“, Slovakija) – grynumas >99 %.

11) *K₂CO₃* („Reachem“, Slovakija) – grynumas >99 %.

12) *NaX* ceolitas („Reaktiv“, Russia).

13) *Klintis* („Naujasis kalcitas“, Lietuva), džiovinta 24 h 100±2 °C temperatūroje, trupinta žiauniniu trupintuvu (*Fritsch 01.5030*, Vokietija). Eksperimentams naudota 1<x<1,2 mm frakcija. Klinties cheminė sudėtis, perskaiciuota į oksidus, pateikiama 2.1 lentelėje. Degtos klinties cheminės savybės nustatytos remiantis standartu LST EN 459-1:2010.

2.1 lentelė. Pagrindinių oksidų koncentracijos klintyje, nustatytos RSFA

Koncentracija, %						Kaitmenys, %
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃ ²⁻	
50,88	4,38	0,22	0,70	1,67	0,53	41,62

2.2 lentelė. Degtos klinties (AB „Naujasis kalcitas“, Lietuva) cheminė sudėtis ir savybės

Rodiklis	Vertė
Aktyvaus CaO + MgO kiekis, %	84,3
Bendras CaO + MgO kiekis, %	90,3
Laisvojo CaO kiekis, %	81,6
MgO, %	2,52
CO ₂ , %	2,65
SO ₃ , %	0,48
Masės nuostoliai, %	3,16
Gesinimosi trukmė, min	3,5
Gesinimosi temperatūra, °C	86

14) **Opoka** (Stoniškių–Žemaitkiemio telkinys, Lietuva), džiovinata 24 h 100±2 °C temperatūroje, trupinta žiauninių trupintuvu. Eksperimentams naudota 1<x<1,2 mm frakcija. Opokos cheminė sudėtis, perskaičiuota į oksidus, pateikiama 2.3 lentelėje.

2.3 lentelė. Pagrindinių oksidų koncentracijos opokoje, nustatytos RSFA

Koncentracija, %							Kaitmenys, %
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	SO ₃ ²⁻	
22,64	52,56	2,42	0,78	0,61	0,62	0,45	18,97

15) **Kiti cheminiai reagentai** (acetonas, HCl, AgNO₃, NH₄Cl, AgCl, HNO₃).

2.1. Cheminės analizės metodai, pritaikyti AlF₃ gamybos atliekos – silikagelio – cheminei sudėčiai nustatyti

2.1.1. Silicio dioksido (SiO₂) kiekio nustatymas

1 g tiriamosios medžiagos pasverta 0,002 g tikslumu ir kruopščiai sumaišyta stikline lazdele su 4 g Na₂CO₃ ir K₂CO₃ mišiniu (1:1). Gautas mišinys supiltas į platinos tiglį. Dangteliu uždengtas tiglis patalpintas į mufelinę krosnį, ten 1000 °C temperatūroje išlaikytas 1 h. Temperatūros kėlimo trukmė – 2 h. Baigus lydymą tiglis paimtas replėmis ir pavartytas, kad lydalis sustingtų ant vėstančio tiglio sienelių. Tiglio dugnas įmerktas į 200 ml talpos porcelianinę lėkštelę su šaltu distiliuotu vandeniu taip, kad vanduo nepakliūtų į tiglio vidų. Atvėsus tiglis su lydalų paguldytas ant šono į porceliano lėkštelę su 10 % HCl. Stiklu uždengta lėkštelė laikyta tol, kol nustojo skirtis dujos. Druskos rūgštyje aptirpęs lydalis išverstas iš tiglio, o tiglis plautas karštu distiliuotu vandeniu. Sunkiai tirpstant lydalui, lėkštelė su tigliu šildyta ant vandens vonios. Baigus tirpinimą stiklas, tiglis ir dangtelis nuplauti karštu distiliuotu vandeniu, plovimo skystį surenkant toje pačioje lėkštelėje. Tirpalas išgarinamas verdančio vandens vonioje. Išgaravus HCl ir padidėjus temperatūrai, tirpi silicio rūgštis virsta netirpiu geliu SiO₂. Nustojus skirtis HCl garams, nuosėdos sutrintos stikline lazdele ir suvilgytos koncentruota HCl (lašinant). Stiklu uždengta lėkštelė palikta nusistovėti šaltai. Po 20–30 min į lėkštelę įpilta 70 ml karšto distiliuoto vandens visiškam chloridų ištirpinimui. Chloridų tirpalas su SiO₂ nuosėdomis nufiltruotas pro bepelenį filtrą. Plovimas baigtas, kai iš piltuvėlio ištekančiame filtrate nelieka chloro jonų. Jie nustatyti įlašinus 1 % AgNO₃ tirpalo, parūgštinto azoto rūgštimi. Jeigu nesusidaro baltos AgCl nuosėdos, plovimas baigiamas. Gautas filtratas naudotas antriam SiO₂ nustatymui. Filtrai su SiO₂ nuosėdomis įdėti į žinomos masės tiglį, išdžiovinti, sudeginti degiklio liepsnoje ir iškaitinti 1000 °C temperatūroje iki pastovios masės. Po to tiglis atausintas eksikatoriuje ir pasvertas.

SiO₂ kiekis (%) apskaičiuojamas taip:

$$\text{SiO}_2 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}; \quad (2.1)$$

čia: m_1 – iškaitintų tiglyje nuosėdų masė, g; m – tiriamojo bandinio masė prieš bandymą, g.

2.1.2. Al₂O₃ nustatymas

Šis junginys nustatytas visame po SiO₂ atskyrimo likusiame filtrate, kuris supiltas į 250 ml talpos matavimo kolbutę, praskiestas distiliuotu vandeniu iki žymės ir sumaišytas. Al₂O₃ nustatymui iš matavimo kolbutės pipete paimta 50 ml filtrato, supilta į 300 ml talpos stiklinę ir pakaitinta iki virimo. Vėliau pridėta 1,5 g NH₄Cl, įlašinami 4 lašai HNO₃, 4 lašai metilraudonojo indikatoriaus ir maišant lašintas 10 % amoniakinis vanduo, kol stiklinėje tirpalas pageltonavo. Atsiradus nuosėdoms, palaukta 15 min. Nuosėdos nufiltruotos pro bepelėnį filtrą ir plautos karštu 2 % NH₄NO₃ tirpalu, kol visiškai pašalinti Cl⁻ jonai. Filtratas surinktas stiklinėje, kurioje Al₂O₃ buvo nusodintas pirmą kartą. Į stiklinę įpilta 80 ml karšto distiliuoto vandens. Tada pakartotinai nusodintas aliuminio hidroksidas jau aprašytu būdu ir filtruotas pro tą patį filtrą, prieš tai perplovus 10 % amoniakiniu tirpalu. Gautos nuosėdos kartu su filtru patalpintos į porcelianinį tiglį ir, sudeginus filtrą, kaitintos iki pastovios masės 1000 °C temperatūroje. Al₂O₃ kiekis (%) apskaičiuotas taip:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}; \quad (2.2)$$

čia: m_1 – iškaitintų nuosėdų masė, g; m – sausosios medžiagos, panaudotos Al₂O₃ nustatyti, kiekis, g.

2.1.3. Fluoro jonų nustatymas

1 g smulkiai sutrintos tiramosios medžiagos 250 ml talpos platinos lėkštelėje sumaišyta su 10 g NaOH ir KOH mišinio (7:5). Lėkštelė su turiniu patalpinta į smėlio vonelę ir išlydyta. Nuimta Pt lėkštelė lengvai vartyta, kad joje esąs lydalas sustingtų ant vidinių sienelių. Įpilta 150 ml distiliuoto vandens ir patalpinta į verdančią vandens vonią, kurioje maišant Pt viela druskos ištirpintos. Ištirpus druskoms į tirpalą įdėta 15 g (NH₄)₂CO₃ druskos (fluoro jonams surišti) ir tirpalas išgarintas. Gautos nuosėdos užpiltos distiliuotu vandeniu (150 ml) ir pakaitintos, karštas tirpalas išfiltruotas į 250 ml talpos kolbą ir atvėsintas iki kambario temperatūros. Atvėsęs tirpalas praskiestas iki žymės. Norint nustatyti F⁻ jonų koncentraciją, gautas tirpalas sumaišytas su TISAB II etalonu tūrio santykiu 1:1. F⁻ jonų koncentracija skystoje terpėje išmatuota potenciometriniai titratoriumi *Mettler Toledo T70* („Metler Toledo“, JAV) naudojant selektyvų F⁻ jonams elektrodą (jautrumas ±0,0001 % (1 ppm)).

Darbe visi cheminės analizės matavimai atlikti 3 kartus, o cheminė sudėtis ir fluoro jonų koncentracijos pateiktos masės procentais.

2.2. Taikyti instrumentinės analizės metodai

2.2.1. Rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė (RSFA)

Prieš analizę bandiniai 950 aps/min greičiu malti vibraciniame diskiniame Pulverisette 9 malūne ir persijoti per sietą, kurio akučių skersmuo 40 μm. Sumalti bandiniai pasverti po 9 g ir sumaišyti su 1 g metilceliuliozės tabletėmis ir dar kartą papildomai malti 3 min 950 aps/min greičiu. Sumalti bandiniai supresuoti į tabletes naudojant ~20 MPa apkrovą.

RSFA atlikta rentgeno spinduliuotės fluorescenciniu spektrometru *S8 Tiger WD* („Bruker AXS“, Vokietija). Naudotas rodžio (Rh) vamzdelis, anodo įtampa U_a iki

60 kV, srovės stipris I iki 130 mA. Presuoti bandiniai buvo matuojami helio atmosferoje. Matavimai atlikti taikant *Spectra Plus Quant Express* metodą.

2.2.2. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA)

RSDA atlikta difraktometru D8 Advance („Bruker AXS“, Vokietija). Naudota: spinduliuotė – CuK $_{\alpha}$, filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis 0,02°, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,2 s, anodo įtampa $U_a = 40$ kV, srovės stipris $I = 40$ mA. Rentgeno difrakcinės analizės matavimų tikslumas $2\theta = 0,01^\circ$.

2.2.3. Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK)

Ji atlikta naudojant *Netzsch DSC214 Polyma* („Netzsch“, Vokietija) analizatorių. Temperatūros didinimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas – 20–600 °C, etalonas – tuščias Al tiglio, atmosfera krosnyje – oras.

2.2.4. Granuliuotės sudėties ir paviršiaus ploto nustatymas

Nustatyti šlapiuoju būdu, naudojant *Cilas 1090 LD* („Cilas“, Prancūzija) dalelių dydžių analizatorių intervale nuo 0,01 μm iki 500 μm, nešiklis – vanduo.

Paviršiaus ploto reikšmės patikrintos oro pralaidumo metodu, naudojant automatinį Bleino („TESTING Bluhm & Feuerherdt“, Vokietija) prietaisą. Paviršiaus ploto nustatymas šiuo prietaisu pagrįstas oro prasiskverbimo pro tiriamosios medžiagos sluoksnį pasipriešinimo įvertinimu. Paviršiaus plotas S_{pav} apskaičiuotas pagal formulę:

$$S_{pav} = K \cdot \frac{M \cdot \sqrt{\tau}}{m}; \quad (2.3)$$

čia: K – prietaiso konstanta įvertinti bandinio aukščiui; M – dydis, priklausantis nuo medžiagos sluoksnio pasipriešinimo ir aplinkos oro temperatūros; τ – matavimo trukmė, s; m – bandinio masė, g.

Granuliuotės analizės rezultatai patikrinti naudojant *L3P Sonic Sifter* („Advantech Manufacturing, Inc.“, JAV) frakcionavimo įrangą, kurios veikimas pagrįstas vertikalia impulsu/smūgio banga; ji kas 4 s perduodama į sietus, kuriuose perorientuojamos ir suardomos lengvai sukibusios ar sulipusios dalelės. Medžiagų kiekis 5,00 g, sijojimo trukmė – 5 min, dažnio amplitudė – 6.

Medžiagų tankis nustatytas *Ultrapyc 1200e* („Quantachrome“, JAV) dujų piknometru: atmosfera celėse – helis, bandymų skaičius – 5, tikslumas 0,0001 %. Tankio nustatymui bandiniai džiovinti ~50 °C temperatūroje 48 h.

pH vertės išmatuotos pH-metru *Mettler Toledo Five Easy FE20* („Mettler Toledo“, JAV) su stiklo elektrodu, kurio pH matavimo ribos nuo 1 iki 14,00. Tikslumas ±0,01.

2.2.5. Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM)

Atlikta naudojant prietaisą *QUANTA200FEG* („FEI“, JAV). Greitinimo įtampa – 20 kV, darbinis atstumas tarp bandinio ir paskutinio elektrooptinio lęšio briaunos (WD) – 10,1 mm, detektorius – SE. Šiame skenuojamajame elektroniniame mikroskope įmontuotas energiją sklaidantis rentgeno spindulių spektrometras (EDS) („Bruker AXS Microanalysis GmbH QUANTAX EDS“, Vokietija). EDS rezultatų analizė atlikta *ESPRIT* („AXS Bruker“, Vokietija) programa.

2.3. Kita tyrimų metodika

Apdorojimas sočiųjų vandens garų terpėje. Ruošiant pradinius mišinius pasverti reikiami komponentų kiekiai homogenizuoti 45 min. Pradinių mišinių sudėtys atitiko molinius santykius $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,55; 0,66; 0,83; 1; 1,75; 2,0$ ir 2,5. Homogenizuoti pradiniai mišiniai užpilti distiliuotu vandeniu, kad suspensijose vandens ir kietųjų medžiagų santykis V/K būtų lygus 10. Eksperimentas vykdytas nemašomose suspensijose 25 ml talpos PTFE induose, sudėtuose į autoklavą, kai sočiųjų vandens garų temperatūra 200 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 16 h. Sočiųjų vandens garų temperatūra buvo pasiekta per 2 h. Sintezės produktai praplauti acetonu, džiovinti 50 °C temperatūros aplinkoje 24 h ir persijoti per sieta, kurio akučių skersmuo 80 μm.

Kaitmenų nustatymas. Analitinėmis svarstyklėmis pasvertas 1 g tiriamosios medžiagos, kuris subertas į iškaitintą tigli. Tiglis su medžiaga įdėtas į mufelinę krosnį ir joje 1 h kaitintas pasirinktoje temperatūroje (100–1000 °C). Eksikatoriuje ataušintas tiglis pasvertas ir apskaičiuoti kaitmenys pagal formulę:

$$K = \frac{(m - m_1)}{m} \cdot 100 \%;$$
 (2.4)

čia: m – pradinė bandinio masė, g; m_1 – bandinio masė po kaitinimo, g.

Siekiant ištirti drėgmės pasišalinimo procesą, bandiniai termiškai apdoroti *AND MS-70 Moisture Analyzer* („Metler Toledo“, JAV) elektroninėse svarstyklėse su kaitinamuoju elementu.

Silikagelio su priemaišomis mechaninis apdorojimas. Tiriamieji bandiniai mechaniškai apdoroti juos intensyviai maišant laboratorine maišykle *AT-MS157-06* („Matest“, Italija), kai apsisukimų skaičius kito nuo 100 iki 420 aps/min, ir naudojant dezintegratorių *DEZI-14* („Desintegraator“, Estija).

Silikagelio su priemaišomis plovimas. Fluoro jonams pašalinti iš kietosios medžiagos į skystąją terpę buvo atlikti eksperimentai tiek laboratorinėmis, tiek gamybinėmis sąlygomis.

Silikagelio bandinio apdorojimas laboratorinėmis sąlygomis:

1) Apdorojimas statinėmis sąlygomis. 10 g smulkiai sutrintos tiriamosios medžiagos 250–3000 ml talpos kolboje sumaišyti su distiliuotu vandeniu, kad suspensijose vandens ir kietųjų medžiagų santykis būtų lygus $V/K = 2–200$, ir išlaikyti 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C temperatūroje 24 h. Po eksperimento produktai nufiltruoti ir džiovinti 50 °C temperatūros aplinkoje 24 h.

2) Apdorojimas dinaminėmis sąlygomis, kai tiriamoji medžiaga apdorota iš karto visu skystosios terpės kiekiu. 10 g smulkiai sutrintos tiriamosios medžiagos patalpinta ant Biuchnerio piltuvo su filtravimo popieriumi ir tiekta skystoji terpė, kad V/K santykis būtų lygus 25, 50, 100 ar 200. Siekiant užtikrinti filtravimo procesą, sudarytas 0,6–0,7 bar vakuumas. Po eksperimento produktai džiovinti 50 °C temperatūros aplinkoje 24 h.

3) Apdorojimas dinaminėmis sąlygomis, kai tiriamoji medžiaga apdorota pasirinktu skystosios terpės kiekiu. 10 g tiriamosios medžiagos patalpinta ant Biuchnerio piltuvo su filtravimo popieriumi ir tiekta 50 ml skystosios terpės esant skirtingai jos temperatūrai (25–55 °C). Procedūra kartota 20 kartų, t. y. kol pasiekta $V/K = 100$. Pažymėtina, kad siekiant užtikrinti filtravimo procesą sudarytas 0,6–

0,7 bar vakuumas. Po eksperimento produktai džiovinti 50 °C temperatūros aplinkoje 24 h.

Silikagelio bandinio apdorojimas gamybinėmis sąlygomis. AlF_3 gaminamas reaktoriuose apdorojant H_2SiF_6 rūgštį su aliuminio hidroksidu. Kai reaktoriuose suspensijos laidumas pasiekia 30–60 mS/cm (tai atitinka rūgšties likutį aliuminio fluorido pulpoje nuo 1 g/dm³ iki 7 g/dm³), atidaromas reaktoriaus išleidimo ventilis (valdomas vietoje įjungus elektrinę pavarą) ir suspensija išleidžiama ant juostinio vakuuminio filtro atskirti aliuminio fluorido tirpalui nuo silikagelio. Suspensija, patekusi ant vakuuminio filtro, praplaunama vandeniu. Vykdam gamybinius eksperimentus, silikagelis buvo apdorotas ant vakuuminio filtro (vandenį pakeičiant 0,15 % amoniakiniu vandeniu) ar rezervuaruose su 0,15 % amoniakiniu vandeniu, prieš tai atskyrus aliuminio fluorido tirpalą.

2.4. Savitojo paviršiaus ploto nustatymas taikant BET metodą

Bandinių savitojo paviršiaus plotas nustatytas Brunauerio, Emmeto ir Tellerio (BET) metodu. Matavimai atlikti spektrometru *Quantachrome NovaWin* („Quantachrome“, JAV) panaudojant azoto adsorbcijos izotermę 77 K temperatūroje. Savitojo paviršiaus plotas apskaičiuotas pagal BET lygtį, naudojant N_2 adsorbcijos izotermės duomenis $0,05 < P/P_0 < 0,35$ intervale:

$$\frac{1}{X\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} = \frac{C_{BET}-1}{X_m \cdot C_{BET}} \cdot \frac{P}{P_0} + \frac{1}{X_m \cdot C_{BET}}; \quad (2.5)$$

čia: X – N_2 adsorbuota masė, esant santykiniam slėgiui P/P_0 , g; X_m – N_2 adsorbuota masė vienmolekuliniame sluoksnyje, g; C_{BET} – BET konstanta, priklausanti nuo N_2 adsorbcijos aktyvacijos energijos vienmolekuliniame sluoksnyje.

Koordinatėse $\frac{1}{X\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} - \frac{P}{P_0}$ BET lygtis yra tiesė. Jos pokrypio kampas abscisių ašiai lygus:

$$S = slope = \operatorname{tga} = \frac{C_{BET}-1}{X_m \cdot C_{BET}}. \quad (2.6)$$

Ordinačių ašyje atkertamos atkarpos ilgis yra:

$$I = intercept = \frac{1}{X_m \cdot C_{BET}}. \quad (2.7)$$

Šie santykiai panaudoti X_m ir C_{BET} skaitmeninėms reikšmėms nustatyti:

$$X_m = \frac{1}{S+I} \quad (2.8)$$

$$C = \frac{1}{I \cdot X_m}. \quad (2.9)$$

Tiesinė BET grafiko priklausomybė išlaikoma 0,05–0,35 santykinio slėgio (P/P_0) ribose. Bendras bandinio paviršiaus plotas S_t apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$S_t = \frac{X_m \cdot N \cdot A_{ad}}{M}; \quad (2.10)$$

čia: N – Avogadro skaičius ($6,023 \cdot 10^{23}$); A_{ad} – adsorbato molekulės skerspjuvio plotas, m² (azotui $A_{ad} = 16,2 \cdot 10^{-20}$ m²); M – adsorbato molekulinė masė, g.

Savitasis paviršiaus plotas apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$S_{BET} = \frac{S_t}{m}; \quad (2.11)$$

čia: m – bandinio masė, g.

Suminis porų tūris ir porų pasiskirstymas pagal spindulius apskaičiuotas pagal koreliuotą Kelvino lygtį ir C. Orr bei J. M. Dalla Valle metodiką [57, 68, 69, 72, 76] naudojant N₂ desorbcijos izotermę esant 77 K. Kelvino lygtis aprašo tam tikro spindulio kapiliare esančio adsorbato garų slėgio depresiją:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -2 \frac{\gamma \cdot V_m \cdot \cos \theta}{R \cdot T \cdot r_k}; \quad (2.12)$$

čia: P – adsorbtyvo garų pusiausvirasis slėgis bandinio celėje, mm Hg; P_0 – sočiųjų adsorbtyvo garų slėgis adsorbcijos temperatūroje, mm Hg; γ – skystojo adsorbtyvo (N₂) paviršiaus įtempimas esant 77 K, erg/cm² ($\gamma = 8,85$ erg/cm²); V_m – skystojo adsorbtyvo (N₂) molinis tūris, cm³/mol ($V_m = 34,7$ cm³/mol); θ – paviršiaus drėkinimo adsorbato kampas (priimta, kad kampas yra 0°, todėl $\cos \theta = 1$); R – universalioji dujų konstanta ($R = 8,134 \cdot 10^7$ erg/(deg·mol)); T – skystojo azoto virimo temperatūra ($T = 77$ K); r_k – Kelvino spindulys, Å.

Matavimuose naudojant N₂ dujas 2.12 lygtis suprastinama:

$$r_k = \frac{4,146}{\lg \frac{P_0}{P}}. \quad (2.13)$$

Pažymėtina, kad Kelvino spindulys nėra tikrasis porų spindulys, kuriame kondensuos adsorbatus. N₂ adsorbcijos–desorbcijos metu adsorbento porų sienelės dengia adsorbato sluoksnis – t . Todėl tikrasis poros spindulys yra lygus:

$$r_p = r_k + t. \quad (2.14)$$

t vertė įvertina adsorbuoto sluoksnio storį ant porų sienelių visame santykinų slėgių intervale. Ši vertė yra lygi adsorbuoto sluoksnio storiui medžiagos paviršiuje. Adsorbuoto sluoksnio storis t apskaičiuojamas naudojant Halsey lygtį:

$$t = 3,54 \left(\frac{5}{2,303 \lg \frac{P_0}{P}} \right)^{1/3}; \quad (2.15)$$

čia: 3,54 koeficientas yra lygus vienos molekulės/vienmolekuliniam azoto storiui (vienos azoto molekulės storis yra lygus 3,54 Å).

Priėmus, kad poros yra cilindrinės, ir jeigu santykinis slėgis keičiamas nuo $(P/P_0)_1$ iki $(P/P_0)_2$, tai tam tikrame porų skersmenų intervale r_2 ir r_1 poros bus tuščios ($P_2 < P_1, r_2 < r_1$). Mažinant slėgį nuo P_2 iki P_1 , ant sienelių adsorbuoto sluoksnio storis keisis nuo t_2 iki t_1 . Išgaravusio skysčio tūris (V_L) ir adsorbuoto sluoksnio mažėjimas porose aprašomas lygtimi:

$$V_L = \pi (\bar{r}_p - t_2)^2 \cdot L + (t_2 - t_1) \cdot \Sigma A; \quad (2.16)$$

čia: \bar{r}_p – tikrasis vidutinis poros spindulys intervale $r_2 - r_1$ (Å); L – suminis porų ilgis intervale $r_2 - r_1$ (Å); A – porų sienelių paviršiaus plotas (m²/g).

Vidutinis porų su spinduliu \bar{r}_p tūris lygus:

$$V_p = \pi \bar{r}_p^2 L. \quad (2.17)$$

Tada:

$$V_p = \left(\frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_p - t_2} \right)^2 \cdot V_L - \left(\frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_p - t_2} \right)^2 \cdot (t_2 - t_1) \cdot \Sigma A. \quad (2.18)$$

Taikant cilindrinį porų modelį ($r_p = r_k + t$), gaunama tokia lygtis:

$$V_p = \left(\frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_k} \right)^2 \cdot (V_L - \Delta t \cdot \Sigma A). \quad (2.19)$$

Desorbuoto skysčio tūris bet kuriame desorbcijos izotermės intervale yra susijęs su išsiskyrusių dujų tūriu: $\Delta V_L \text{ (cm}^3\text{)} = \Delta V_{\text{dujų}}(1,54 \times 10^{-3})$. Cilindrinėms poroms sienelių paviršiaus plotas $A \text{ (m}^2\text{)}$ apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$A = \frac{2\Delta V_p}{\bar{r}_p} \cdot 10^4; \quad (2.20)$$

čia: ΔV_p – išsiskyrusių dujų tūris, cm^3 .

Taikant lygiagrečiųjų plokštelių modelį, naudingos tokios trys lygtys:

$$\bar{d}_p = r_k + 2t; \quad (2.21)$$

čia: r_k – išmatuotas atstumas tarp dviejų plokštelių, Å; \bar{d}_p – tikrasis atstumas tarp dviejų plokštelių, (Å).

Tūris V_p tarp dviejų plokštelių yra lygus:

$$V_p = \frac{\bar{d}_p}{\bar{r}_k} \cdot (\Delta V_L - 2\Delta t \Sigma A). \quad (2.22)$$

Teorinis porų sienelių paviršiaus plotas A apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$A = \frac{2\Delta V_p}{\bar{d}_p} \cdot 10^4. \quad (2.23)$$

Skaičiavimai baigiami, kai sandauga $\Delta t \cdot \Sigma A$ viršija ΔV_L reikšmės; tai rodo, kad desorbuojamos dujos yra ne skysčio sienelių garų kilmės, bet paprasčiausiai desorbuotos dujos.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Silikagelio su priemaišomis fizikinės ir cheminės savybės

Pirmajame tyrimų etape atlikti AlF_3 gamybos metu susidarančios atliekos – silikagelio su priemaišomis ir palyginamosios medžiagos (PM), kuri naudojama kaip žaliava kitose pramonės srityse, kiekybinės cheminės analizės tyrimai bei nustatyti SiO_2 , Al_2O_3 ir F^- komponentų kiekiai masės procentais (3.1 lentelė). Nustatyta, kad džiovintame 48 h 50 °C temperatūroje silikagelio bandinyje, kuris minėto proceso metu netenka net 50,81 % masės, kartu su pagrindiniu silicio komponentą turinčiu junginiu – silicio dioksidu (79,01 %) yra 10,03 % F^- jonų bei 1,08 % aliuminio oksido. O štai palyginamoji medžiaga džiovinimo metu netenka ~3 kartus mažiau masės (17,16 %), taip pat bandinio sudėtyje yra daugiau SiO_2 (80,9 %) bei Al_2O_3 (1,13 %) ir mažiau F^- jonų (5,67 %).

3.1 lentelė. SiO_2 , Al_2O_3 ir F^- koncentracija silikagelio su priemaišomis ir palyginamosios medžiagos bandiniuose, nustatyta cheminės analizės metais

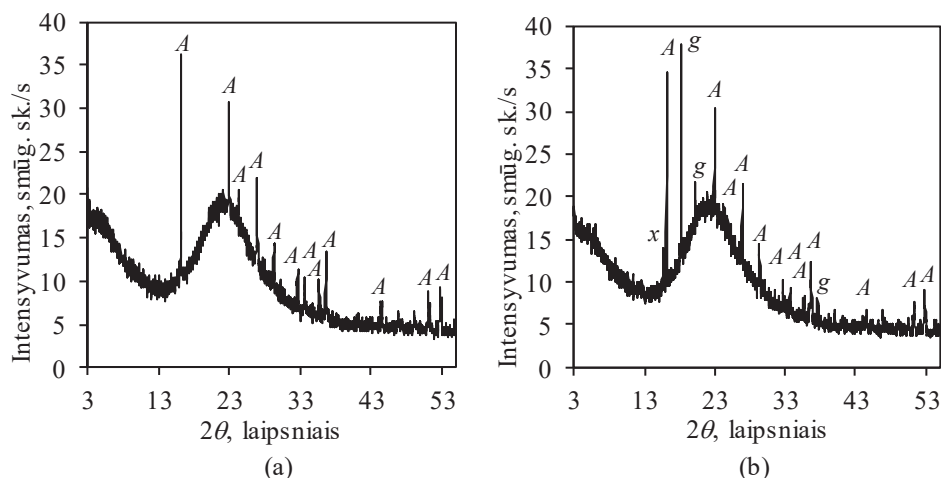
Bandinys	1 bandymas			2 bandymas			Vidurkis, %		
	Koncentracija, %			Koncentracija, %			SiO_2	F^-	Al_2O_3
	SiO_2	F^-	Al_2O_3	SiO_2	F^-	Al_2O_3			
Drėgnas silikagelis	–	5,28	–	–	5,28	–	–	5,28	–
Silikagelis (48 h, 50 °C)	78,42	10,02	1,23	79,6	10,03	0,93	79,01	10,03	1,08
Palyginamoji medžiaga (48 h, 50 °C)	80,6	5,67	1,17	81,2	5,67	1,12	80,9	5,67	1,13

Kiekybinės cheminės analizės duomenis patvirtino rentgeno spinduliuotės fluorescencinės analizės rezultatai (3.2 lentelė). Kadangi ši analizė pagrįsta cheminių elementų antrinės rentgeno spinduliuotės emisijos matavimu, todėl norint palyginti atliktų analizių rezultatus, naudojant programinę įrangą RSFA duomenys buvo perskaičiuoti, t. y. elementinis silicis ir aliuminis atitinkamai į silicio dioksidą ir aliuminio oksidą. Nustatyta, kad silikagelio bandinyje yra 78,9 % silicio dioksido, o palyginamojoje medžiagoje – 84,0 %. Priešingai, apskaičiuoto aliuminio oksido kiekis yra mažesnis palyginamojoje medžiagoje (4,04 %) nei silikagelio bandinyje (4,68 %). Be to, nustatyti ir kitų elementų priemaišų nežymūs kiekiai (3.2 lentelė). Pažymėtina, kad RSFA metodas nėra tinkamas F elementams nustatyti, todėl jis nėra identifikuojamas.

3.2 lentelė. Silikagelio su priemaišomis ir palyginamosios medžiagos bandinių elementinė sudėtis, nustatyta RSFA

Bandinys	Elementinė sudėtis, %						
	Si	Al	Cl	Ca	Fe	Ru	Kiti
Silikagelis (48 h, 50 °C)	36,2	2,48	0,0799	0,0297	0,0220	0,0157	61,17
Palyginamoji medžiaga (48 h, 50 °C)	38,6	2,14	–	0,0876	0,0242	–	59,15

Atlikus tiriamųjų bandinių mineralinės sudėties tyrimus nustatyta, kad šiuose bandiniuose vyrauja amorfinės struktūros silicio dioksidas, nes kintant difrakcijos kampui nuo 18° iki 26° RSDA kreivėje stebimas platus, išplaukęs bukis (3.1 pav.). Kartu su minėtu junginiu identifikuotas kristalinis fluoro jonų turintis junginys aliuminio fluorida trihidratas $AlF_3 \cdot 3H_2O$, kuriam būdingi atstumai tarp atominių plokštumų $d = 0,545; 0,386; 0,329; 0,244$ nm (3.1 pav.).

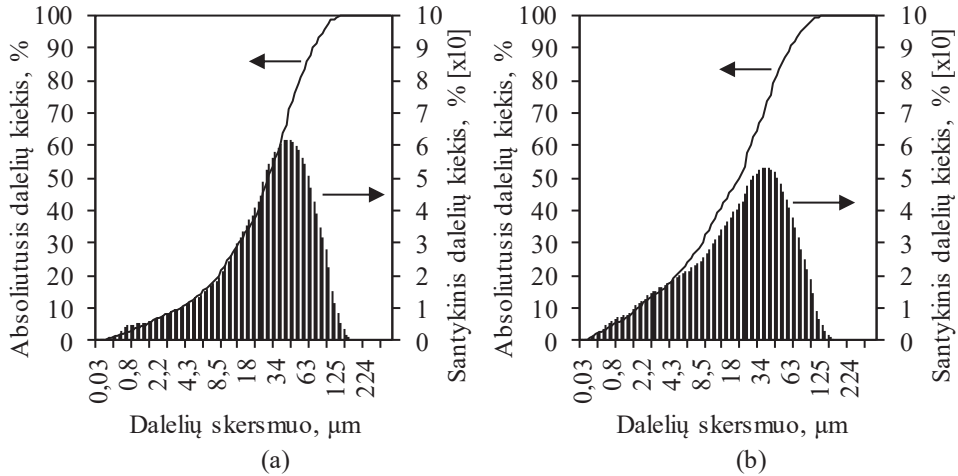


3.1 pav. Silikagelio su priemaišomis (a) ir palyginamosios medžiagos (b) bandinių RSDA kreivės. Čia: *A* – $AlF_3 \cdot 3H_2O$, *g* – $Al(OH)_3$, *x* – $AlF_{1,5}(OH)_{1,5} \cdot 0,375H_2O$

Pažymėtina, kad palyginamojoje medžiagoje kartu su minėtais junginiais identifikuotos difrakcinės smailės, būdingos aliuminio hidroksidui $Al(OH)_3$ ($d = 0,485; 0,437; 0,432; 0,245; 0,239$ nm) (3.1 pav., b). Be to, pastebėtos mažo intensyvumo difrakcinės smailės, būdingos aliuminio fluorida hidroksido hidratui $AlF_{1,5}(OH)_{1,5} \cdot 0,375H_2O$ ($d = 0,568; 0,296; 0,284; 0,189; 0,174$ nm).

Granulimetrinė sudėtis ir savitasis paviršiaus plotas nustatyti šlapiuoju būdu, naudojant *Cilas 1090 LD* dalelių dydžių analizatorių intervale nuo 0,01 μm iki 500 μm, nešiklis – vanduo. Granulimetrinės sudėties analizė parodė, kad silikagelyje ir palyginamojoje medžiagoje esančių dalelių skersmuo kinta nuo 0,4 μm iki 170 μm (3.2 pav.). Pažymėtina, kad silikagelyje vyrauja stambesnės dalelės, kurių vidutinis skersmuo lygus 37,71 μm, o palyginamojoje medžiagoje – dalelės, kurių vidutinis skersmuo 29,95 μm. Be to, apskaičiuotos savitojo paviršiaus ploto reikšmės parodė,

kad palyginamosios medžiagos paviršiaus ploto vertė $S_{pav} = 456,12 \text{ m}^2/\text{kg}$ yra ~1,6 karto didesnė nei silikagelio, užteršto aliuminio ir fluoro jonais ($S_{pav} = 281,01 \text{ m}^2/\text{kg}$).



3.2 pav. Silikagelio su priemaisomis (a) ir palyginamosios medžiagos (b) bandinių granulimetrinė sudėtis

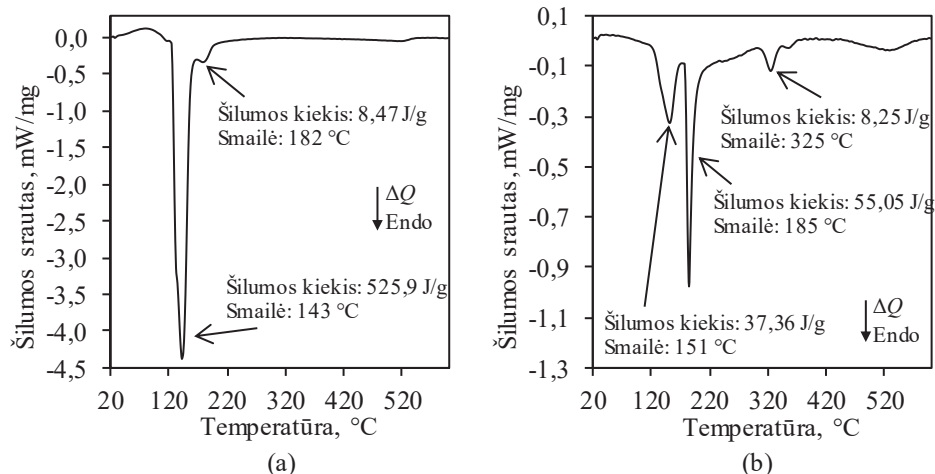
Paviršiaus ploto reikšmės patikrintos oro pralaidumo metodu, naudojant automatinį Bleino prietaisą. Bleino metodu nustatytas PM savitojo paviršiaus plotas ($483,6 \text{ m}^2/\text{kg}$) yra artimas paviršiaus plotui, nustatytam naudojant *Cilas 1090 LD* dalelių dydžių analizatorių ($456,1 \text{ m}^2/\text{kg}$). Pažymėtina, kad silikagelio paviršiaus plotas, nustatytas Bleino metodu, lygus $342,5 \text{ m}^2/\text{kg}$, o štai nustatytas dalelių dydžių analizatoriumi yra 1,22 karto mažesnis ir lygus $281,0 \text{ m}^2/\text{kg}$. Atlikus sietų analizę pastebėta, kad žymiai skiriasi silikagelio ir palyginamosios medžiagos granulimetrinė sudėtis. Iširta, kad silikagelyje vyraujanti frakcija (34,66 %) yra $212 > x > 106 \mu\text{m}$, o palyginamojoje medžiagoje vyrauja smulkiausia frakcija $< 63 \mu\text{m}$ (43,43 %) (3.3 lentelė). Pažymėtina, kad granulimetrinės sudėties skirtumas tarp nustatytos naudojant *Cilas 1090 LD* dalelių dydžių analizatorių ir atliekant sietinę analizę gali būti paaiškintas naudotos frakcionavimo įrangos skirtingu veikimo principu. Tikėtina, jog tiriamųjų bandinių dalelės aglomeruojasi, o frakcionavimo įrenginio vertikali impulso/smūgio banga, perduodama į sietus, nesuardo šių dalelių.

3.3 lentelė. Tiriamųjų bandinių granulimetrinė sudėtis, nustatyta naudojant *L3P Sonic Sifter* frakcionavimo įrangą

Sietas, μm	Silikagelis su priemaisomis		Palyginamoji medžiaga	
	Likutis ant sieto, g	Procentinė sudėtis, %	Likutis ant sieto, g	Procentinė sudėtis, %
425	0,99	19,72	0,4	7,95
212	0,31	6,18	0,19	3,78
106	1,74	34,66	1,17	23,31
80	0,72	14,34	0,52	10,36
63	0,5	9,96	0,44	8,76
<63	0,64	12,75	2,18	43,43

Ištirta, kad silikagelio ir PM bandinių tankiai yra artimi ir atitinkamai lygūs 2140,6 kg/m³ ir 2081,1 kg/m³.

Norint įvertinti džiovavimo metu įvykstančius medžiagų struktūrinius pokyčius, buvo atlikti (drėgnų, t. y. prieš džiovinimą) tiriamųjų medžiagų terminės analizės tyrimai. Nustatyta, kad 100–200 °C temperatūros intervale vyksta intensyvus adsorbcinio ir kristalohidratinio vandens pasišalinimas iš tiriamųjų bandinių struktūros, todėl negalima atskirti vykstančių reakcijų (3.3 pav.). Apskaičiuota, kad dėl didelio kiekio adsorbcinio vandens, esančio silikagelio struktūroje, silikagelio bandinyje pirmojo efekto šilumos kiekio vertė yra apie 14 kartų didesnė nei PM bandinyje.



3.3 pav. Drėgno silikagelio su priemaisomis (a) ir drėgnos palyginamosios medžiagos (b) bandinių DSK kreivės

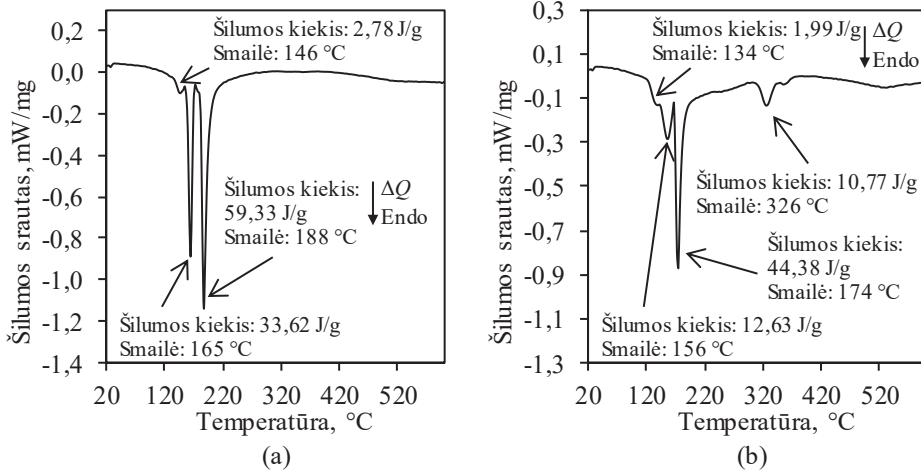
Nustatyta, kad tiriamuosius bandinius išdžiovinus 50 °C temperatūroje (48 h) pakinta DSK kreivių profilis (3.3 pav. ir 3.4 pav.). Pirmieji du endoterminiai efektai priskiriami dviejų stadijų aluminio fluorido trihidrato skilimui [85–86]:



Minėtų efektų šilumos kiekio vertės silikagelio bandiniuose (2,78 J/g, 33,62 J/g) yra žymiai didesnės nei PM (1,99 J/g, 12,63 J/g) (3.4 pav.). Be to, pirmieji endoterminiai efektai PM bandiniuose pasisenka apie 10 °C į žemesnių temperatūrų pusę. Trečiasis terminis efektas priskiriamas amorfinio silicio dioksido dehidratacijai:



Išmatuota, kad silikagelio bandinyje šio proceso metu sunaudojamo šilumos kiekio vertė yra 15 J/g didesnė lyginant su palyginamąja medžiaga (3.4 pav.). Palyginamosios medžiagos DSK kreivėje stebimas ketvirtas endoterminis efektas 314–341 °C temperatūros intervale, būdingas aluminio hidroksido skilimui, o šio proceso šilumos kiekis yra 10,77 J/g.



3.4 pav. Džiovinto silikagelio su priemaisomis (a) ir džiovintos palyginamosios medžiagos (b) bandinių DSK kreivės

Ištirta, kad nedžiovinatame silikagelio bandinyje yra 51,42 % drėgmės, o štai PM – 2,61 karto mažiau – 19,70 % (3.4 lentelė). Didinant degimo temperatūrą nuo 105 °C iki 188 °C, didėja silikagelio ir PM bandinių masės nuostoliai, atitinkamai: nuo 51,42 % iki 53,39 % ir nuo 19,70 % iki 21,90 %. Masės nuostolių didėjimas susijęs su $AlF_3 \cdot 3H_2O$ ir $SiO_2 \cdot nH_2O$ skilimu. O masės nuostolių didėjimas 188–550 °C temperatūros intervale susijęs su $Al(OH)_3$ ir/arba priemaišų skilimu. Tolimesnis masės nuostolių didėjimas gali būti paaiškintas F^- jonų pašalinimu ir/arba priemaišų skilimu.

3.4 lentelė. Tiriamųjų bandinių masės nuostoliai 50–1000 °C temperatūros intervale

Bandinys	Masės nuostoliai, %						
	50	105	145	165	188	550	1000
Palyginamoji medžiaga	17,16	19,70	20,02	20,98	21,90	26,16	28,65
Silikagelis	50,81	51,42	51,74	52,04	53,39	55,59	59,07
	Fluoro jonų kiekis kietoje medžiagoje, %					10,41	11,34

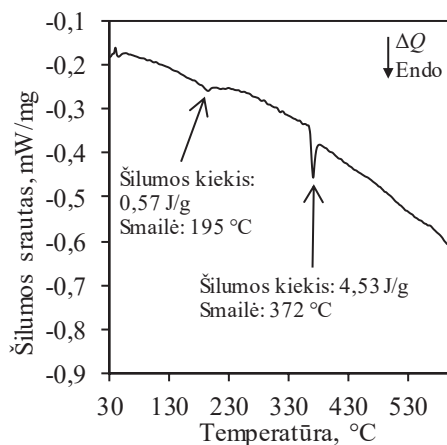
Atlikus silikagelio kiekybinę cheminę F^- jonų analizę nustatyta, kad silikagelį išdegus 188 °C temperatūroje nežymiai pakinta F^- jonų kiekis nuo 10,03 % iki 10,41 %. O va išdegus 550 °C temperatūroje, silikagelio sudėtyje F^- jonų kiekis padidėjo iki 11,34 %. Fluoro jonų kiekio padidėjimas susijęs su bandinio masės mažėjimu, t. y. vandens bei kitų priemaišų pašalinimu.

Siekiant nuodugnai ištirti cheminius ir fizikinius procesus, vykstančius silikagelio degimo metu, bandiniai, degti 165 °C, 188 °C ir 550 °C temperatūrose, apibūdinti DSK analize. Gauti rezultatai parodė, kad 550 °C temperatūroje išdegtų bandinių DSK kreivėse stebimi ryškūs endoterminiai efektai (3.5 lentelė). Tikėtina, kad po degimo bandiniai pasižymi adsorbcinėmis savybėmis, todėl adsorbuoja drėgmę sąveikos su aplinka metu. Šiai prielaidai patvirtinti atliktas degto bandinio 3 ciklų DSK eksperimentas.

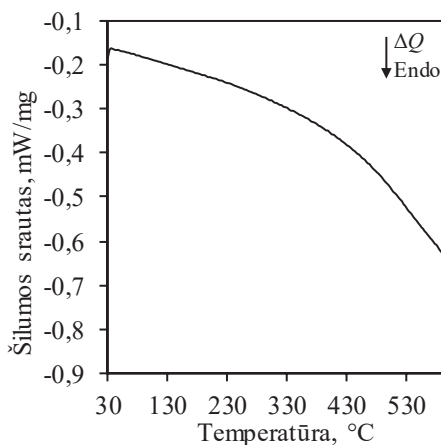
3.5 lentelė. Degtų tiriamųjų bandinių pagrindinės terminių efektų charakteristikos, nustatytos DSK metodu

Bandinys	Pagrindinės terminių efektų charakteristikos							
	$t, ^\circ\text{C}$	Šilumos kiekis, J/g	$t, ^\circ\text{C}$	Šilumos kiekis, J/g	$t, ^\circ\text{C}$	Šilumos kiekis, J/g	$t, ^\circ\text{C}$	Šilumos kiekis, J/g
S-165	159	11,93	171	2,383	192	46,72	–	–
S-188	–	–	176	52,15	200	79,72	–	–
S-550	–	–	163	5,516	250	19,98	–	–
PM-165	144	1,335	167	6,651	203	46,52	328	10,16
PM-188	142	3,561	–	–	215	39,93	327	12,32
PM-550	–	–	–	–	271	24,06	–	–

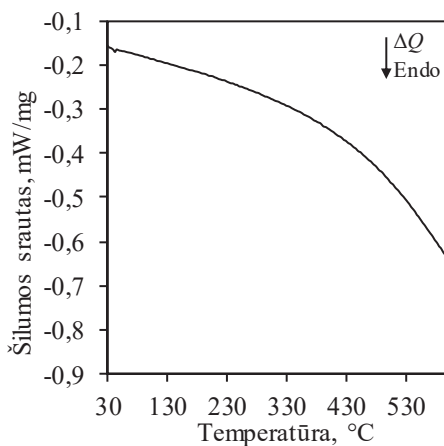
Kaip matyti iš pateiktų rezultatų (3.5 pav.), aukštatemperatūroje krosnyje išdegus silikagelio bandinį esant 550 °C temperatūrai, eksikatoriuje atvėsinus iki kambario temperatūros ir užrašius bandinio DSK kreives, pirmojo ciklo metu identifikuoti du endoterminiai virsmai 195 °C ir 372 °C temperatūrose. Pažymėtina, kad DSK kreives užrašant 2 ir 3 kartą neidentifikuoti minėti efektai, nes krosnyje palaikoma inertinių dujų aplinka.



(a)



(b)



(c)

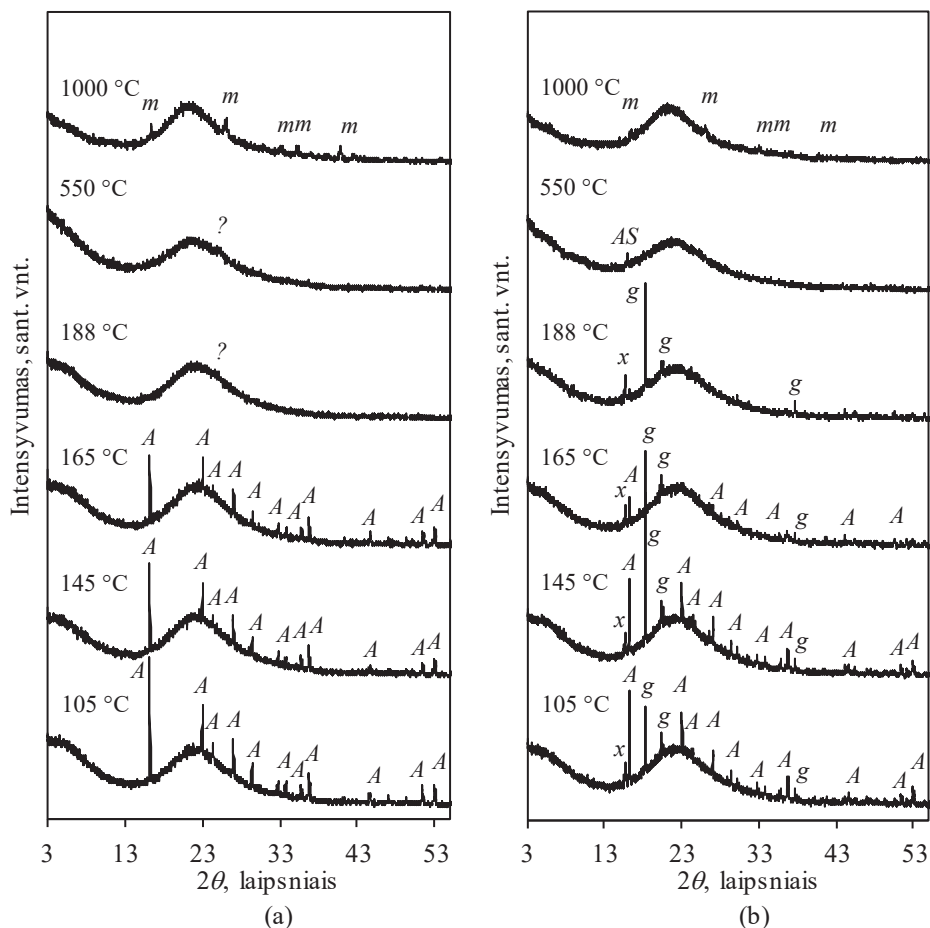
3.5 pav. Degto 550 °C temperatūroje silikagelio su priemaisomis bandinio DSK kreivės: (a) po 1 ciklo; (b) po 2 ciklo; (c) po 3 ciklo

Norint įvertinti silikagelio degimo temperatūros įtaką adsorbuotos drėgmės kiekiui, atliktas kitas eksperimentas: papildomai džiovintas 105 °C ir degtas 550 °C temperatūrose (10 min) silikagelio bandiniai atvėsinti iki kambario temperatūros ir išlaikyti 24 h natūraliomis aplinkos sąlygomis, taip pat nustatytas tiriamosioms medžiagoms būdingas masės pokytis. Kaip matyti iš gautų rezultatų (3.6 lentelė), silikagelis, papildomai džiovintas 105 °C temperatūroje, adsorbuoja ~0,74 % drėgmės, o degtas aukštesnėje temperatūroje ~4,54 %.

3.6 lentelė. Džiovinto ir degto silikagelio su priemaisomis bandinių masės pokytis natūraliomis aplinkos sąlygomis

Temperatūra, °C	Masė prieš bandymą, g	Masė po bandymo, g	Masės pokytis, %
105	1,5950	1,6068	0,7398
550	1,3843	1,4471	4,5366

Siekiant nuodugniai ištirti procesus, vykstančius degimo metu, aukštatemperatūroje krosnyje degti silikagelio ir palyginamosios medžiagos bandiniai apibūdinti rentgeno spinduliuotės difrakcine analize (3.6 pav.). Pažymėtina, kad pasirinktas temperatūros didinimo greitis buvo lygus 8 °C/min, o izoterminio išlaikymo trukmė 10 min. Nustatyta, kad silikagelio bandinyje pagrindinis fluoro komponentą turintis junginys pradeda skilti esant 145 °C temperatūrai, nes sumažėja jam būdingų difrakcinių atspindžių intensyvumai (3.6 pav., a).



3.6 pav. Degtų silikagelio su priemaisomis (a) ir palyginamosios medžiagos (b) bandinių RSDA kreivės. Čia: *A* – $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *g* – $\text{Al}(\text{OH})_3$, *x* – $\text{AlF}_{1,5}(\text{OH})_{1,5} \cdot 0,375\text{H}_2\text{O}$, *m* – mulitas, *AS* – andulsitas (aluminio silikatas)

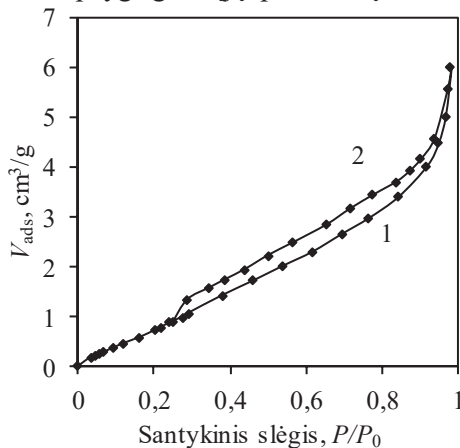
Padidinus degimo temperatūrą iki 188–550 °C visiškai suskyla $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, nes RSDA kreivėje neidentifikuoti jam būdingi difrakciniai maksimumai (3.6 pav., a). Nustatyta, kad degimo metu nekinta amorfinės struktūros silicio dioksidui būdingas platus išplaukęs bukis, esantis nuo 18° iki 26° kampų intervale. Šiuose bandiniuose kintant difrakcijos kampui nuo 24° iki 25,5° RSDA kreivėje stebimas neryškus difrakcinis maksimumas ($d = 0,355$ nm). Tikėtina, kad minėtas difrakcinis maksimumas priklauso AlF_3 junginio skirtingoms atmainoms, tačiau dėl mažo kristalų struktūros tvarkumo bei didelio kiekio amorfinės struktūros junginių jis negali būti identifikuotas. Šią prielaidą patvirtina kiekybinė cheminė F^- jonų analizė, kurios metu nustatyta, kad bandinius išdegus 550 °C temperatūroje, juose yra 11,34 % F^- jonų (3.4 lentelė). Toliau didinant degimo temperatūrą (1000 °C) junginiai, sudėtyje turintys aluminio jonų, reaguoja su SiO_2 ir susidaro mulitas – aluminio silikatas ($\text{Al}_{4,95} \cdot \text{Si}_{1,05} \cdot \text{O}_{9,52}$; $d = 0,341; 0,541; 0,270$ nm) (3.6 pav., a).

Išnagrinėta, kad PM bandinio sudėtyje esantis $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, kaip ir silikagelio bandinyje, išlieka stabilus iki $165\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros (3.5 pav., b). O štai $\text{AlF}_{1,5}(\text{OH})_{1,5} \cdot 0,375\text{H}_2\text{O}$ ir aliuminio hidroksidas išlieka stabilūs iki $188\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros. Pažymėtina, kad $550\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje PM sudėtyje esantys aliuminio jonai pradeda reaguoti su silicio dioksidu, dėl šios priežasties identifikuojami andulcito ($\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$; $d = 0,555\text{ nm}$) pėdsakai. Padidėjus degimo temperatūrai, šis junginys persikristalizuoja į mulitą.

Apibendrinant gautus rezultatus galima teigti, kad degimo metu F^- jonai lieka surišti tiriamųjų bandinių struktūroje, nors ir skyla pagrindinis kristalinis junginys, turintis fluoro jonų – aliuminio fluorida trihidratas. Pastebėta, kad temperatūra turi įtakos tiriamųjų bandinių cheminei ir mineralinei sudėčiai. Todėl tolesniame tyrimų etape ištirta degimo temperatūros įtaka silikagelio su priemaišomis tekstūros savybėms.

3.2. Temperatūros įtaka silikagelio su priemaišomis akytumui

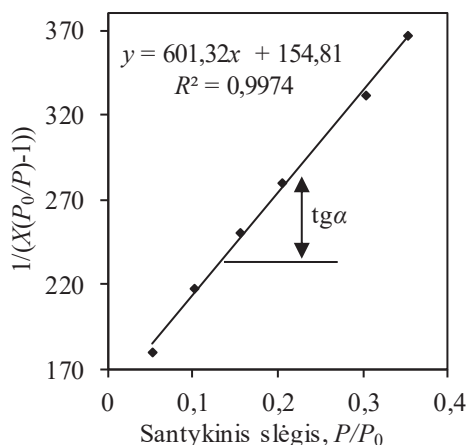
Medžiagos sandara yra viena pagrindinių charakteristikų, lemiančių jos taikymo sritis ir eksploatacines savybes. Todėl buvo nustatyta silikagelio su priemaišomis bandinių paviršiaus mikrostruktūra, savitasis paviršiaus plotas, vyraujantis porų dydis ir jų pasiskirstymas pagal spindulius, kristalų dydis ir forma. Remiantis IUPAC klasifikacija (žr. poskyrį 1.2. Azoto dujų adsorbcijos ir desorbcijos duomenų interpretavimas), $100\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje džiovinto silikagelio su priemaišomis (S-100) adsorbcijos izotermė (3.7 pav.) gali būti priskirta ketvirtojo tipo izotermei, kuri yra būdinga mezoporėms medžiagoms – porų skersmuo yra $2\text{--}50\text{ nm}$. O štai histerezės kilpa gali būti klasifikuojama kaip H3 tipo, kuriam būdinga siaura histerezės kilpa, be to, adsorbcijos ir desorbcijos atšakos sutampa esant $P/P_0 > 0,3$ [71, 74, 76, 78]. Remiantis N_2 adsorbcijos rezultatais galima teigti, kad silikagelio bandinyje vyrauja mezoporos, susidariusios tarp lygiagrečiųjų plokštumų.



3.7 pav. S-100 bandinio N_2 adsorbcijos (1) ir desorbcijos (2) izotermės esant 77 K temperatūrai

Nustatyta, kad visų tirtų bandinių porų paviršiuje susidaro stabilus adsorbuoto N_2 vienmolekulis sluoksnis ir S_{BET} skaičiavimai yra patikimi, nes esant santykiniams

slėgiams $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$, BET koordinatėse $1/(X[(P_0/P) - 1]) - (P/P_0)$ visiems silikagelio su priemašomis bandiniams gaunamos tiesės, kurių reikšmingumo koeficientai R^2 yra daugiau nei 0,99 (3.8 pav. ir 3.7 lentelė).



3.8 pav. S-100 bandinio N_2 adsorbcijos 77 K temperatūroje izotermė BET koordinatėse, esant $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$

Silikagelio su priemašomis apskaičiuoti savitojo paviršiaus ploto S_{BET} parametrai pateikti 3.7 lentelėje. Žinoma, kad patikimiausi S_{BET} matavimų duomenys gaunami, kai C_{BET} konstantos vertė yra tarp 50 ir 300 [74–76, 78]. Ši empirinė konstanta fizikine ir chemine prasme charakterizuoja matavimų sritį, kadangi:

$$C_{BET} = e^{\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{RT}}; \quad (3.4)$$

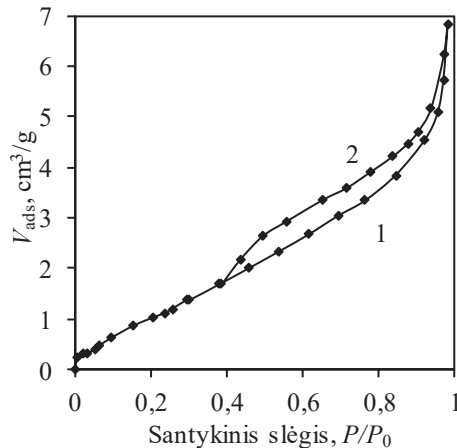
čia: λ_1 – adsorbato pirmojo monosluoksnio susidarymo šiluma; λ_2 – antrojo sluoksnio susidarymo šiluma, artima adsorbato kondensacijos šilumai.

Nustatyta, kad S-100 bandinio C_{BET} konstantos vertė yra 4,88, todėl tikėtina, kad adsorbato kondensuojasi porose didesnėmis cheminių jungčių jėgomis nei tarp adsorbento paviršiaus ir adsorbato. Šios sąveikos rezultatas gali būti daugiasluoksnis (angl. *multilayer*) N_2 susidarymas adsorbento porose. Pažymėtina, kad 4 tipo adsorbcijos izotermė gali būti naudojama BET metodo skaičiavimuose, jei tenkinama sąlyga: $C_{BET} > 2$ [74–76, 78]. Apskaičiuota, kad S-100 bandinio vienmolekulio sluoksnio talpa lygi 0,0013 g, o savitojo paviršiaus ploto S_{BET} vertė 4,61 m^2/g . Šis parametras yra 2–50 kartų mažesnis lyginant su literatūroje pateikiamais silikageliu būdingais savitojo paviršiaus duomenimis [83–84].

3.7 lentelė. Degtų silikagelio su priemaisomis bandinių savitojo paviršiaus ploto S_{BET} parametrai

Bandinys	BET tiesės lygties konstantos		Savitasis paviršiaus plotas, S_{BET} , m^2/g	Konstanta, C_{BET}	Įkrovo vienmolekulio sluoksnio talpa, X_m , g	Tiesės reikšmingumo koeficientas, R^2
	Tiesės polinkio kampas, $S = \text{tg}\alpha$	Ordinačių ašyje atkertamos atkarpos ilgis, l				
S-100	601,32	154,81	4,61	4,88	0,0013	0,9974
S-188	560,27	81,36	5,43	7,89	0,0016	0,9988
S-550	290,23	17,49	11,32	17,59	0,0032	0,9974
S-1000	334,82	116,21	7,73	3,88	0,0022	0,9994

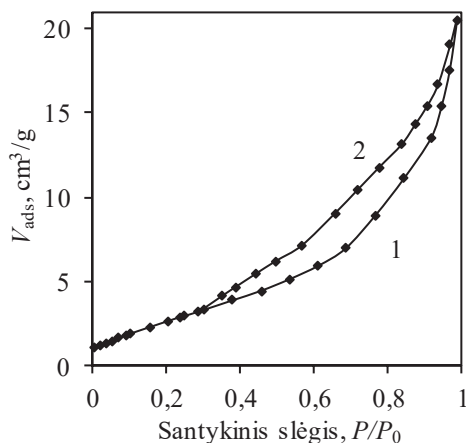
Atlikus degtų silikagelio su priemaisomis bandinių azoto adsorbcijos/desorbcijos matavimus pastebėta, kad degimo temperatūra turi įtakos tiek silikagelio su priemaisomis struktūrai (3.7 pav., 3.9–3.11 pav.), tiek jo savitojo paviršiaus plotui. Silikagelio su priemaisomis bandinį apdorojus 188 °C temperatūroje (S-188) adsorbcijos izotermės tipas nepakinta, nors jai būdinga šiek tiek platesnė H3 histerezės kilpa (3.7 pav. ir 3.9 pav.). Apskaičiuota, kad savitojo paviršiaus ploto S_{BET} vertė nežymiai padidėja iki 5,43 m^2/g , o konstantos C_{BET} vertė išaugo net 1,6 karto, t. y. lygi 7,89 (3.7 lentelė). Tikėtina, kad šio parametro reikšmės didėjimą lemia cheminių jungčių (ryšių) jėgų tarp adsorbento ir adsorbato didėjimas.



3.9 pav. S-188 bandinio N_2 adsorbcijos (1) ir desorbcijos (2) izotermės esant 77 K temperatūrai

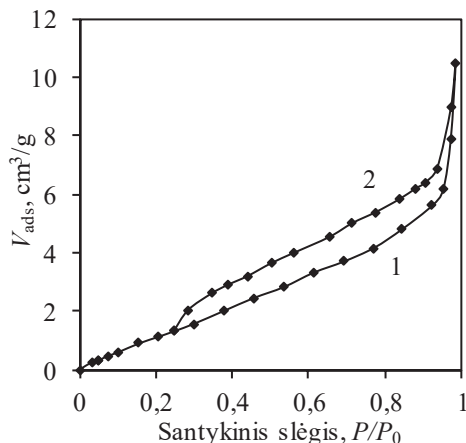
Didinant silikagelio su priemaisomis degimo temperatūrą iki 550 °C (S-550) kinta adsorbcijos izotermės pobūdis, nors S-188 ir S-550 bandinių mineralinė sudėtis nepakinta (3.6 pav.). Nustatyta, kad S-100 ir S-188 bandinių adsorbuotas azoto kiekis bandinių porų paviršiuje kinta pagal tiesinę priklausomybę iki $P/P_0 = 0,9$, o esant didesnėms santykinėms slėgių vertėms ($P/P_0 > 0,9$) adsorbuoto azoto tūris žymiai padidėja (3.7 pav. ir 3.9 pav.). Palyginimui tiriant S-550 bandinį, N_2 tūrio padidėjimas identifikuotas esant kur kas mažesnėms P/P_0 vertėms (3.10 pav.). Viena iš pagrindinių priežasčių yra H_2O molekulių skaičiaus bei porų skersmens kitimas ir/ar naujų

susidarymas silikagelio su priemaišomis struktūroje degimo metu. Apskaičiuota, kad S-550 bandinio savitojo paviršiaus ir C_{BET} konstantos vertės padidėjo daugiau nei 2 kartus, t. y. S_{BET} iki 11,32 m^2/g , o C_{BET} – iki 17,59 (3.7 lentelė).



3.10 pav. S-550 bandinio N_2 adsorbcijos (1) ir desorbcijos (2) izotermės esant 77 K temperatūrai

Kaip ir tikėtasi, degimo temperatūrą padidinus iki 1000 $^{\circ}C$, dėl silikagelio su priemaišomis bandinyje prasidėjusių kietafazių reakcijų – mulito kristalizacijos (3.6 pav.) kinta adsorbcijos/desorbcijos izotermių forma lyginant su S-550 bandiniu (3.10 pav. ir 3.11 pav.). Dėl S-1000 bandinio sukepimo, S_{BET} vertė sumažėjo iki 7,73 m^2/g , o konstantos C_{BET} vertė – 4,5 karto, t. y. nuo 17,59 iki 3,88 (3.7 lentelė). Šio parametro vertės pokytis leidžia teigti, kad tarp adsorbento ir adsorbato pradeda vyrauti kur kas silpnesnės cheminių jungčių jėgos.



3.11 pav. S-1000 bandinio N_2 adsorbcijos (1) ir desorbcijos (2) izotermės esant 77 K temperatūrai

Norint apskaičiuoti degtų silikagelio su priemaišomis bandinių suminių porų tūrį, dydį ir jų pasiskirstymą pagal spindulius būtina nustatyti vyraujančių porų modelį. Tirtuose silikagelio su priemaišomis bandiniuose susidaro įvairaus skersmens ir skirtingos formos dalelės, todėl tiriamoje polidispersinėje sistemoje galima nustatyti tik dominuojančių porų formą. Tinkamiausias porų modelis yra tas, kurio eksperimentiškai išmatuoto savitojo paviršiaus ploto S_{BET} reikšmė yra artimiausia apskaičiuotai ΣA vertei. Priimta, kad modelis yra teisingas, jei šis skirtumas neviršija 15 %.

Remiantis tirtų bandinių azoto adsorbcijos/desorbcijos izotermėmis nustatyta, kad bandiniuose poros susidaro tarp lygiagrečiųjų plokštumų. O štai literatūros duomenimis [53–58, 63], silikatinėse medžiagose, be minėtų porų, dažnai susidaro cilindrinės poros. Todėl skaičiavimai atlikti taikant du modelius: cilindrinę porų ir porų tarp lygiagrečiųjų kristalinių plokštumų. Modelių skaičiavimai atlikti naudojant koreliuotą Kelvino lygtį ir taikant C. Orr bei J. M. Dalla Valle metodiką.

Pradiniai skaičiavimai yra analogiški ir tinka abiem modeliams, t. y. naudojant išmatuotą adsorbuoto azoto tūrio kiekį, esant skirtingiems santykiniams slėgiams, iš Kelvino ir Halsey lygčių apskaičiuojamas Kelvino porų spindulys ir adsorbuoto N_2 sluoksnio storis. Apskaičiuotos S-100 bandinio vertės pateiktos 3.8 lentelėje. Šios vertės naudojamos tolimesniuose skaičiavimuose, taikant skirtingus porų modelius.

3.8 lentelė. S-100 bandinio Kelvino porų spindulio ir adsorbuoto N₂ sluoksnio storio skaičiavimo rezultatai

Eil. nr.	Santykinis slėgis, P/P_0	N ₂ tūris, adsorbuo- tas bandinio pavir- šiuje, V_{ads} , cm ³ /g	Porų Kelvino spindulys, r_k , Å	N ₂ sluoksnio storis, t , Å	Tikrasis porų spindulys, Å
1	0,98	5,98	556,71	23,47	603,65
2	0,97	5,57	353,05	20,17	393,38
3	0,94	4,56	149,47	15,14	179,75
4	0,9	4,16	94,83	13,01	120,86
5	0,87	3,91	70,67	11,8	94,26
6	0,84	3,7	54,31	10,81	75,92
7	0,78	3,43	37,85	9,58	57,02
8	0,72	3,15	28,54	8,72	45,97
9	0,65	2,84	22,45	8,05	38,55
10	0,56	2,47	16,69	7,29	31,27
11	0,5	2,23	13,8	6,84	27,48
12	0,44	1,95	11,63	6,46	24,56
13	0,39	1,75	10,12	6,17	22,46
14	0,35	1,58	9,0	5,93	20,87
15	0,29	1,34	7,67	5,63	18,92
16	0,25	1,17	6,87	5,42	17,72
17	0,22	1,05	6,38	5,29	16,96
18	0,2	0,94	5,85	5,14	16,13
19	0,16	0,75	5,13	4,92	14,98
20	0,12	0,7	4,46	4,7	13,86

Suminis savitasis paviršiaus plotas ΣA apskaičiuojamas sumuojant teorinį porų sienelių paviršiaus plotą A , kai santykinis slėgis mažėja. Skaičiavimai baigiami taikant bet kurį iš minėtų modelių, kai suminio savitojo paviršiaus ploto ir azoto sluoksnio storio skirtumo sandauga ($\Delta t \cdot \Sigma A$) tampa didesnė nei išgarinto skystojo adsorbato tūrio pokyčio (ΔV_L) reikšmė [57, 68, 69, 74, 76]. Tai rodo, kad desorbuojamos dujos yra ne skysčio nuo sienelių garų kilmės, bet paprasčiausiai desorbuotos dujos. S-100 bandinio skaičiavimų rezultatai pateikti 3.9 lentelėje, o visų tirtų bandinių apibendrinti skaičiavimų rezultatai – 3.10 lentelėje.

3.9 lentelė. S-100 bandinio suminio paviršiaus ploto skaičiavimo rezultatai taikant skirtingus porų modelius

Vidutinis Kelvino porų spindulys, $r_k, \text{Å}$	Vidutinis tikrasis porų spindulys (d_p, r_p)*, Å	Pokytis, $\Delta t, \text{Å}$	Pokytis, $\Delta V_{\text{ads}}, \text{cm}^3/\text{g}$	Išgarinto skysto adsorbato tūrio pokytis, $\Delta V/L, \times 10^3, \text{cm}^3/\text{g}$	$\Delta \Sigma A (\times 10^3 \text{ cm}^2/\text{g})$	Porų tikrasis tūris, $V_p \times 10^3, \text{cm}^3/\text{g}$	Porų sienelių paviršiaus plotas, $A, \text{m}^2/\text{g}$	Suminis paviršiaus plotas, $\Sigma A, \text{m}^2/\text{g}$
Skaičiavimo rezultatai taikant lygiagrečiųjų plokštumų porų modelį								
454,88	498,52	3,31	0,41	0,63	0	0,69	0,03	0,17
251,26	286,57	5,02	1,01	1,55	0,09	1,57	0,11	0,28
122,15	150,31	2,13	0,4	0,61	0,06	0,61	0,08	0,36
82,75	107,56	1,22	0,25	0,39	0,04	0,39	0,07	0,43
62,49	85,09	0,99	0,21	0,33	0,04	0,33	0,08	0,51
46,08	66,47	1,22	0,27	0,41	0,06	0,41	0,12	0,63
33,19	51,49	0,86	0,28	0,43	0,05	0,5	0,19	0,83
25,5	42,26	0,67	0,32	0,49	0,06	0,63	0,3	1,13
19,57	34,91	0,76	0,36	0,56	0,09	0,69	0,39	1,52
15,24	29,38	0,45	0,25	0,38	0,07	0,48	0,32	1,84
12,71	26,02	0,38	0,28	0,43	0,07	0,59	0,45	2,3
10,87	23,51	0,29	0,2	0,31	0,07	0,37	0,32	2,61
9,56	21,66	0,24	0,17	0,26	0,06	0,31	0,29	2,91
8,33	19,89	0,31	0,24	0,37	0,09	0,45	0,46	3,36
7,27	18,32	0,2	0,17	0,26	0,07	0,32	0,35	3,71
6,62	17,34	0,13	0,12	0,18	0,05	0,22	0,25	3,96
6,11	16,55	0,15	0,11	0,17	0,06	0,14	0,17	4,13
5,49	15,55	0,22	0,19	0,29	0,09	0,31	0,4	4,53
4,8	14,42	0,22	0,05	0,08	0,1			
Skaičiavimo rezultatai taikant cilindrinį porų modelį								
454,88	476,7	3,31	0,41	0,63	0	0,69	0,03	0,17
251,26	268,91	5,02	1,01	1,55	0,09	1,68	0,12	0,3
122,15	136,23	2,13	0,4	0,61	0,06	0,69	0,1	0,4
82,75	95,16	1,22	0,25	0,39	0,05	0,45	0,09	0,49
62,49	73,79	0,99	0,21	0,33	0,05	0,39	0,11	0,6
46,08	56,27	1,22	0,27	0,41	0,07	0,5	0,18	0,77
33,19	42,34	0,86	0,28	0,43	0,07	0,59	0,28	1,05
25,5	33,88	0,67	0,32	0,49	0,07	0,74	0,44	1,49
19,57	27,24	0,76	0,36	0,56	0,11	0,86	0,63	2,12
15,24	22,31	0,45	0,25	0,38	0,1	0,62	0,55	2,68
12,71	19,37	0,38	0,28	0,43	0,1	0,76	0,78	3,46
10,87	17,19	0,29	0,2	0,31	0,1	0,51	0,6	4,06
9,56	15,61	0,24	0,17	0,26	0,1	0,44	0,57	4,63
8,33	14,11	0,31	0,24	0,37	0,14	0,65	0,92	5,55
7,27	12,8	0,2	0,17	0,26	0,11	0,47	0,73	6,28
6,62	11,98	0,13	0,12	0,18	0,08	0,32	0,54	6,82
6,11	11,33	0,15	0,11	0,17	0,1	0,23	0,41	7,23
5,49	10,52	0,22	0,19	0,29	0,16	0,49	0,92	8,15
4,8	9,61	0,22	0,05	0,08	0,18			

* – Vidutinis tikrasis porų spindulys: d_p – taikant lygiagrečiųjų plokštumų porų modelį

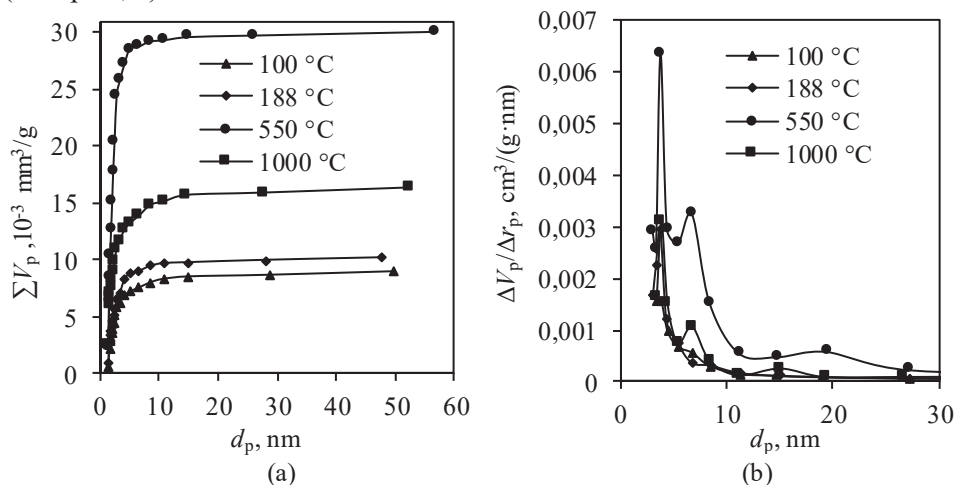
r_p – taikant cilindrinį porų modelį

Nustatyta, kad silikagelio su priemaisomis bandinių porų formos aprašymui cilindrinį porų modelis yra netinkamas, nes skirtumas tarp išmatuotų S_{BET} ir apskaičiuotų ΣA reikšmių yra 40,98–45,84 % (3.10 lentelė). Gauti skaičiavimų rezultatai parodė, kad tirtuose bandiniuose vyrauja poros tarp lygiagrečiųjų kristalinių plokštumų, nes išmatuotų S_{BET} ir apskaičiuotų ΣA reikšmių vertės yra artimos, t. y. skirtumas tarp minėtų parametrų yra mažesnis nei 8 %: 1,77 % (S-100)–7,74 % (S-188). Tikėtina, kad skirtumo svyravimą lemia aukštesnėje temperatūroje vykstantys silikagelio su priemaisomis bandiniuose struktūriniai pokyčiai (naujų porų susidarymas).

3.10 lentelė. Degto silikagelio su priemaisomis bandinio savitojo paviršiaus ploto išmatuotų ir apskaičiuotų parametrų vertės

Bandinys	Išmatuotas savitasis paviršiaus plotas, $S_{\text{BET}}, \text{m}^2/\text{g}$	Skaičiavimo rezultatai taikant cilindrinį porų modelį			Skaičiavimo rezultatai taikant lygiagrečiųjų plokštumų porų modelį			
		$\Sigma A, \text{m}^2/\text{g}$	$ S_{\text{BET}}-\Sigma A , \text{m}^2/\text{g}$	$ S_{\text{BET}}-\Sigma A , \%$	$\Sigma A, \text{m}^2/\text{g}$	$ S_{\text{BET}}-\Sigma A , \text{m}^2/\text{g}$	$ S_{\text{BET}}-\Sigma A , \%$	$\Sigma V_p \times 10^3 \text{cm}^3/\text{g}$
S-100	4,61	8,15	3,54	43,44	4,53	0,08	1,77	9,01
S-188	5,43	9,20	3,77	40,98	5,04	0,39	7,74	10,31
S-550	11,32	20,90	9,58	45,84	11,75	0,43	3,66	30,06
S-1000	7,73	13,20	5,47	41,44	7,33	0,4	5,46	16,38

Ištirta, kad džiovinto silikagelio su priemaisomis bandinio suminis porų tūris yra lygus $9,01 \cdot 10^{-3} \text{cm}^3/\text{g}$, kuris didinant degimo temperatūrą iki $550 \text{ }^\circ\text{C}$ išaugo daugiau nei tris kartus ($30,06 \cdot 10^{-3} \text{cm}^3/\text{g}$) (3.10 lentelė ir 3.12 pav., a). Tačiau po silikagelio su priemaisomis apdorojimo $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje dėl kietafazės reakcijos vyksmo bandinių suminis porų tūris sumažėjo iki $16,38 \cdot 10^{-3} \text{cm}^3/\text{g}$. Be to, apskaičiuota, kad visuose tirtuose bandiniuose dominuoja 3–10 nm skersmens poros (3.12 pav., b).



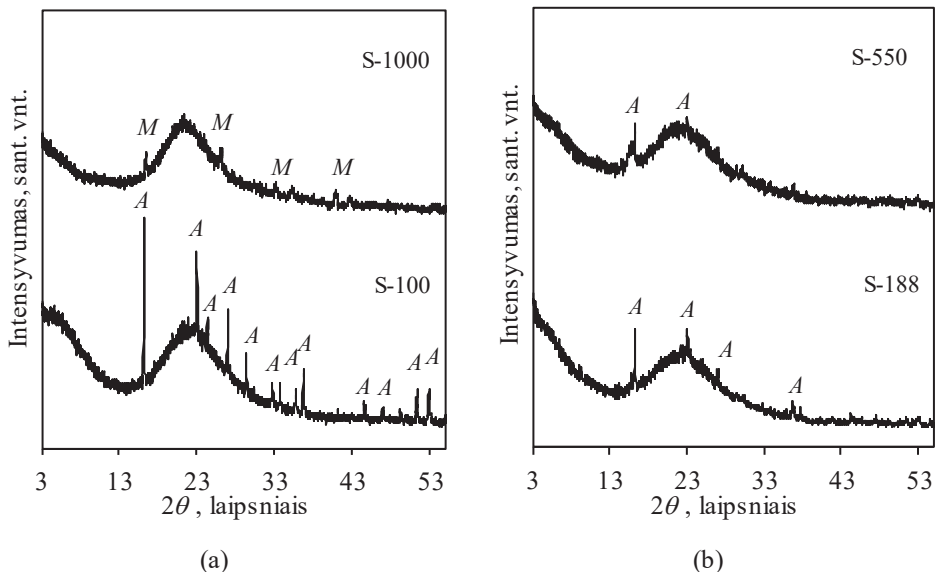
3.12 pav. Degtų silikagelio su priemaisomis bandinių suminis porų tūris (a) ir porų diferencinis pasiskirstymas pagal spindulius (b)

Norint nuodugniai išanalizuoti degimo metu vykstančius struktūrinius pokyčius degto silikagelio su priemaišomis bandiniuose buvo atliktas vandens garų adsorbcijos/desorbcijos eksperimentas. Silikagelio su priemaišomis bandiniai, išdegti 100–1000 °C temperatūroje iki pastovios masės, buvo patalpinti eksikatoriuje virš sieros rūgšties skirtingos koncentracijos tirpalų ir išlaikyti 96 h. Keičiant sieros rūgšties tirpalų koncentracijas pakinta ir vandens garų daliniai slėgiai P/P_0 (P – dalinis adsorbtyvo garų slėgis virš adsorbento; P_0 – adsorbtyvo sočiųjų garų slėgis virš gryno tirpalo, esant adsorbcijos temperatūrai) (3.11 lentelė).

3.11 lentelė. Santykinis H₂O garų slėgis ore virš H₂SO₄ tirpalų

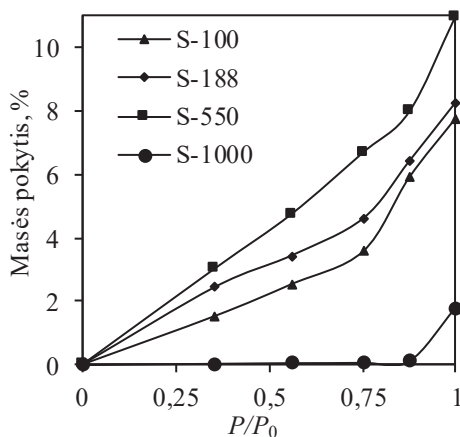
Eil. Nr.	H ₂ O garų santykinis slėgis 20 °C temperatūroje P/P_0	H ₂ SO ₄ tirpalų koncentracija c , %
1	0,355	50
2	0,56	40
3	0,753	30
4	0,877	20
5	1	0

Remiantis RSDA rezultatais nustatyta, kad adsorbuoti vandens garai neturi įtakos S-100 ir S-1000 bandinių mineralinei sudėčiai, nes jų difrakcinių maksimumų intensyvumai nepakinta net po 96 h esant P/P_0 santykiui, lygiam 1,0 (3.6 pav. ir 3.13 pav.). O štai tiriant S-188 ir S-550 bandinius pastebėta, kad didėjant santykiui P/P_0 iki 1,0 (gryni H₂O garai), dėl AlF₃ sąveikos su vandens garais, t. y. jų kondensacijos porose, susidarė AlF₃·3H₂O (3.13 pav.).



3.13 pav. Degtų ir išlaikytų vandens garų terpėje ($P/P_0 = 1$) silikagelio su priemaišomis bandinių RSDA kreivės. Čia: A – AlF₃·3H₂O, m – mulitas

RSDA rezultatai buvo patvirtinti eksperimentiniais duomenimis, kurie gauti atliekant pusiausvirųjų adsorbuotų vandens garų kiekio matavimus esant skirtingiems P/P_0 santykiams (3.14 pav.). Nustatyta, kad S-100 ir S-188 bandinių pusiausvirasis adsorbuotas vandens garų kiekis kinta pagal tiesinę priklausomybę iki $P/P_0 = 0,753$, o esant didesnėms santykinių slėgių vertėms – žymiai padidėja dėl vandens garų kondensacijos porose. Bet štai S-550 ir S-1000 bandiniuose minėtas procesas prasideda kai $P/P_0 = 0,877$. Išmatuota, kad didžiausią vandens garų kiekį (~11 masės %) adsorbuoja S-550, tačiau S-100 ir S-188 – ~8 %, o S-1000 – tik 1,76 %. Šie rezultatai patvirtino eksperimentinius duomenis ir teorines hipotezes, gautas skaičiuojant S_{BET} , ΣA , ΣV_p vertes, t. y. S-550 bandinys pasižymėjo minėtų parametru didžiausiomis reikšmėmis (3.10 lentelė).



3.14 pav. Degtų ir išlaikytų vandens garų terpėje (esant skirtingam vandens garų dalinių slėgių P/P_0 santykiui) silikagelio su priemaisomis bandinių masės pokytis

Apibendrinant azoto dujų adsorbcijos bei desorbcijos ir vandens garų adsorbcijos metu gautus rezultatus galima teigti, kad silikagelis su priemaisomis yra mezoporė medžiaga, kurios degimo metu kinta tiek savitojo paviršiaus ploto, tiek suminio porų tūrio vertės. Nustatyta, kad didžiausiomis paviršiaus ploto ir porų tūrio vertėmis bei adsorbuotu vandens garų kiekiu pasižymi silikagelio su priemaisomis bandinys, degtas 550 °C temperatūroje.

3.3. Fluoro jonų šalinimo iš silikagelio ypatumai laboratorinėmis sąlygomis

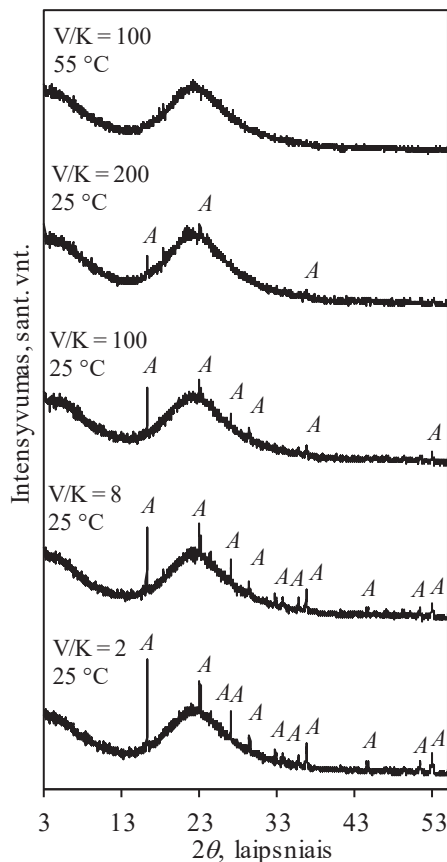
3.3.1. Fluoro jonų išplovimas statinėmis ir dinaminėmis sąlygomis

A. Krysztafkiewicz su bendraautorais [27, 30] ir A. Iljina su bendraautorais [45–47] nustatė, kad fluoro jonų koncentracija silikagelio su priemaisomis bandiniuose gali būti žymiai sumažinta juos intensyviai apdorojant vandeninėje terpėje. Be to, skystosios terpės temperatūra turi didelę įtaką fluoro jonų pašalinimo iš silikagelio bandinio efektyvumui.

Todėl norint ištirti F^- jonų išplovimo/pašalinimo galimybę iš silikagelio su priemaisomis bandinio (50 °C, 48 h) struktūros, pirmajame tyrimų etape medžiaga

buvo apdorota statinėmis sąlygomis (24 h), kai vandens/kietosios medžiagos santykis (V/K) – 2; 4; 6; 8, 100 ir 200, o skystosios terpės temperatūra kito nuo 25 °C iki 55 °C. Pažymėtina, kad šiems tyrimams naudoti silikagelio bandiniai iš įmonės gauti 2017 m. gruodžio mėn.

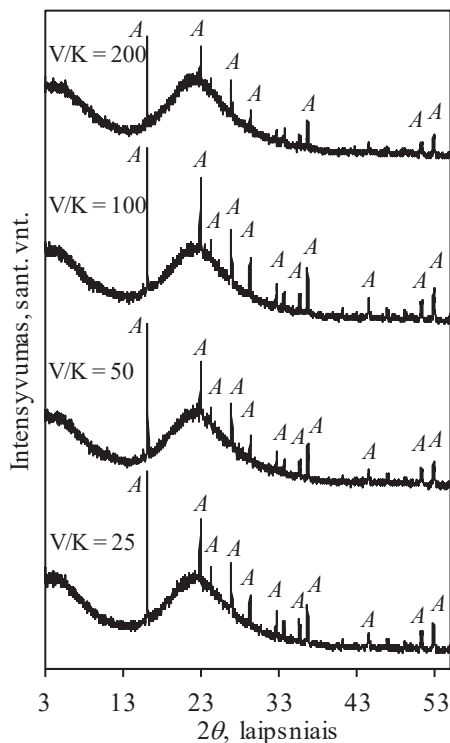
Ištirta, kad kintant V/K santykiui nuo 2 iki 8, silikagelio bandinyje nežymiai sumažėja $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumai (3.1 pav. (a) ir 3.15 pav.). O tada, kai V/K santykis lygus 100, difrakcinių maksimumų intensyvumas sumažėja iki 3,1 karto. Tolimesnis V/K santykio didinimas neturi reikšmingos įtakos aliuminio fluorido trihidrato kiekio pokyčiui, todėl kituose etapuose plovimui naudotas karštas vanduo. Nustatyta, kad temperatūros didinimas turi teigiamos įtakos $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tirpumui, nes po 24 h apdorojimo 45–55 °C temperatūroje bandinyje neidentifikuoti $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ būdingi difrakciniai maksimumai (3.15 pav.).



3.15 pav. Statinėmis sąlygomis apdorotų silikagelio su priemaišomis bandinių RSDA kreivės. Čia: A – $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Kiokybinės cheminės analizės rezultatai parodė, kad silikagelį apdorojant statinėmis sąlygomis, kai V/K santykis lygus 100, o temperatūra 25 °C, atpalaiduotų F^- jonų kiekis iš bandinio į skystąją terpę yra lygus 49 % nuo pradinio F^- jonų kiekio

Šis skirtumas gali būti paašškintas dėl trumpos silikagelio ir vandens sąveikos trukmės, todėl F^- jonų pasišalinimas/išplovimas iš bandinio vyksta sunkiai.



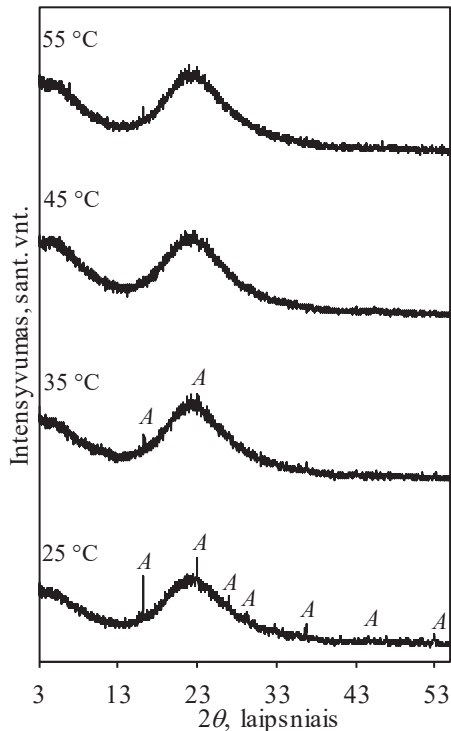
3.17 pav. Dinaminėmis sąlygomis (25 °C) apdoroto silikagelio su priemaišomis bandinių RSDA kreivės. Čia: A – $AlF_3 \cdot 3H_2O$

3.13 lentelė. Fluoro jonų koncentracija silikagelio su priemaišomis bandiniuose ir skystosios terpės pH vertės po apdorojimo dinaminėmis sąlygomis

Apdorojimo sąlygos	F^- jonų koncentracija bandinyje, %	Atpalaiduotų F^- jonų kiekis, %	Skystosios terpės pH	Sąveikos trukmė, s
25 °C, V/K = 25	9,60	4,2	2,45	40
25 °C, V/K = 50	–	–	2,67	69
25 °C, V/K = 100	8,33	16,9	2,90	108
25 °C, V/K = 200	6,78	32,3	3,11	215

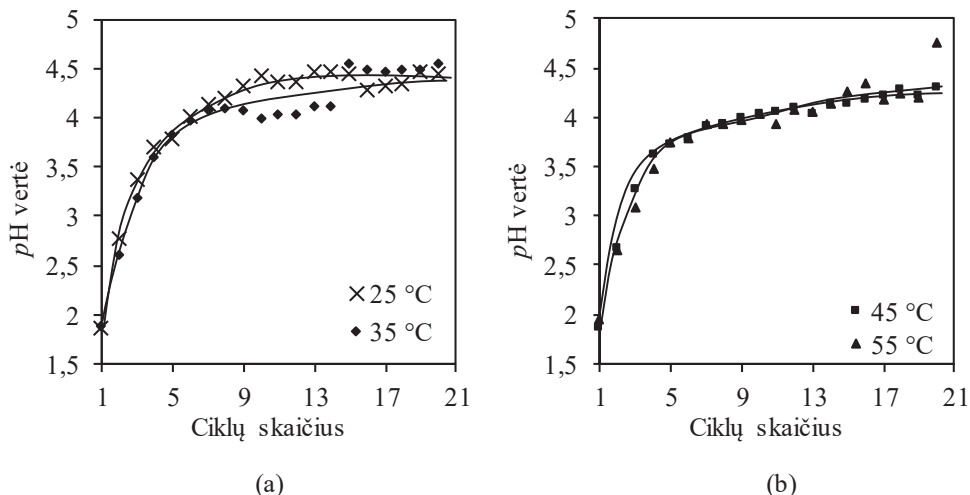
Siekiant pailginti sąveikos tarp bandinio ir skystosios fazės trukmę apdorojimas dinaminėmis sąlygomis pakartotas etapais, t. y. 10 g silikagelio plauta vandeniu iki 1000 ml (V/K = 100) po 50 ml (3.18 pav., 3.14 lentelė). Kaip ir tikėtasi, dėl ~5 kartus ilgesnės sąveikos, reakcijos temperatūrai esant 25 °C, žymiai sumažėja difrakcinių maksimumų, priklausančių $AlF_3 \cdot 3H_2O$, intensyvumai (3.1 pav., (a) ir 3.18 pav.). Iš tyrimų rezultatų matyti, kad didinant skystosios terpės temperatūrą iki 45–55 °C visiškai suyra aliuminio fluorida trihidratas (3.18 pav.). Pažymėtina, kad panašūs

rezultatai gauti bandinius apdorojant statinėmis sąlygomis (3.15 lentelė), tačiau sąveikos trukmė dinaminėmis sąlygomis yra žymiai sutrumpinama, t. y. nuo 24 h iki 0,14 h. Taigi proceso eiga priklauso ne tik nuo apdorojimo tipo (statinėmis ar dinaminėmis sąlygomis), tačiau ir nuo plovimo atlikimo metodikos.



3.18 pav. Silikagelio su priemaisomis po ciklinio apdorojimo dinaminėmis sąlygomis ($V/K = 100$) bandinių RSDA kreivės, esant skirtingai temperatūrai. Čia: *A* – $AlF_3 \cdot 3H_2O$

Atlikus skystosios terpės matavimus pastebėta, kad, nepriklausomai nuo reakcijos temperatūros ir vandens kiekio, sąveikos trukmė visų eksperimentų (ciklų) metu yra artima 20–30 s. Nustatyta, kad nepriklausomai nuo skystosios terpės temperatūros, pH vertės >3 pasiekiamos jau eksperimento pradžioje, t. y. kai $V/K = 15$ (3.19 pav.). Toliau didinant V/K santykį pH vertės didėja ir proceso pabaigoje ($V/K = 100$) yra lygios 4,4–4,7. Staigus pH verčių padidėjimas proceso pradžioje gali būti susijęs su intensyvia heksafluorsilicio ir/arba vandenilio fluorida rūgščių ekstrakcija iš kietosios medžiagos, po kurios vyksta $AlF_3 \cdot 3H_2O$ tirpimas.



3.19 pav. Skystosios terpės pH verčių pokytis ciklinio apdorojimo metu esant skirtingai temperatūrai

Kiekybinės cheminės analizės duomenys parodė, kad ciklinio apdorojimo metu vyksta intensyvus fluoro jonų išplovimas iš silikagelio su priemaišomis bandinio sudėties. Išmatuota, kad 25 °C temperatūroje minėtų jonų kiekis bandinyje sumažėja iki 5,45 % ($V/K = 100$) (3.14 lentelė), o tai yra beveik 2 kartus mažiau nei pradinėje medžiagoje (3.1 lentelė) ir yra artima duomenims, gautiems eksperimentą vykdant statinėmis sąlygomis (3.12 lentelė). Iširta, kad didėjant skystosios terpės temperatūrai F^- jonų kiekis, likęs bandinyje, mažėja iki 4,44 % (55 °C) (3.14 lentelė).

3.14 lentelė. Temperatūros įtaka fluoro jonų koncentracijai silikagelio su priemaišomis bandiniuose ciklinio apdorojimo dinaminėmis sąlygomis metu

Apdorojimo sąlygos*	F^- jonų koncentracija bandinyje, %	Atpalaiduotų F^- jonų kiekis, %
25 °C, $V/K = 100$	5,45	45,6
35 °C, $V/K = 100$	4,92	50,9
45 °C, $V/K = 100$	4,68	53,3
55 °C, $V/K = 100$	4,44	55,7

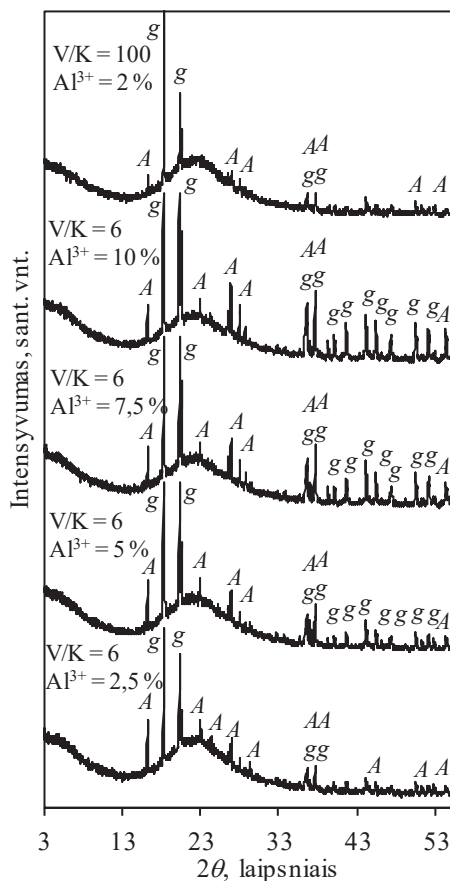
* – po 20 ciklų

Taigi apibendrinus rezultatus, gautus silikagelio su priemaišomis bandinį apdorojant vandeniu, galima teigti, kad fluoro jonų perėjimą į skystąją terpę lemia keletas veiksnių: jonų judris, tirpumas, V/K santykis bei SiO_2 adsorbcinės savybės, nes ištirpus $AlF_3 \cdot 3H_2O$ tik apie pusę F^- jonų pereina į skystąją terpę. Todėl, norint suardyti silikagelio struktūrą bei sudaryti palankesnes sąlygas F^- jonų perėjimui į skystąją terpę, tolesniame tyrimų etape buvo iširta priedų ir mechaninės aktyvacijos įtaka F^- jonų judriui.

3.3.2. Mechaninės aktyvacijos bei šarminės prigimties junginių įtaka F^- jonų koncentracijai silikagelio su priemaišomis bandiniuose

Al^{3+} jonų įtaka F^- jonų koncentracijai silikagelio su priemaišomis bandiniuose. Žinoma, kad aliuminio hidroksidas pasižymi amfoterinėmis savybėmis, t. y. geba prisijungti ir atiduoti protonus arba reaguoti ir su rūgštimis, ir su bazėmis. $Al(OH)_3$ tirpdamas vandenyje disocijuoja ir esant tam tikroms sąlygoms sudaro H^+ arba OH^- jonus, pvz., $3H^+ + AlO_3^{3-} \leftrightarrow Al(OH)_3 \leftrightarrow Al^{3+} + 3OH^-$. Kadangi 3.1 ir 3.3.1 poskyriuose gauti eksperimentiniai skystosios terpės duomenys parodė, kad silikagelio bandinių pH vertė yra stipriai rūgštinė ir šio junginio mineralinė sudėtis skiriasi nuo palyginamojo bandinio (kuriame yra didesnis kiekis Al^{3+} jonų), todėl į silikagelio su priemaišomis bandinio sudėtį buvo įmaišyti skirtingi kiekiai $Al(OH)_3$ priedo, kurie atitiktų 2; 2,5; 5; 7,5; 10 % Al^{3+} jonų nuo sausųjų medžiagų masės. Siekiant ištirti aliuminio jonų įtaką fluoro jonų koncentracijai silikagelio su priemaišomis bandiniuose, tiriamieji bandiniai buvo apdoroti statinėmis ir dinaminėmis sąlygomis.

Silikagelio su priemaišomis apdorojimas statinėmis sąlygomis. RSDA duomenys parodė, kad naudojamas aliuminio hidroksido priedas neturi žymios įtakos $AlF_3 \cdot 3H_2O$ stabilumui (3.15 pav. ir 3.20 pav.), nes kai $V/K = 6$, difrakcinių maksimumų, priklausančių minėtam junginiui, intensyvumai tik nežymiai sumažėjo (3.1 pav., (a), ir 3.20 pav.). Tačiau pagrindinio difrakcinio maksimumo ($d = 0,547$ nm), priklausančio $Al(OH)_3$, intensyvumas išaugo nuo 0 smūg. sk./s (be priedo) iki 185 smūg. sk./s (naudojant 10 % priedo). Kadangi PM bandinyje pagrindinio difrakcinio maksimumo, priklausančio $Al(OH)_3$, intensyvumas yra lygus 38 smūg. sk./s (3.1 pav., b), vadinasi, į silikagelio sudėtį įmaišomas Al^{3+} jonų kiekis neturėtų viršyti 2,5 %. Pastebėta, kad į silikagelio sudėtį įmaišius 2 % Al^{3+} jonų, o suspensijos V/K santykį padidinus iki 100 (25 °C), $AlF_3 \cdot 3H_2O$ difrakcinių maksimumų intensyvumai, kaip ir bandiniuose be priedo, sumažėja daugiau nei 3 kartus (3.15 pav. ir 3.20 pav.).



3.20 pav. Statinėmis sąlygomis apdorotų silikagelio su priemaisomis ir Al^{3+} jonais bandinių RSDA kreivės. Čia: *A* – $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; *g* – $\text{Al}(\text{OH})_3$

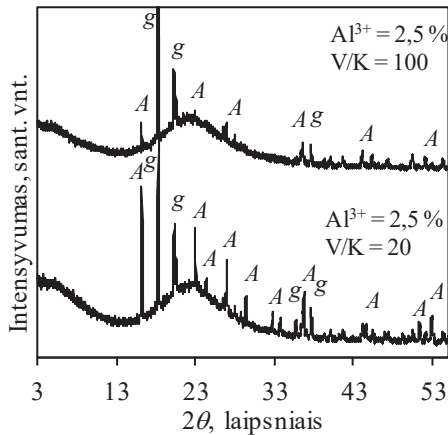
Skystosios terpės, kurios $V/K = 6$, pH vertė priklauso nuo Al^{3+} jonų kiekio: kai Al^{3+} jonų yra 2,5 %, terpės pH vertė yra lygi 2,54, o va esant didesniai Al^{3+} jonų kiekiui (≥ 5 %), terpės pH vertė padidėja iki 4,41–4,73 (3.15 lentelė). Pažymėtina, kad šio parametro reikšmė yra ~2,4 karto didesnė nei bandiniuose be aliuminio jonų (3.12 lentelė). Išmatuota, kad naudojant 10 % Al^{3+} jonų priedo, į skystąją terpę atpalaiduotų F^- jonų kiekis yra tik 5,18 % nuo pradinio kiekio.

3.15 lentelė. Fluoro jonų koncentracija silikagelio su priemaisomis bei Al^{3+} jonais bandiniuose ir skystosios terpės pH vertės po apdorojimo statinėmis sąlygomis

Al^{3+} priedo kiekis, %	Apdorojimo sąlygos	F^- jonų koncentracija bandinyje, %	Atpalaiduotų F^- jonų kiekis, %	Skystosios terpės pH
2,5	25 °C, $V/K = 6$	–	–	2,54
5	25 °C, $V/K = 6$	–	–	4,41
7,5	25 °C, $V/K = 6$	–	–	4,60
10	25 °C, $V/K = 6$	9,51	5,18	4,73
2	25 °C, $V/K = 100$	4,47	55,43	3,06

O štai padidinus V/K santykį iki 100 bei naudojant 2 % Al^{3+} jonų, skystosios terpės pH vertė (3,06) yra artima pH vertei be priedo (2,94) (3.12 ir 3.15 lentelės). Šiuo atveju iš bandinio struktūros į skystąją terpę atpalaiduojama daugiau nei 55 % pradinio F^- jonų kiekio (3.1 ir 3.15 lentelė), o tai yra ~6 % daugiau nei bandiniuose be priedo (3.12 lentelė).

Silikagelio su priemaišomis ir Al^{3+} jonais bandinio apdorojimas dinaminėmis sąlygomis. Remiantis rezultatais, gautais 3.3.1 poskyryje, dinaminėmis sąlygomis silikagelio su $Al(OH)_3$ priedu (2 % Al^{3+} jonų) bandinio apdorojimas atliktas tik ciklais (po 50 ml, naudojant 10 g silikagelio ir 1000 ml H_2O). Nustatyta, kad V/K santykiui esant 20, nežymiai sumažėja $AlF_3 \cdot 3H_2O$ priklausančių difrakcinių maksimumų intensyvumai (3.21 pav.), o F^- jonų kiekis, likęs bandinyje, yra ~9 % (3.16 lentelė). Padidinus V/K santykį iki 100, bandinyje lieka nedidelis kiekis $AlF_3 \cdot 3H_2O$, nes identifiukuoti tik mažo intensyvumo difrakciniai maksimumai (3.21 pav.). Apskaičiuota, kad į skystąją terpę atpalaiduotų fluoro jonų kiekis yra 12,33 % didesnis (3.16 lentelė) lyginant su apdorotais bandiniais be priedo (3.14 lentelė).



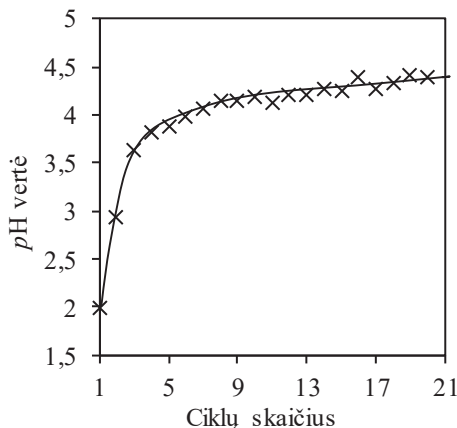
3.21 pav. Silikagelio su priemaišomis ir Al^{3+} jonais bandinių po ciklinio apdorojimo dinaminėmis sąlygomis RSDA kreivės. Čia: A – $AlF_3 \cdot 3H_2O$; g – $Al(OH)_3$

3.16 lentelė. Fluoro jonų koncentracija silikagelio su priemaišomis ir 2 % Al^{3+} jonais bandiniuose po ciklinio apdorojimo dinaminėmis sąlygomis

Apdorojimo sąlygos	F^- jonų koncentracija bandinyje, %	Atpalaiduotų F^- jonų kiekis, %
25 °C, V/K = 20	9,06	9,67
25 °C, V/K = 100	4,22	57,93

Atlikus skystosios terpės matavimus pastebėta, kad vieno ciklo (filtracijos/sąveikos) trukmė (~40 s) yra 1,5 karto ilgesnė lyginant su bandiniais be priedo (20–30 s). Tikėtina, kad ilgesnė sąveikos trukmė lemia didesnę į skystąją terpę atpalaiduotų fluoro jonų kiekį. Išmatuota, kad skystosios terpės pH vertė ~3

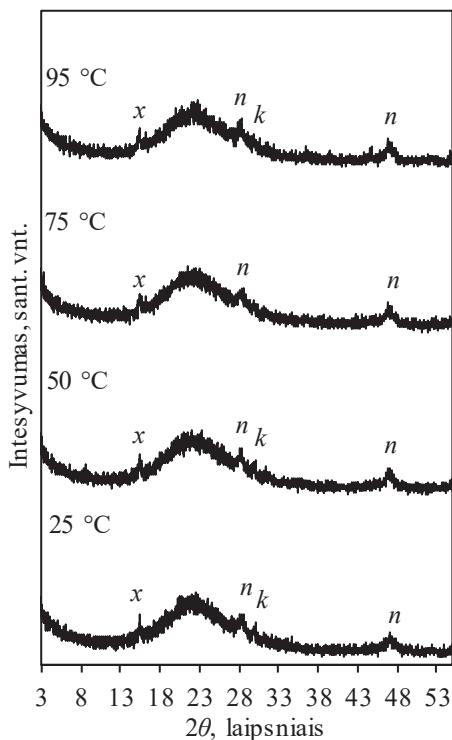
pasiekama, kai V/K santykis lygus 10, o padidėjus V/K santykiui (30–100), pH vertės kinta apie 4,2 (3.22 pav.).



3.22 pav. Skystosios terpės pH verčių pokytis ciklinio apdorojimo metu (2 % Al^{3+} , 25 °C, V/K = 100)

Kaip matyti iš anksčiau aptartų rezultatų, aliuminio jonų priedas turi teigiamos įtakos fluoro jonų atpalaidavimui iš bandinio struktūros į skystąją terpę, todėl nuspręsta ištirti kalcio hidroksido įtaką minėtam procesui. Literatūros duomenimis [45–47], naudojamas kalcio hidroksido priedas ne tik keičia fluoro jonų atpalaidavimo į skystąją terpę mechanizmą, bet ir reaguoja su fluoro jonais bei sudaro stabilūs junginius, pvz., CaF_2 .

Silikagelio su priemaišomis ir kalcio hidroksido priedu bandinio apdorojimas statinėmis sąlygomis. Siekiant sumažinti F^- jonų kiekį, į silikagelio su priemaišomis bandinius įmaišyta 6,5 % ir 20 % kalcio hidroksido priedo, kai V/K = 10, o apdorojimo temperatūra – 25; 50; 75; 95 °C. Pažymėtina, kad 20 % priedo kiekis yra pakankamas visiems fluoro jonams sujungti į kalcio fluoridą. Ištirta, kad po apdorojimo statinėmis sąlygomis (24 h) silikagelio su priemaišomis ir 6,5 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ priedu bandiniuose jau esant 25 °C temperatūrai skyla $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, o F^- jonai yra surišami į CaF_2 (3.23 pav.). Pažymėtina, kad reakcijos produktuose identifikuotas $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ skilimo produktas aliuminio fluorida hidroksido hidratas ($\text{AlF}_{1,5}(\text{OH})_{1,5} \cdot 0,375\text{H}_2\text{O}$, $d - 0,568$; 0,296; 0,284 nm). Pastebėta, kad temperatūros didinimas neturi įtakos susidarančių junginių mineralinei sudėčiai (3.23 pav.). Tačiau padidinus priedo kiekį (20 %) kartu su CaF_2 identifikuotas kalcio karbonatas (CaCO_3). Ištirta, kad esant skirtingam priedo kiekiui skystosios terpės pH kinta nuo ~7 iki ~11 (3.17 lentelė).



3.23 pav. Statinėmis sąlygomis (24 h, V/K = 10) apdorotų silikagelio su priemaišomis ir 6,5 % Ca(OH)₂ priedu bandinių RSDA kreivės. Čia: n – CaF₂; x – AlF_{1,5}(OH)_{1,5}·0,375H₂O; k – CaCO₃

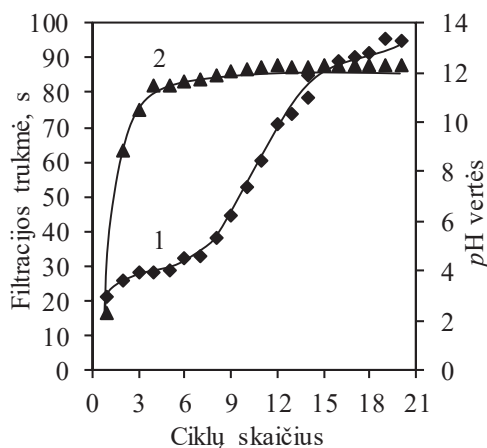
3.17 lentelė. Statinėmis sąlygomis apdoroto silikagelio su priemaišomis (24 h, V/K = 10) ir Ca(OH)₂ priedu bandinių skystosios terpės pH vertės

Temperatūra, °C	6,5 % Ca(OH) ₂	20 % Ca(OH) ₂
	Skystosios terpės pH	
25	7,11	11,67
50	7,12	11,95
75	6,63	11,91
95	6,39	12,18

Iš tyrimų rezultatų matyti, kad į silikagelio bandinį įmaišius kalcio hidroksido priedo skyla AlF₃·3H₂O, o F⁻ jonai surišami į CaF₂ arba adsorbuojami silikagelio bandinyje ir lieka kietojoje medžiagoje. Todėl tolesniame tyrimų etape nuspręsta silikagelio bandinį apdoroti dinaminėmis sąlygomis sočiuoju kalcio hidroksido tirpalu.

Silikagelio su priemaišomis ir kalcio hidroksido priedu bandinio apdorojimas dinaminėmis sąlygomis. Ištyrus bandinius, apdorotus iš karto visu skystosios terpės kiekiu (kai V/K = 25; 50; 100), RSDA kreivėse identifikuoti mažo intensyvumo difrakciniai maksimumai, būdingi AlF₃·3H₂O ir jo skilimo produktui AlF_{1,5}(OH)_{1,5}·0,375H₂O (3.24 pav.). Kaip ir tikėtasi, kartu su minėtais junginiais

Tiriamąjį bandinį apdorojant ciklais, jau proceso pradžioje ($V/K = 10$) skystoji terpė yra šarminė, t. y. $pH > 7$ (3.26 pav.). Tolimesnis V/K santykio didinimas neturi žymios įtakos pH vertėms, nes jos yra lygios pradinio tirpalo pH vertei (12,3). Šiomis sąlygomis filtracijos/sąveikos trukmė ilgėja kiekvieno ciklo metu ir eksperimento pabaigoje (112 s) yra daugiau nei 5 kartus ilgesnė nei pradžioje (21 s) (3.26 pav.). Tikėtina, kad sąveikos trukmė ilgėja dėl eksperimento metu naudojamo filtro porų užkimšimo smulkiais dalelėmis (CaF_2 ir/arba $CaCO_3$ kristalais). Pažymėtina, kad šiomis sąlygomis filtracijos/sąveikos trukmė yra ilgesnė nei bandiniuose be priedo (20–30 s) ar su $Al(OH)_3$ priedu (40 s). Išmatuota, kad ciklinio apdorojimo metu į skystąją terpę atpalaiduotų fluoro jonų kiekis yra lygus 39,98 %, o tai yra ~18 % mažiau nei naudojant $Al(OH)_3$ priedą. Didelis kiekis likusių F^- jonų paaiškinamas tuo, kad bandinyje lieka išsikristalizavęs CaF_2 .



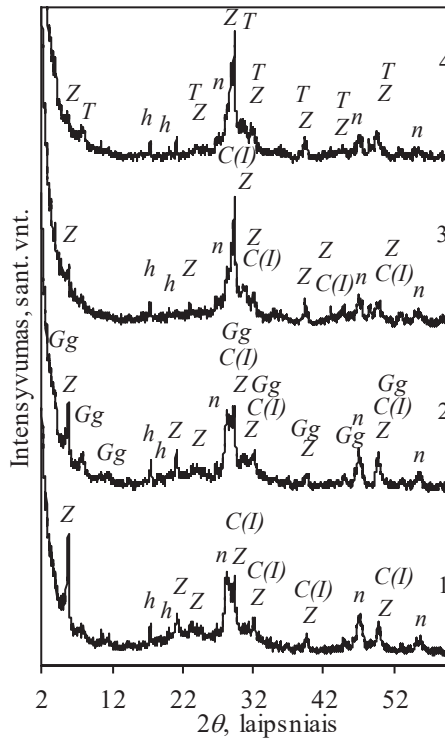
3.26 pav. Filtracijos trukmės (1) ir skystosios terpės pH verčių (2) pokytis ciklinio apdorojimo sočiuoju $Ca(OH)_2$ tirpalu metu

Taigi naudojamas kalcio hidroksido priedas turi įtakos fluoro jonų koncentracijai tiek silikagelio su priemaisomis, tiek skystosios terpės bandiniuose. Todėl kitame tyrimų etape nuspręsta ištirti kalcio jonų įtaką fluoro jonų koncentracijai sočiųjų vandens garų terpėje.

Silikagelio su priemaisomis ir kalcio oksido priedu bandinių apdorojimas sočiųjų vandens garų terpėje. Eksperimentams paruošti 7 silikagelio su priemaisomis ir kalcio oksido mišiniai, kurių sudėtytys atitiko molinius santykius $CaO/SiO_2 = 0,55; 0,66; 0,83; 1; 1,75; 2,0$ ir $2,5$. Vėliau mišiniai užpilti distiliuotu vandeniu, kad suspensijose vandens ir kietųjų medžiagų santykis V/K būtų lygus 10. Apdorojimas sočiųjų vandens garų terpėje vykdytas nemašant suspensijos 25 ml talpos PTFE induose, sudėtuose į autoklavą „Parr instruments“ (Vokietija), kai garų temperatūra $200\text{ }^\circ\text{C}$, o izoterminio išlaikymo trukmė – 16 h. Sočiųjų vandens garų temperatūra buvo pasiekta per 2 h.

Sočiaisiais vandens garais apdorojant CaO ir silikagelio su priemaisomis mišinį $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, kai pradinio mišinio molinis santykis $CaO/SiO_2 = 0,55$, po 16 h RSDA kreivėse identifikuotas mažabazis kalcio hidrosilikatas – Z-fazė ($d = 0,155$;

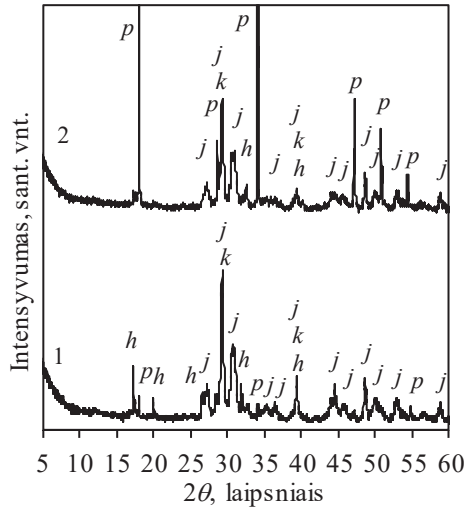
0,419; 0,382; 0,304 nm), kurios stechiometrinė sudėtis atitiko pradinio mišinio molinį CaO/SiO₂ santykį. Kartu su minėtu junginiu identifikuoti pusiau kristalinis kalcio hidrosilikatas (C-S-H(I)) ir hidrogranatas (Ca₃Al₂O₆(H₂O)₆; *d* – 0,513; 0,443; 0,336 nm) (3.27 pav.). Pažymėtina, kad silikagelyje pagrindinis fluoro jonų turintis junginys – aliuminio fluorida trihidratas – sočiųjų vandens garų terpėje yra nepatvarus, nes RSDA kreivėje neidentifikuoti jam būdingi difrakciniai maksimumai (3.27 pav.). Be to, skystojoje terpėje esantys F⁻ jonai aktyviai sąveikauja su kalcio jonais ir sudaro kalcio fluoridą, kuris tirtomis sąlygomis yra patvarus.



3.27 pav. Silikagelio su priemaišomis ir kalcio oksido priedu (C/S santykis lygus 0,55 (1), 0,66 (2), 0,83 (3), 1,00 (4)) RSDA kreivės po 16 h apdorojimo sočiais vandens garais 200 °C temperatūroje. Čia: *z* – Z-fazė; *h* – hidrogranatas; *n* – kalcio fluoridas; *C(I)* – C-S-H(I); *Gg* – girolito gelis; *T* – tobermoritas

Padidinus pradinio mišinio molinį santykį iki 0,66, pakinta sintezės produktų mineralinė sudėtis, nes kartu su Z-faze ir C-S-H(I) identifikuotas ir girolito gelis (*d* – 2,312; 1,138; 0,839 nm) (3.27 pav.). Dar padidinus mišinio molinį santykį iki 0,83 identifikuoti Z-fazė, C-S-H(I), hidrogranatas ir kalcio fluoridas, o kai C/S = 1, be minėtų junginių, identifikuotas 1,13 nm tobermoritas.

Ištirta, kad pradinio mišinio C/S santykiui esant $\geq 1,75$ sintezės produktuose susidaro kuspidas (Ca₄(F_{1,5}(OH)_{0,5})Si₂O₇) (*d* – 0,306; 0,287; 0,290 nm), hidrogranatas, taip pat lieka nesureagavusio kalcio hidroksido (3.28 pav.). Išmatuota, kad fluoro jonų koncentracija skystojoje terpėje, gautoje po hidroterminio apdorojimo, neviršija 5 ppm.



3.28 pav. Silikagelio su priemaisomis ir kalcio oksido priedu (C/S santykis lygus 1,75 (1) ir 2,5 (2)) RSDA kreivės po 16 h apdorojimo sočiaisiais vandens garais 200 °C temperatūroje.
 Čia: *j* – kuspidas; *h* – hidrogranatas; *k* – kalcio karbonatas;
p – kalcio hidroksidas

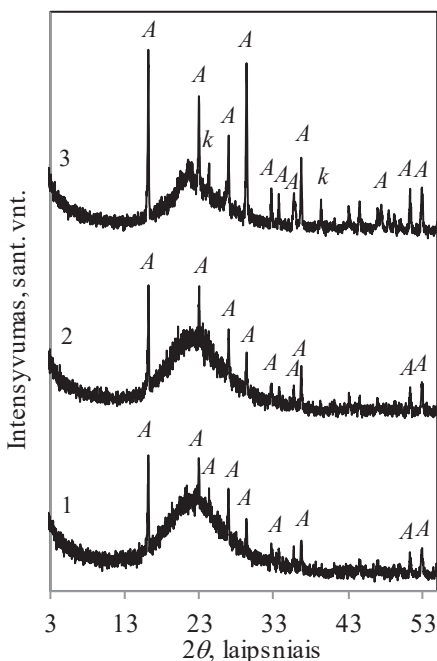
Taigi galima teigti, kad nepriklausomai nuo apdorojimo metodo (sočiuoju kalkių tirpalu ar kalcio oksidu ir sočiaisiais vandens garais) apdorojimo metu fluoro jonai, esantys silikagelio su priemaisomis sudėtyje, yra surišami į stabilius junginius – kalcio fluoridą arba kuspidiną. Pažymėtina, kad eksperimentų pabaigoje fluoro jonų koncentracija skystojoje terpėje neviršija 5 ppm. Gauti junginiai su fluoro jonais galėtų būti naudojami keramikos, plieno, stiklo ir kitose pramonės šakose kaip priedai lydymosi ir sukepimo temperatūrai sumažinti. Tačiau prieš tiekiant juos į rinką turi būti įvertinti visi technologiniai parametrai, produktų savybės ir ekonominiai aspektai.

Atliekant eksperimentus nustatyta, kad kalcio jonai turi įtakos tiek silikagelio su priemaisomis sudėčiai (mineralinei ir cheminei), tiek skystosios terpės savybėms, todėl tolesniame etape ištirta kitų priedų, sudėtyje turinčių ne tik kalcio, bet ir magnio, natrio, aliuminio bei silicio jonų, įtaka fluoro jonų pašalinimui. Tyrimams naudotos Lietuvoje plačiai paplitusios gamtinės žaliavos – opoka ir klintis, taip pat ceolitas NaX. Opoka – silicitinė nuosėdinė uoliena, į kurios sudėtį įeina nuo 17 % iki 38 % CaO. O štai klintis yra nuosėdinės kilmės karbonatinė uoliena, kurios pagrindinė sudedamoji dalis – CaCO₃. Mineralas – NaX ceolitas – pasižymi geromis adsorbcinėmis savybėmis, t. y. adsorbuoja įvairias medžiagas iš dujų mišinių ir tirpalų. Ceolitų 50 % tūrio sudaro ertmės, tuštumos ir kanalai. Juose patalpinti dideli katijonai (Ca, Na, K), kurie gali keistis katijonais su supančiu tirpalu.

Silikagelio su priemaisomis ir NaX ceolito, klinties ar opokos priedu bandiniu apdorojimas statinėmis sąlygomis. Eksperimentas atliktas naudojant ~1 mm skersmens priedų daleles, kurios sumaišytos su tiriamuoju bandiniu santykiu 1:1. Paruoštas mišinys užpiltas distiliuotu vandeniu (V/K = 100), išlaikytas 1 h (25 °C),

nufiltruotas bei išdžiovintas. Po džiovavimo silikagelis atskirtas nuo priedų naudojant sietus.

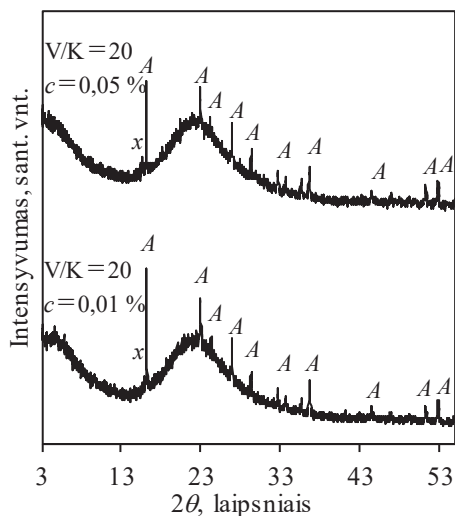
Remiantis RSDA rezultatais (3.29 pav.) nustatyta, kad gamtiniai priedai neturi žymios įtakos silikagelio mineralinei sudėčiai: po reakcijos su priedais nežymiai pakinta $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ difrakcinių maksimumų intensyvumai, o bandiniuose su klintimi bei opoka identifikuotos nedidelio intensyvumo difrakcinės smailės, priklausančios kalcio karbonatui, bei galimos CaF_2 priemaišos. Atlikus kiekybinę cheminę analizę nustatyta, kad fluoro jonų koncentracija silikagelio su priemaišomis bandinyje sumažėja nežymiai, t. y. iki 9,8 %. Todėl galima teigti, kad minėti priedai yra netinkami fluoro jonų pašalinimui iš silikagelio bandinio.



3.29 pav. Statinėmis sąlygomis apdoroto silikagelio su priemaišomis ir 50 % NaX ceolito (1), klinties (2) bei opokos (3) priedu bandinių RSDA kreivės. Čia: A – $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; k – CaCO_3

Kaip matyti iš gautų rezultatų, naudojami šarminiai priedai ne tik skatina fluoro jonų atpalaidavimą į skystąją terpę, bet ir keičia silikagelio su priemaišomis bandinių mineralinę sudėtį. Todėl nuspręsta tiriamuosius bandinius apdoroti tirpiųjų šarmų tirpalais.

Silikagelio su priemaišomis apdorojimas NaOH tirpalu dinaminėmis sąlygomis. Tyrimams buvo paruošti 0,01 % ir 0,05 % NaOH koncentracijos tirpalai. Nustatyta, kad silikagelio su priemaišomis bandinių paveikus minėtais tirpalais ($V/K = 20$) nežymiai sumažėja difrakcinių maksimumų, priklausančių $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, intensyvumai (3.30 pav.). Be to, identifikuotos mažo intensyvumo difrakcinės smailės, priklausančios $\text{AlF}_{1,5}(\text{OH})_{1,5} \cdot 0,375\text{H}_2\text{O}$.



3.30 pav. Silikagelio su priemaišomis bandinių po ciklinio apdorojimo NaOH tirpalu RSDA kreivės. Čia: A – $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; x – $\text{AlF}_{1,5}(\text{OH})_{1,5} \cdot 0,375\text{H}_2\text{O}$

Tiriant apdorojimo procesą nustatyta, kad silikagelio bandinį paveikus NaOH tirpalu sąveikos trukmė (3.19 lentelė) yra artima apdorojant vandeniu (20–30 s) gautiems rezultatams. O štai skystosios terpės pH vertės >3 pasiekiamos jau proceso pradžioje ($V/K = 10$). Pažymėtina, kad pradinių (prieš eksperimentą) NaOH tirpalų pH vertės buvo 11,17 (0,01 %) ir 11,73 (0,05 %). Ištyrus bandinį po apdorojimo 0,05 % natrio šarmo tirpalu ($V/K = 20$) nustatyta, kad fluoro jonų koncentracija bandinyje sumažėjo $\sim 1,6$ karto, t. y. iki 6,23 %.

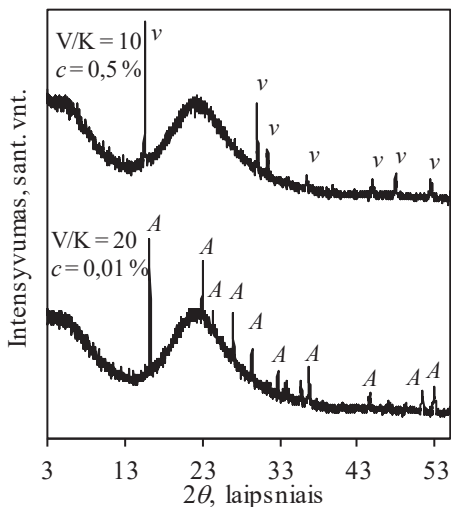
3.19 lentelė. Skystosios terpės pH verčių ir sąveikos trukmės pokytis ciklinio apdorojimo metu

Ciklų sk.	V/K	NaOH tirpalų koncentracija, %			
		0,01		0,05	
		Skystosios terpės pH	Sąveikos trukmė, s	Skystosios terpės pH	Sąveikos trukmė, s
1	5	2,08	29	2,13	24
2	10	3,03	28	3,96	22
3	15	4,15	27	6,92	34
4	20	6,38	30	7,06	30

Kadangi silikagelio su priemaišomis bandinius apdorojant NaOH tirpalu vyksta intensyvus fluoro jonų atpalaidavimas į skystąją terpę, nuspręsta eksperimentus atlikti su 0,01 % ir 0,5 % koncentracijos amoniakinio vandens tirpalais.

Silikagelio su priemaišomis apdorojimas NH_4OH tirpalu dinaminėmis sąlygomis. Silikagelio apdorojimas atliktas ciklais, o maksimalus V/K santykis 20 (t. y. 4 ciklai). Nustatyta, kad silikagelio bandinį apdorojus 0,01 % amoniakinio vandeniui ($V/K = 20$) nežymiai sumažėja difracinių maksimumų, priklausančių

$\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, intensyvumai (3.31 pav.). O štai naudojant didesnės koncentracijos tirpalą (0,5 %, $V/K = 10$), $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ persikristalيزuoja į $\text{Al}(\text{OH},\text{F})_3$ ($d - 0,570$; $0,298$; $0,284$; $0,189$ nm).



3.31 pav. Silikagelio su priemaišomis bandinių po ciklinio apdorojimo NH_4OH tirpalu RSDA kreivės. Čia: $A - \text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $v - \text{Al}(\text{OH},\text{F})_3$

Išmatuota, kad silikagelio su priemaišomis bandinį apdorojant 0,01 % amoniakiniu vandeniu, filtracijos trukmė ir pH vertės didėja didinant V/K santykį ir eksperimento pabaigoje ($V/K = 20$) yra lygios atitinkamai 55 s ir 6,54 (3.20 lentelė). O štai bandinį paveikus didesnės koncentracijos tirpalu suyra silikagelio struktūra ir smulkios dalelės užkemša filtro poras, nes filtracijos laikas yra ~900 s (1 ciklas) ir ~6000 s (2 ciklas) (3.20 lentelė). Dėl šios priežasties V/K santykis nedidintas iki 20. Pažymėtina, kad tokiomis sąlygomis gautos skystosios terpės pH vertės yra >8 .

3.20 lentelė. Skystosios terpės pH verčių ir sąveikos trukmės pokytis atliekant ciklinį apdorojimą NH_4OH tirpalu

Ciklų sk.	V/K	NH_4OH tirpalų koncentracija, %			
		0,01		0,5	
		Skystosios terpės pH	Sąveikos trukmė, s	Skystosios terpės pH	Sąveikos trukmė, s
1	5	2,02	26	8,51	900
2	10	3,36	34	9,59	6000
3	15	6,30	40	–	–
4	20	6,54	55	–	–

Nustatyta, kad į skystąją terpę atpalaiduotų iš silikagelio su priemaišomis bandinio struktūros F^- jonų kiekis priklauso nuo amoniakinio vandens koncentracijos (3.21 lentelė). Apdorojant 0,01 % amoniakiniu vandeniu ($V/K = 20$) atpalaiduotų F^- jonų kiekis (20,04 %) bandinyje yra beveik 3 kartus didesnis nei bandinyje, kuris apdorotas 0,5 % amoniakiniu vandeniu ($V/K = 10$) (55,04 %). Pažymėtina, kad panašus į skystąją terpę atpalaiduotų fluoro jonų kiekis (>50 %) gautas silikagelio su

priemaišomis bandinius apdorojus tik dideliu skystosios terpės kiekiu ($V/K = 100$) (3.12, 3.14–3.16 lentelės), todėl galima teigti, kad apdorojimui naudojant amoniakinį vandenį tiriamasis bandinys praranda adsorbcines savybes.

3.21 lentelė. Fluoro jonų koncentracija silikagelio su priemaišomis bandiniuose po apdoravimo NH_4OH tirpalu dinaminėmis sąlygomis

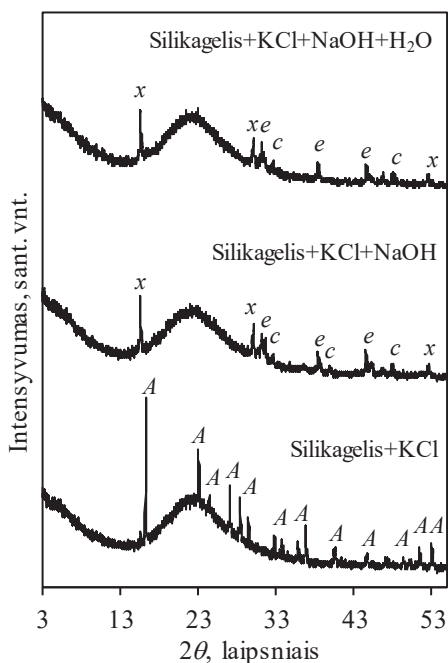
V/K	Apdoravimo sąlygos		F ⁻ jonų koncentracija bandinyje, %	Atpalaiduotų F ⁻ jonų kiekis, %
	Ciklų sk.	NH_4OH tirpalo koncentracija, %		
20	4	0,01	8,02	20,04
10	2	0,5	4,51	55,04

Kompleksinis silikagelio su priemaišomis bandinių apdorojimas. Kaip matyti iš anksčiau aptartų rezultatų, skystosios terpės, gautos po silikagelio su priemaišomis bandinių apdoravimo, pH vertės žymiai padidėja įmaišant šarminių priedų (NH_4OH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH). Tikėtina, kad dėl AlF_3 gamybos proceso ypatumų tiriamajame bandinyje lieka nemažas kiekis vienos iš pradinių žaliavų, t. y. H_2SiF_6 rūgšties, kuri teoriškai gali būti paversta į tirpiuosius junginius naudojant KCl ir NaOH tirpalus:



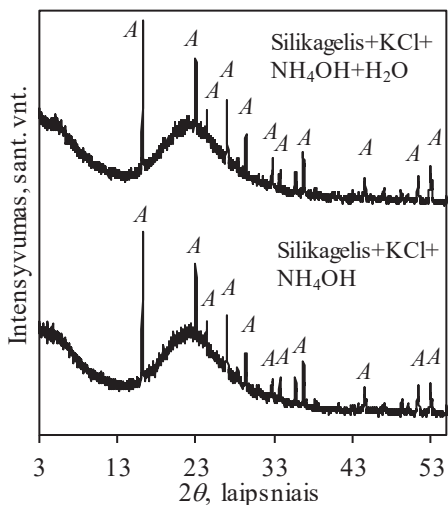
Todėl silikagelio su priemaišomis bandinių apdorojimas atliktas naudojant 5 % KCl ir 5 % NaOH tirpalus: bandinys užpiltas KCl tirpalu ($V/K = 0,5$), intensyviai maišytas 5 min (60 aps/min) ir nufiltruotas; tada užpiltas NaOH tirpalu ($V/K = 0,5$), intensyviai maišytas 5 min (60 aps/min) ir nufiltruotas; paskutiniame etape bandinys apdorotas vandeniu ($V/K = 0,5$).

Atlikus RSDA pastebėta, kad silikagelio su priemaišomis bandinius apdorojus KCl nežymiai sumažėja $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ difracinių smailių intensyvumai (3.32 pav.). Tolesniame etape, t. y. po sąveikos su NaOH , $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ persikristalيزuoja į giminingą junginį – $\text{Al}_2(\text{OH})_{2,76}\text{F}_{3,24}(\text{H}_2\text{O})$ (3.32 pav.). Nustatyta, kad dėl silikagelio bandinių sudėtyje esančių Al^{3+} jonų, F^- jonai surišami į mažai tirpius junginius – K_2NaAlF_6 ($d - 0,287; 0,234; 0,203$ nm) ir Na_3AlF_6 ($d - 0,194; 0,275; 0,157$ nm), todėl jie identifikuoti net ir po bandinių apdoravimo vandeniu (3.32 pav.).



3.32 pav. Silikagelio su priemaišomis bandinių po kompleksinio apdorojimo RSDA kreivės.
 Čia: *A* – $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; *x* – $\text{Al}_2(\text{OH})_{2,76}\text{F}_{3,24}(\text{H}_2\text{O})$; *e* – K_2NaAlF_6 ; *c* – Na_3AlF_6

Ištirta, kad NaOH pakeitus 5 % amoniakiniu vandeniu $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ išlieka stabilus, nes difrakcinių smailių intensyvumai sumažėja nežymiai (3.33 pav.). Pažymėtina, kad šiomis sąlygomis nesusidaro K_2NaAlF_6 ar Na_3AlF_6 .



3.33 pav. Silikagelio su priemaišomis bandinių po kompleksinio apdorojimo RSDA kreivės.
 Čia: *A* – $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Išnagrinėjus gautųjų terpių pH vertes nustatyta, kad naudojant $KCl + NaOH$ tirpalus silikagelio su priemaišomis bandinys yra neutralizuojamas, nes bandinį po apdorojimo plaunant vandeniu, skystosios terpės pH vertė yra 6,69 (3.22 lentelė). O štai naudojant 5 % amoniakinį vandenį skystosios terpės pH vertės yra 2,36 ir 3,01. Pažymėtina, kad silikagelio bandinius plaunant amoniakiniu vandeniu (be KCl) skystosios terpės pH vertė >6 pasiekama jau proceso pradžioje (3.20 lentelė).

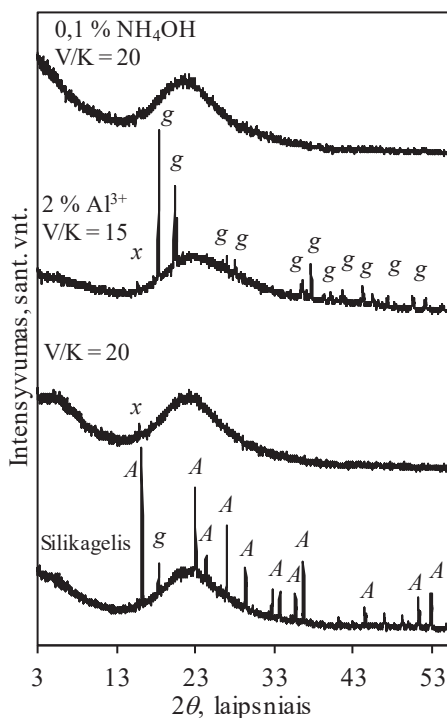
3.22 lentelė. Fluoro jonų koncentracija silikagelio su priemaišomis bandiniuose ir skystosios terpės pH vertės po apdorojimo NH_4OH tirpalu dinaminėmis sąlygomis

Apdorojimo sąlygos	F ⁻ jonų koncentracija bandinyje, %	Atpalaiduotų F ⁻ jonų kiekis, %	Skystosios terpės pH
Silikagelis + KCl	–	–	1,96
Silikagelis + $KCl + NaOH$	–	–	8,13
Silikagelis + $KCl + NaOH + H_2O$	8,44	15,86	6,69
Silikagelis + $KCl + NH_4OH$	–	–	2,36
Silikagelis + $KCl + NH_4OH + H_2O$	8,73	12,97	3,01

Nustatyta, kad taikytoji kompleksinė apdorojimo metodika neturi reikšmingos įtakos fluoro jonų kiekiui tiriamajame bandinyje, nes šių jonų koncentracija bandinyje sumažėja tik 13–16 %, o tai yra net 4 kartus mažiau nei apdorojimui naudojant vandenį ar NH_4OH tirpalą (3.12, 3.14–3.16, 3.21 ir 3.22 lentelės).

Silikagelio bandinio temperatūros įtaka fluoro jonų kiekiui. Kaip minėta anksčiau, tyrimams buvo naudojami silikagelio bandiniai, iš įmonės gauti 2016 m. gruodžio mėn. Atliekant tyrimus pastebėta, kad skystosios terpės temperatūra turi įtakos atpalaiduotų F⁻ jonų kiekiui, todėl nuspręsta iširti fluoro jonų pašalinimo galimybę iš 30–75 °C silikagelio bandinių įmonės laboratorijoje. Dėl gamybos ypatumų aliuminio trifluorido gamyba reaktoriuose vyksta 10–12 min, esant 98–105 °C temperatūrai. Gautas mišinys tiekiamas (kai rūgšties laidumas aliuminio fluorido pulpoje yra 30–60 mS/cm) ant juostinio vakuuminio filtro ir apdorojamas 50–80 °C temperatūros vandeniu. Po pirminio apdorojimo vandeniu (ant vakuuminio filtro) silikagelio temperatūra yra lygi 85–90 °C. Eksperimentai atlikti 2017 m. spalio 3 d. Tyrimams naudoto silikagelio temperatūra buvo 65 °C. Iširta, kad naudotuose silikagelio su priemaišomis bandiniuose yra 10,42 % fluoro jonų (3.23 lentelė). Be to, kartu su $AlF_3 \cdot 3H_2O$ identifikuotas nedidelis kiekis $Al(OH)_3$ (3.34 pav.).

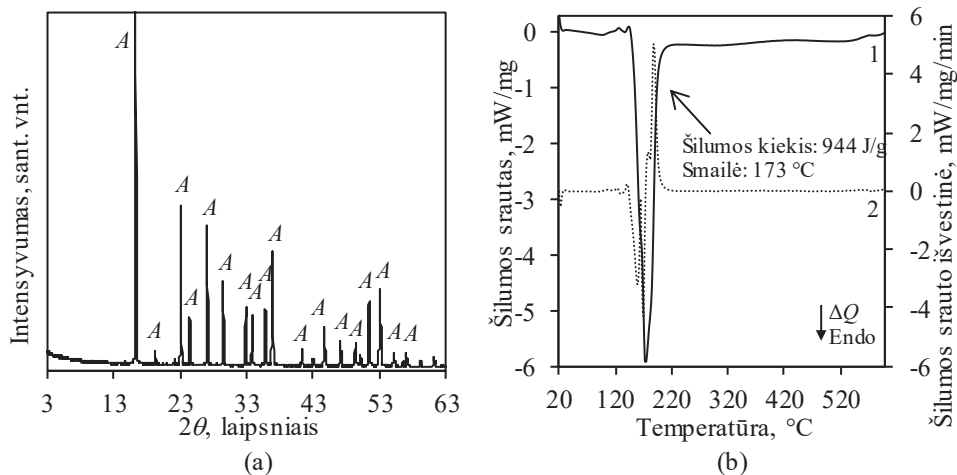
Remiantis RSDA rezultatais (3.34 pav.) nustatyta, kad nepriklausomai nuo silikagelio su priemaišomis bandinių apdorojimo sąlygų visiškai suyra $AlF_3 \cdot 3H_2O$. Bandiniuose, apdorotuose vandeniu ar su aliuminio jonų priedu, identifikuotas mažo intensyvumo pagrindinis difrakcinis maksimumas, būdingas $AlF_{1,5}(OH)_{1,5} \cdot 0,375H_2O$. Pažymėtina, kad anksčiau tirtais atvejais, kai $V/K = 20$, stebimi didelio intensyvumo difrakciniai maksimumai, būdingi $AlF_3 \cdot 3H_2O$ ar jo skilimo produktams (3.21, 3.30 ir 3.31 pav.), todėl galima teigti, kad bandinio temperatūra turi įtakos minėto junginio skilimui.



3.34 pav. Silikagelio su priemaišomis bandinių (65 °C) po apdorojimo skirtingomis sąlygomis RSDA kreivės. Čia: *A* – $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; *g* – $\text{Al}(\text{OH})_3$; *x* – $\text{AlF}_{1,5}(\text{OH})_{1,5} \cdot 0,375\text{H}_2\text{O}$

Kiekybinės cheminės analizės rezultatai parodė, kad po silikagelio su priemaišomis bandinių apdorojimo vandeniu ar su Al^{3+} priedu fluoro jonų koncentracija bandiniuose sumažėjo beveik 2 kartus (3.23 lentelė). Amoniakinis vanduo skatina minėtų jonų atpalaidavimą į skystąją terpę, nes bandinius apdorojant dinaminėmis sąlygomis koncentracija sumažėjo net 60 %. Netikėti rezultatai gauti po apdorojimo 0,1 % amoniakiniu vandeniu statinėmis sąlygomis ($V/K = 10$): fluoro jonų koncentracija triamajame bandinyje sumažėjo iki 0,55 % (3.23 lentelė). Pažymėtina, kad apdorojant 1–2 mėn. laboratorijoje išlaikytus silikagelio bandinius, atpalaiduotų F^- jonų kiekis neviršijo 60 %, todėl galima teigti, kad silikagelio su priemaišomis bandinių savybės priklauso nuo jų temperatūros ir senėjimo trukmės.

Atlikus gautų nuosėdų RSDA, identifikuoti tik aluminio fluorido trihidratui būdingi difrakciniai maksimumai (3.38 pav., a). O štai DSK kreivėje (3.38 pav., (b), 1 kr.) identifikuotas tik vienas ryškus endoterminis efektas (944 J/g), būdingas minėto junginio skilimui. Pažymėtina, kad DSK kreivės išvestinėje stebimas pakopinis skilimas, būdingas šiam junginiui (3.38 pav., (b), 2 kr.).



3.38 pav. Nuosėdų, susidariusių skystojoje terpėje, RSDA (a) ir DSK (b, 1 kr. – DSK; 2 kr. – DDSK) kreivės. Čia: A – $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

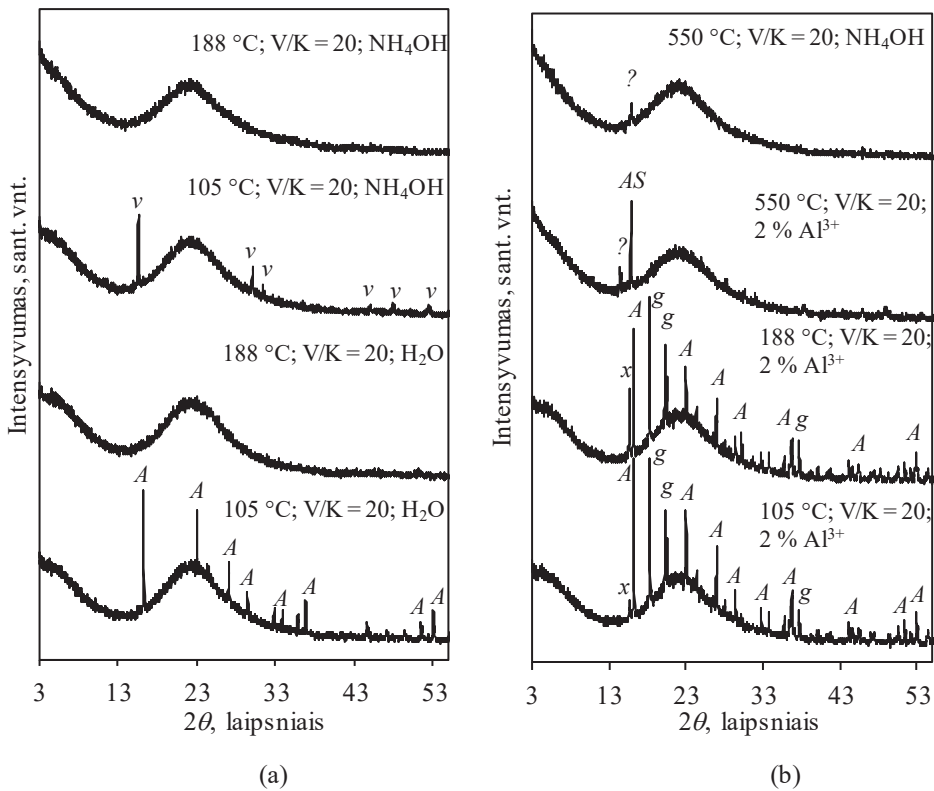
Taigi apibendrinant 3.3.1 ir 3.3.2 poskyriuose gautus rezultatus galima teigti, kad reikšmingai sumažinti fluoro jonų kiekį (daugiau nei 2 kartus) silikagelio su priemaisomis bandiniuose laboratorinėmis sąlygomis galima juos apdorojant vandeniu ar įmaišant šarminių priedų. Taikant pastovaus vandens srauto išplovimo technologiją (su priedais arba be), fluoro jonus iš silikagelio galima pašalinti tik labai dideliu vandens kiekiu (kai $V/K > 100$). Šiuo atveju procesą apriboja F^- jonų turinčių junginių masės perdavimo rodikliai kietosios–skystosios fazių paviršiuje. Šis procesas mažai priklauso nuo temperatūros, srautų debitų ir kitų faktorių.

Efektyvesnė silikagelio su priemaisomis apdorojimo technologija yra silikagelio bandinių mechaninis apdorojimas, filtravimas ir gauto produkto papildomas plovimas 60°C temperatūros vandeniu ($V/K = 0,5$). Šio metodu sėkmingai pašalinama iki 60 % pradinio fluoro jonų kiekio, o gauta skystoji terpė neutralizuojama nusodinant aluminio fluorido trihidratą. Šio metodo efektyvumas nepriklauso nuo bandinių senėjimo trukmės.

Nustatyta, kad efektyviausia fluoro jonus pašalinti iš karštų silikagelio bandinių juos apdorojant 0,1 % NH_4OH tirpalu statinėmis sąlygomis ($V/K = 3$, 60 min), nes į skystąją terpę atpalaiduotų fluoro jonų kiekis yra didesnis nei 90 %. Gauta skystoji terpė po aluminio fluorido trihidrato nusodinimo gali būti pakartotinai naudojama silikagelio su priemaisomis bandiniams apdoroti. Pažymėtina, kad šis metodas leidžia apdoroti tik karštus silikagelio bandinius, t. y. metodas yra neefektyvus apdorojant sendintus (>1 h) bandinius.

3.3.3. Gautų produktų fizikinės ir cheminės savybės

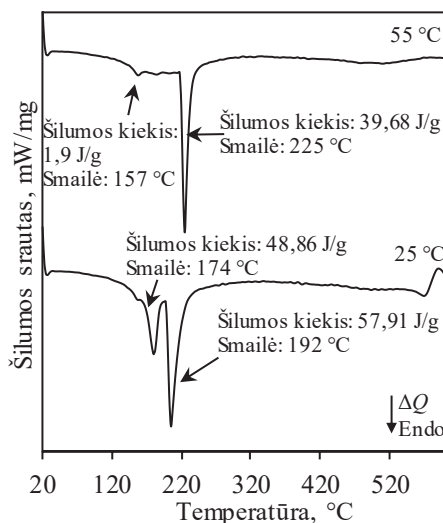
Šiame tyrimų etape nustatytos pagrindinės apdorotų silikagelio su priemaisimis bandinių fizikinės ir cheminės savybės. Nustatyta, kad apdorojimo sąlygos neturi žymios įtakos degimo metu susidarančių junginių mineralinei sudėčiai, nes apdorotus silikagelio bandinius degant 105 °C temperatūroje junginiai, sudėtyje turintys fluoro jonų, išlieka stabilūs (3.39 pav.). Kaip ir tikėtasi, padidinus degimo temperatūrą iki 188 °C, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Al}(\text{OH},\text{F})_3$ skyla, nes neidentifikuotos jiems būdingos difrakcinės smailės. Pažymėtina, kad tik silikagelio bandinyje su 2 % Al^{3+} jonų priedu ($V/K = 20$) $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ išlieka stabilus 188 °C temperatūroje, nors kartu identifikuotas ir tarpinis minėto junginio skilimo produktas: $\text{AlF}_{1,5}(\text{OH})_{1,5} \cdot 0,375\text{H}_2\text{O}$ (3.39 pav.). Apdorojimui naudoti priedai NH_4OH ir Al_2O_3 skatina aliumosilikatų susidarymą, nes tiriamuosius bandinius išdegus 550 °C temperatūroje identifikuotos šiems junginiams būdingos difrakcinės smailės.



3.39 pav. Apdorotų silikagelio su priemaisimis bandinių RSDA kreivės po degimų skirtingose temperatūrose. Čia: *A* – $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *g* – $\text{Al}(\text{OH})_3$, *x* – $\text{AlF}_{1,5}(\text{OH})_{1,5} \cdot 0,375\text{H}_2\text{O}$, *AS* – andulsiteis, *v* – $\text{Al}(\text{OH},\text{F})_3$

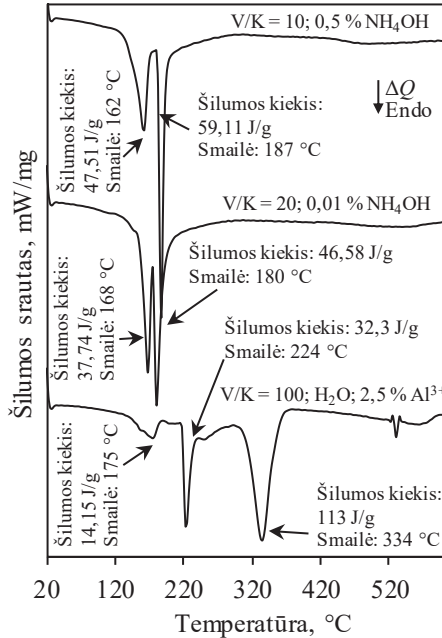
Apdorotų silikagelio su priemaisimis bandinių terminės savybės priklauso ne tik nuo skystosios terpės temperatūros, bet ir nuo V/K santykio, silikagelio bandinių temperatūros, naudojamų priedų (3.4 pav., 3.40 pav. ir 3.41 pav.). Silikagelio bandinį apdorojus 25 °C temperatūros vandeniu statinėmis sąlygomis ($V/K = 100$),

endoterminiai efektai, esantys 165 °C ir 188 °C (3.4 pav., a) temperatūrose, pasislenka į didesnių temperatūrų pusę (181 °C ir 205 °C) (3.40 pav.). Apskaičiuota, kad pirmojo efekto šilumos kiekio vertė yra apie 15 J/g, o antrojo efekto – apie 11 J/g mažesnė nei pradiniam silikagelio bandinyje (3.4 pav., (a) ir 3.40 pav.). Didinant naudojamo vandens temperatūrą nuo 25 °C iki 55 °C, endoterminio efekto ~160 °C temperatūroje šilumos kiekio vertė sumažėja apie 25 kartus (lyginant su pradiniu bandiniu), todėl galima teigti, kad visiškai suskyla $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3.40 pav.). Šie rezultatai sutampa su RSDA rezultatais (3.18 pav.).



3.40 pav. Silikagelio su priemaišomis bandinių, apdorotų vandeniu ($V/K = 100$) statinėmis sąlygomis, DSK kreivės

Silikagelio su 2,5 % Al^{3+} jonų priedu bandinius apdorojus vandeniu dinaminėmis sąlygomis ($V/K = 100$) pirmojo endoterminio efekto, būdingo $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ skilimui, šilumos kiekio vertė sumažėja iki 14,15 J/g, o antrojo iki 32,3 J/g (3.41 pav., a). Pažymėtina, kad endoterminis efektas 334 °C temperatūroje būdingas $\text{Al}(\text{OH})_3$ dehidratacijai. Silikagelio bandinį paveikus 0,01 % NH_4OH tirpalu ($V/K = 20$) abiejų efektų šilumos kiekis sumažėja apie 10 J/g (3.41 pav.). Įdomu tai, kad padidinus naudojamo NH_4OH tirpalo koncentraciją (0,5 %, $V/K = 10$), pirmojo endoterminio efekto šilumos kiekio vertė padidėja 14 J/g, o antrojo išlieka panaši (3.4 pav., (a) ir 3.41 pav.). Tikėtina, kad apdorojimo metu susidariusio junginio – $\text{Al}(\text{OH},\text{F})_3$ – dehidratacijai sunaudojamos šilumos kiekis yra didesnis lyginant su aliuminio fluorida trihidratu (3.31 pav.).



3.41 pav. Silikagelio su priemaišomis bandinių, apdorotų skirtingomis dinaminėmis sąlygomis, DSK kreivės

Kaip minėta anksčiau, silikagelio su priemaišomis bandinys 105 °C temperatūroje netenka 51,42 % drėgmės (3.4 lentelė). Masės nuostolių didėjimas stebimas ir 105–188 °C temperatūros intervale, kuris susijęs su pakopiniu $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ skilimu. O štai masės nuostolių pokytis 188–550 °C temperatūros intervale susijęs su $\text{Al}(\text{OH})_3$ ir/arba priemaišų skilimu. Skirtingomis sąlygomis apdorojus silikagelio bandinius stebimos tos pačios masės nuostolių tendencijos, t. y. masės netekimo didėjimas kylant temperatūrai (3.28 lentelė). Silikagelio bandinį apdorojant vandeniu 25 °C temperatūroje statinėmis sąlygomis ($V/K = 100$) masės nuostoliai 105 °C temperatūroje yra 35,16 %, o apdorojus aukštesnėje temperatūroje (55 °C) – 32,28 % (3.28 lentelė). Tačiau žinoma, kad naudojant šarmų tirpalus panašus drėgmės kiekis gali būti pasiektas su mažesniu V/K santykiu. Nustatyta, kad Al^{3+} jonai žymiai paveikia drėgmės kiekį silikagelio su priemaišomis bandiniuose, nes įmaišius 2–2,5 % minėtų jonų ir apdorojus bandinius vandeniu, drėgmės kiekis sumažinamas iki 33,01 % ($V/K = 20$) ar 20,78 % ($V/K = 100$), t. y. nuo 1,5 iki 2,4 karto. Drėgmės netekimas apdorotuose karštuose silikagelio bandiniuose yra analogiškas drėgmės netekimui sendintuose (3.28 lentelė). Aptarti rezultatai rodo, kad silikagelio bandiniuose esantis drėgmės kiekis gali būti sumažintas apie 2 kartus juos apdorojant vandeniu ar kitais priedais.

3.28 lentelė. Apdorotų silikagelio su priemaisomis bandinių masės nuostoliai 50-550 °C temperatūros intervale

Bandinys	Temperatūra, °C					
	50	105	145	165	188	550
	Masės nuostoliai, %					
Silikagelis	50,81	51,42	51,74	52,04	53,39	55,59
Palyginamoji medžiaga	17,16	19,70	20,02	20,98	21,90	26,16
Silikagelis + H ₂ O; V/K = 100; 25 °C; st*	–	35,16	–	–	39,23	–
Silikagelis + H ₂ O; V/K = 100; 55 °C; st*	–	32,28	–	–	37,55	–
Silikagelis + 0,5 % NH ₄ OH; V/K = 10; dn*	–	31,93	–	–	39,14	42,23
Silikagelis + 0,01 % NH ₄ OH; V/K = 20; dn*	–	36,46	–	–	42,44	45,74
Silikagelis + 2 % Al ³⁺ + H ₂ O; V/K = 20; dn*	–	39,58	–	–	45,70	46,08
Silikagelis + 2,5 % Al ³⁺ + H ₂ O; V/K = 100; dn*	–	20,78	–	–	29,90	33,66
Silikagelis (2017-10-03)	–	48,74	–	–	51,55	54,68
Karštas silikagelis + 2 % Al ³⁺ + H ₂ O; V/K = 15; dn*	–	40,13	–	–	41,39	45,50
Karštas silikagelis + H ₂ O; V/K = 20; dn*	–	44,58	–	–	45,73	47,55
Karštas silikagelis + 0,1 % NH ₄ OH; V/K = 20; dn*	–	45,75	–	–	46,72	48,55

* Čia: st – bandiniai, apdoroti statinėmis sąlygomis; dn – bandiniai, apdoroti dinaminėmis sąlygomis

Džiovinto silikagelio (50 °C) tankis yra lygus ~2140 kg/m³, o štai palyginamosios medžiagos – 2081 kg/m³ (3.29 lentelė). Ištirta, kad dinaminėmis sąlygomis vandeniui apdorojant silikagelio su priemaisomis bandinius jo tankis nežymiai kinta ±100 kg/m³. Žymus tankio pokytis stebimas tik bandiniuose, apdorotuose statinėmis sąlygomis, kai V/K = 100 (3.29 lentelė). Silikagelio bandinį apdorojant statinėmis sąlygomis 25 °C temperatūroje, jo tankis padidėja ~300 kg/m³, įmaišius 2 % Al³⁺ – net ~400 kg/m³, o kai reakcijos temperatūra yra 55 °C – ~550 kg/m³.

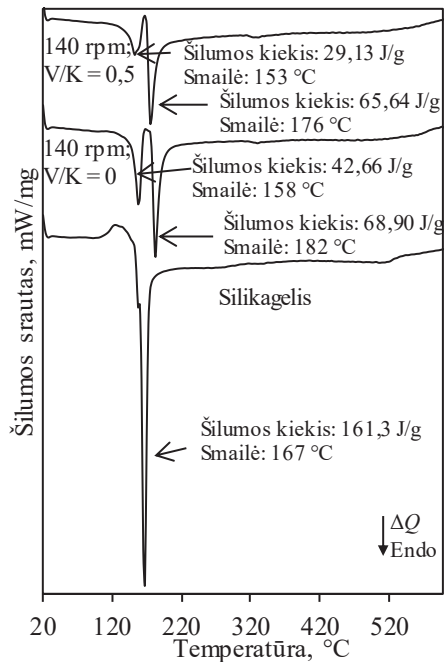
3.29 lentelė. Apdorotų silikagelio su priemaisomis bandinių tankiai

Bandinys	Tankis, kg/m ³
Silikagelis	2140
Palyginamoji medžiaga	2081
Silikagelis + H ₂ O; V/K = 100; 25 °C; dn*	2117
Silikagelis + H ₂ O; V/K = 100; 25 °C; st*	2457
Silikagelis + H ₂ O; V/K = 100; 55 °C; st*	2708
Silikagelis + 2 % Al ³⁺ + H ₂ O; V/K = 100; st*	2550
Silikagelis + 0,5 % NH ₄ OH; V/K = 10; dn*	2239
Silikagelis + 0,01 % NH ₄ OH; V/K = 20; dn*	2159

* Čia: st – bandiniai, apdoroti statinėmis sąlygomis; dn – bandiniai, apdoroti dinaminėmis sąlygomis

Mechaninio apdorojimo įtaka silikagelio su priemaišomis bandinių savybėms.

Aluminio fluorido gamybos metu kinta silikagelio mineralinė sudėtis bei terminės savybės (3.4 pav., (a) ir 3.42 pav.). 2018 m. birželio mėn. gauto silikagelio bandinio DSK kreivėje stebimas vienas endoterminis efektas, kurio šilumos kiekio vertė yra lygi 161,3 J/g (3.42 pav.). Galima teigti, kad dėl silikagelio su priemaišomis bandinių struktūros savybių bandiniuose esančio $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ir silikagelio skilimas vyksta siaurame temperatūrų intervale, todėl stebimas tik vienas ryškus efektas. Mechanškai apdorojus (140 aps/min, maišyklėje) 55 °C temperatūros silikagelio su priemaišomis bandinį, stebimi du endoterminiai efektai, būdingi aliuminio fluorido trihidrato skilimui ir silikagelio dehidratavimui, kurių šilumos kiekio vertės yra atitinkamai lygios 42,66 J/g ir 68,90 J/g (3.42 pav.). Minėtą bandinį papildomai apdorojus vandeniu ($V/K = 0,5$), žymiai sumažėja pirmojo efekto šilumos kiekio vertė (29,13 J/g), tačiau antrojo efekto – kinta nežymiai (65,64 J/g).



3.42 pav. Silikagelio su priemaišomis bandinių (2018 m. birželio mėn.) po mechaninio apdorojimo DSK kreivės

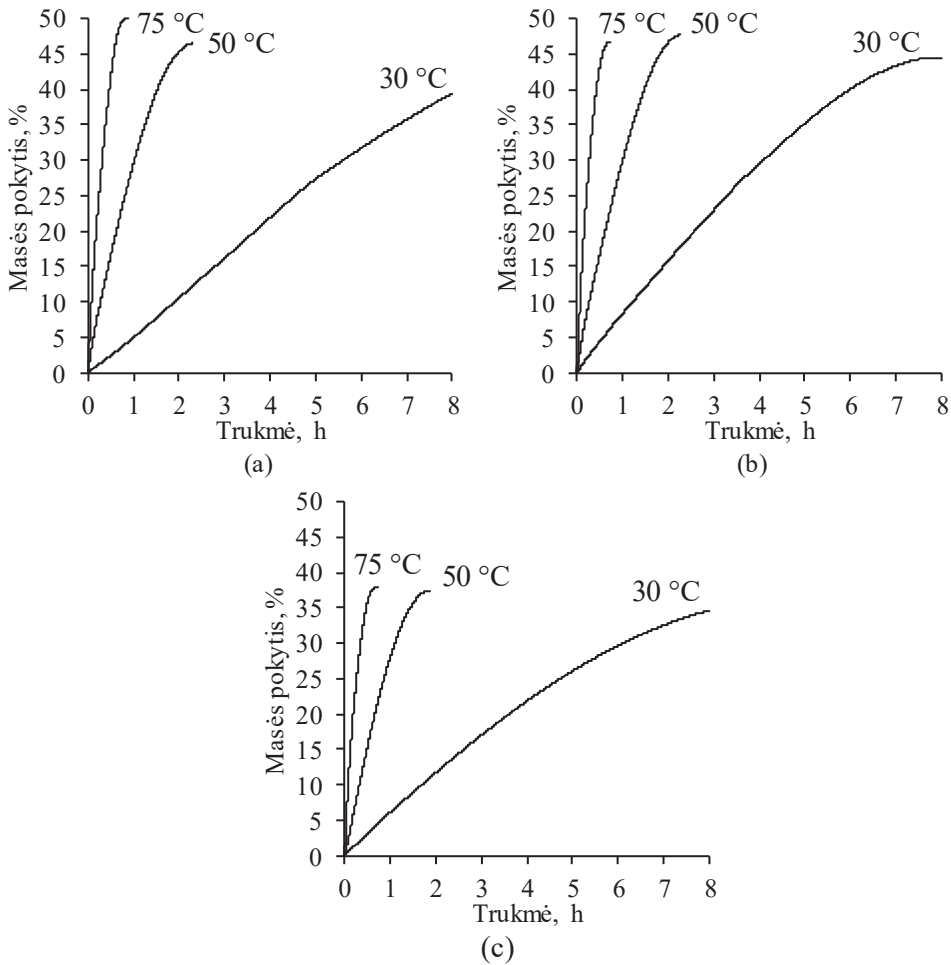
Drėgmės kiekis silikagelio su priemaišomis bandiniuose nežymiai kinta dėl aliuminio fluorido gamybos parametrų ir yra lygus apie 50 % (3.28 ir 3.30 lentelės). Ištirta, kad nepriklausomai nuo mechaninio apdorojimo sąlygų tirtuose bandiniuose drėgmės kiekis sumažėjo iki ~40 % (3.30 lentelė). Dėl aukštesnėje temperatūroje vykstančio $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ir kitų priemaišų skilimo, džiovinto 2018 m. birželio mėn. silikagelio bandinio kaitmenys (550 °C) yra 18,75 %. Mechanškai apdorojus bandinius, silikagelio su priemaišomis bandinių kaitmenys sumažėja apie 2 kartus, o papildomai apdorojus vandeniu ($V/K = 0,5$) kaitmenys sumažėja net iki 8 %

(3.30 lentelė). Kaitmenų sumažėjimas gali būti paaškindamas $AlF_3 \cdot 3H_2O$ pašalinimu iš tiriamųjų bandinių filtravimo ir plovimo metu.

3.30 lentelė. Mechanškai laboratorine maišykle AT-M S157-0 apdorotų (60 s) 2018 m. birželio mėn. silikagelio su priemaisomis bandinių masės nuostoliai 50 °C ir 550 °C temperatūrose

Apdoravimo sąlygos			Drėgmės kiekis 50 °C temperatūroje, %	Džiovintų (50 °C) bandinių masės nuostoliai 550 °C temperatūroje, %
Apsisukimų dažnis, aps/min	Bandinio temperatūra, °C	V/K		
140	37	0	38,85	12,01
140	55	0	40,76	10,66
140	74	0	42,07	11,27
140	37	0,5	39,09	8,21
140	55	0,5	40,49	7,15
140	74	0,5	41,47	8,66
210	55	0	42,47	–
420	55	0	42,06	–

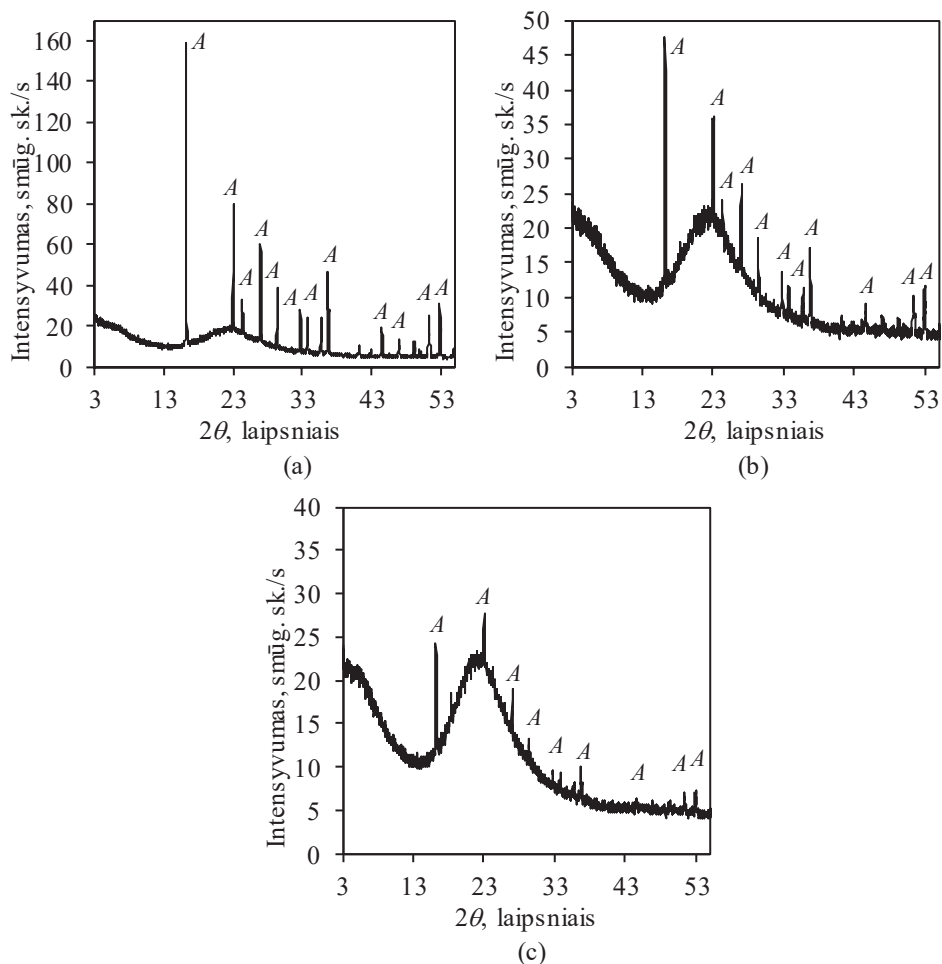
Siekiant ištirti džiovavimo procesokinetiką naudotos elektroninės svarstyklės su kaitinamuoju elementu. Eksperimentas baigiamas po 8 h arba kai pasiekiamas masės pokyčio vertė 0,01 %/min. Nustatyta, kad neapdorotame silikagelio su priemaisomis bandinyje drėgmės pašalinimo greitis priklauso nuo džiovavimo temperatūros: 75 °C – 0,867 h – 49,99 %; 50 °C – 2,3 h – 46,53; 30 °C – 8 h – 39,44 % (3.43 pav., a). Pažymėtina, kad >50 °C temperatūroje silikagelio bandinys džiušta lengvai (1–2 h). Nustatyta, kad mechanškai apdorotuose silikagelio bandiniuose džiovavimo procesas yra analogiškas, tik dėl mažesnio kiekio drėgmės (~40 %), pusiausvyra nusistovi ~0,5 h greičiau (3.43 pav., b ir c).



3.43 pav. Silikagelio su priemaisomis (a), mechaniškai apdoroto silikagelio (55 °C; 140 aps/min; maišyklė) (b) ir papildomai praplauto vandeniui (c) bandinių (2018 m. birželio mėn.) masės pokyčio priklausomybė nuo trukmės ir temperatūros

Remiantis skenuojamosios elektroninės mikroskopijos nuotraukomis nustatyta, kad mechaninis silikagelio su priemaisomis bandinių apdorojimas turi įtakos bandinių tekstūrai (3.44 pav.). Neapdoroto silikagelio SEM nuotraukose stebimi neaiškios formos $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dalelių aglomeratai ir $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ būdingos tetragoninės prizmės (3.44 pav., a), o po mechaninio apdorojimo (55 °C; 140 aps/min; maišyklė) minėtos dalelės suyra ir identifikuojamos sferinės ~0,5–1 μm skersmens dalelės (3.44 pav., b).

Remiantis RSDA rezultatais nustatyta, kad ant juostinio vakuuminio filtro atskyrus silikagelį nuo aluminio fluorido tirpalo, netaikant papildomo apdorojimo vandeniu, silikagelyje lieka didelis kiekis aluminio fluorido trihidrato (3.47 pav., a). O štai ant juostinio vakuuminio filtro papildomai tiekiant vandenį ($V/K = 3$) ar 0,15 % amoniakinį vandenį šio junginio difracinių maksimumų intensyvumai atitinkamai sumažėjo daugiau nei 2 ir 8 kartus (3.47 pav., a). Kaip ir tikėtasi, apdorojimui naudojant 0,15 % amoniakinį vandenį, AlF_3 išeiga kristalizatoriuose padidėja iki 3 %, lyginant su rezultatais, gautais apdorojimui naudojant vandenį.



3.47 pav. Silikagelio tik nufiltravus (a), nufiltravus ir apdorojus vandeniu (b) bei nufiltravus ir apdorojus 0,15 % amoniakiniu vandeniu (c) dinaminėmis sąlygomis RSDA kreivės.

Čia: A – $AlF_3 \cdot 3H_2O$

Kiekybinės cheminės analizės rezultatai parodė, kad fluoro jonų koncentracija tik nufiltruoto silikagelio sudėtyje yra lygi 16,3 % (3.31 lentelė). Iširta, kad silikagelį apdorojus vandeniu ($V/K = 3$, įprastas silikagelio apdorojimas), fluoro jonų koncentracija sumažėja iki 9,5 %. O štai apdorojimui naudojant 0,15 % amoniakinį

vandenį fluoro jonų koncentraciją silikagelyje pavyko sumažinti iki 3,1–5,2 % (3.31 lentelė).

3.31 lentelė. Fluoro jonų koncentracija silikagelio bandiniuose po apdoravimo gamybinėmis sąlygomis

Apdoravimo sąlygos	F ⁻ jonų koncentracija džioviname bandinyje, %
Tik filtruotas	16,3
Filtruotas ir apdorotas vandeniu (V/K = 3)	9,5
Filtruotas ir apdorotas 0,15 % amoniakiniu vandeniu (V/K = 3)	3,1–5,2

Taigi, silikagelį apdorojant 0,15 % amoniakiniu vandeniu dinaminėmis sąlygomis, padidėja AlF_3 išeiga, o fluoro jonų koncentracija sausame silikagelio bandinyje sumažėja iki 3,1–5,2 %. Tačiau šiomis sąlygomis yra sudėtinga užtikrinti tolygų NH_4OH tiekimą apdorojimui, taip pat skystosios terpės pH vertes, lygias 3. Todėl nuspręsta atlikti silikagelio apdorojimą amoniakiniu vandeniu statinėmis sąlygomis (3.48 pav.). Visų pirma silikagelis buvo apdorotas įprastinėmis gamybinėmis sąlygomis, t. y. aliuminio fluorida suspensija tiekama ant juostinio vakuuminio filtro AlF_3 tirpalo ir silikagelio atskyrimui, papildomai apdorojant vandeniu (V/K = 3). Toliau gautas silikagelis tiekiamas į reaktorių, pripildytą 0,15 % amoniakinio vandens (V/K = 3), ir jame išlaikomas 15 min. Po apdoravimo, silikagelis nufiltruojamas, o gauta skystoji terpė laikoma kristalizatoriuose aliuminio fluorida atskyrimui.

4. IŠVADOS

1. AlF_3 gamybos technologiniai parametrai keičia susidarančios atliekos – silikagelio – cheminę ir mineralinę sudėtį, nes kinta: fluoro jonų koncentracija 9,8–10,5 %, Al_2O_3 kiekis 1–2,5 %, o pagrindinio amorfinės struktūros komponento SiO_2 kiekis 78–80 %. Išmatuota, kad silikagelyje esančių dalelių skersmuo kinta nuo 0,4 μm iki 170 μm , paviršiaus ploto vertė yra lygi 281 m^2/kg , o tankis 2141 kg/m^3 . Degimo metu (550 $^\circ\text{C}$) F-jonai lieka tiriamųjų bandinių sudėtyje, nors ir skyla pagrindinis kristalinis junginys, turintis fluoro jonų – aliuminio fluorida trihidratas.
2. Silikagelis su priemaisomis yra mezoporė medžiaga su 1,5–4,0 nm skersmens dominuojančiomis tarp lygiagrečių kristalinių plokštumų poromis. Šios medžiagos savitasis paviršiaus plotas S_{BET} lygus 4,61 m^2/g , o suminis porų tūris $\Sigma V_p - 9,01 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$. Didinant degimo temperatūrą iki 1000 $^\circ\text{C}$, kinta silikagelio su priemaisomis akytumas bei savitojo paviršiaus ploto vertės nuo 4,6 m^2/g iki 11,3 m^2/g .
3. Apdorojimo metodas ir sąlygos turi pastebimą įtaką tiek silikagelyje esančio $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ stabilumui, tiek fluoro jonų koncentracijai bandinyje. Reikšmingai sumažinti fluoro jonų kiekį (daugiau nei 2 kartus) silikagelio su priemaisomis bandiniuose laboratorinėmis sąlygomis galima juos apdorojant vandeniu ar įmaišant šarminės prigimties priedų. Pažymėtina, kad taikant dinaminio srauto išplovimo technologiją (su priedais arba be) fluoro jonus iš silikagelio galima pašalinti tik labai dideliu vandens kiekiu (kai vandens/kietųjų medžiagų santykis >100).
4. Silikagelio su priemaisomis bandinių apdorojimas turi įtakos tiek bandinių terminiam stabilumui, tiek morfologijai: neiškios formos $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dalelių aglomeratai suyra ir identifikuojamos sferinės $\sim 0,5\text{--}1 \mu\text{m}$ skersmens dalelės. Be to, silikagelio bandiniuose esantis drėgmės kiekis gali būti sumažintas iki 2 kartų juos apdorojant vandeniu ar kitais priedais.
5. Efektyviausia fluoro jonus gamybinėmis sąlygomis pašalinti iš silikagelio su priemaisomis, jį apdorojant NH_4OH tirpalu statinėmis sąlygomis ($V/K = 3$, 60 min), nes atpalaiduotų į skystąją terpę fluoro jonų kiekis yra daugiau nei 90 %. Gauta skystoji terpė po aliuminio fluorida trihidrato nusodinimo gali būti grąžinama silikagelio su priemaisomis bandinių apdorojimui.
6. Įdiegus nustatytą optimalią silikagelio apdorojimo amoniakiniu vandeniu (0,15 %) statinėmis sąlygomis technologiją pramoninėje AlF_3 gamybos linijoje, galima ne tik sumažinti fluoro jonų koncentraciją susidarančioje atliekoje >90 %, bet ir padidinti aliuminio fluorida išėigą.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. **O'Driscoll M.** *China supply shortages hit consumers as new sources emerge* [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2020-01-14]. Prieiga per: <http://imformed.com/wp-content/uploads/2017/09/AIT-Fluorspar-for-AIF3.pdf>
2. **Dreveton A.** Overview of the Fluorochemicals Industrial Sectors. *Procedia Engineering*, 2016, vol. 138, 240–247, ISSN: 1877-7058.
3. **EUROPEAN COMMISSION.** *Selected illustrative LVIC-S industry products. Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on best Available Techniques for the manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Solids and other industry* [interaktyvus]. 2007 [žiūrėta 2020-01-09]. Prieiga per: https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/lvic-s_bref_0907.pdf
4. **Samrane K., Al-Hjouj M.** Fluosilicic Acid: Recovery System and Aluminum Fluoride Production. *Arab Fertilizers Association Publications* [interaktyvus]. 2011 [žiūrėta 2020-01-08]. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/310286956_Fluosilicic_Acid_Recovery_System_and_Aluminum_Fluoride_production
5. **Dreveton A.** Economic Aspects of Utilizing Fluosilicic Acid as Raw Material for the Manufacture of Hydrofluoric Acid and Aluminium Fluoride. *Procedia Engineering*, 2014, vol. 83, 279–285, ISSN: 1877-7058.
6. **Roskill.** *Aluminium fluoride and aluminium: 2019 trends and outlook to 2029* [interaktyvus]. 2019 [žiūrėta 2019-01-07]. Prieiga per: <http://imformed.com/wp-content/uploads/2019/10/COGGINS-Fluorine-Forum-2019-IMFORMED.pdf>
7. **Tertiary Minerals PLC.** *Fluorspar Market Summary* [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2020-01-14]. Prieiga per: <https://www.tertiaryminerals.com/projects/fluorspar-projects/fluorspar-market>
8. **Villalba G., Ayres R. U., Schroder H.** Accounting for fluorine: Production, use, and loss. *Journal of Industrial Ecology* [interaktyvus]. Wiley Online Library, 2007, vol. 11, no. 1, 85–101 [žiūrėta 2020-01-14]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1162/jiec.2007.1075>
9. **Indian Minerals Yearbook 2017.** *Fluorite* [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2020-01-08]. Prieiga per: https://ibm.gov.in/writereaddata/files/03142018155714Fluorite_AR_%202017.pdf
10. *Data and statistics of phosphate rock* [interaktyvus]. 2020. [žiūrėta 2020-01-06]. Prieiga per: <http://aeep.eu/data-and-statistics/>
11. *Phosphate products* [interaktyvus]. 2020. [žiūrėta 2020-01-14]. Prieiga per: <https://www.ifastat.org/supply/Phosphate%20Products/Processed%20Phosphates>
12. *Production of phosphoric acid* [interaktyvus]. 2000 [žiūrėta 2020-01-14]. Prieiga per: https://www.fertilizerseurope.com/wp-content/uploads/2019/08/Booklet_4_final.pdf
13. *Toxicological Summary for Sodium Hexafluorosilicate [16893-85-9] and Fluorosilicic Acid [16961-83-4]* [interaktyvus]. 2001 [žiūrėta 2020-01-07]. Prieiga per: https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/chem_background/exsumpdf/fluorosilicates_508.pdf
14. **Will R. K.** The Benefits of Isolating & Utilizing Fluorine from Phosphate Operations. *Procedia Engineering*, 2016, vol. 138, 267–272, ISSN: 1877-7058.

15. *Mineral Commodity Summaries 2015* [interaktyvus]. 2015 [žiūrėta 2020-01-07]. Prieiga per: <https://www.fairphone.com/wp-content/uploads/2016/01/mcs2015.pdf>
16. **Speight J.** *Industrial Inorganic Chemistry*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2017.
17. *Global Aluminum Fluoride Market 2018-2022* [interaktyvus]. 2019 [žiūrėta 2020-01-08]. Prieiga per: <https://www.businesswire.com/news/home/20191127005411/en/Global-Aluminum-Fluoride-Market-2018-2022-Technological-Advancements>
18. **Drevet A.** Manufacture of Aluminium Fluoride of High Density and Anhydrous Hydrofluoric Acid from Fluosilicic Acid. *Procedia Engineering*, 2012, vol. 46, 255–265, ISSN: 1877-7058.
19. *Toxicological profile for fluorides hydrogen fluoride and fluorine* [interaktyvus]. 2003 [žiūrėta 2020-01-09]. Prieiga per: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp11.pdf>
20. *Fluorspar* [interaktyvus]. 2011 [žiūrėta 2020-01-07]. Prieiga per: <https://www.bgs.ac.uk/>
21. **Lindsay S. J.** *Essential Readings in Light Metals*. Berlynas: Springer International Publishing, 2010.
22. **Zawadzki et al.** Method of production of anhydrous hydrogen fluoride. Inventors: Bohdan ZAWADSKI, Anna BULINSKA, Zenon SZULC, Ryszard LONSKI, Zbigniew BRZOSKOWSKI. IPC: C01B 7/22. US patent US 4062930. 1977-12-13. United States Patent and Trademark Office [žiūrėta 2020-01-14]. Prieiga per internetą: <https://patents.google.com/patent/US4062930A/en>
23. **Wellman-Powe Gas Inc.** Process for producing anhydrous hf from fluosilicic acid. Inventors: William R. PARISH, James C. KELLEY, Albert GIOVANETTI, William A. LUTZ. IPC: C01B 7/22. US patent US 3758674. 1973-09-11. United States patent and Trademark Office [žiūrėta 2020-01-14]. Prieiga per internetą: <https://patents.google.com/patent/US3758674>
24. **Flemmert G. L.** Process for converting silicon-and-fluorine-containing waste gases into silicon dioxide and hydrogen fluoride. Inventors: Gosta Lennart FLEMMERT. IPC: C01B 33/18. US patent US 3969485. 1976-17-13. United States Patent and Trademark Office [žiūrėta 2020-01-14]. Prieiga per internetą: <https://patents.google.com/patent/US3969485A/en>
25. **Tennessee Corporation.** Process of producing hydrogen fluoride as a dry gas from clear fluosilicic acid-containing solutions. Inventors: Jr. Llewellyn C. OAKLEY, Theodore T. HOUSTON. IPC: C01B33/18. US patent US 3218124. 1965-11-16. United States patent and Trademark Office [žiūrėta 2020-01-14]. Prieiga per internetą: <https://patents.google.com/patent/US3218124A/en>
26. **Dahlke T., Ruffiner O., Cant R.** Production of HF from H₂SiF₆. *Procedia Engineering*, 2016, vol. 138, 231–239, ISSN: 1877-7058.
27. **Kryztafkiewicz A., Jesionowski T., Świt Z.** Evaluation of waste silica precipitated in the process of hydrofluoric acid production from fluosilicic acid. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2005, vol. 39, 165–176, ISSN: 1643-1049.
28. *Anhydrous hydrofluoric acid from fluorosilicic acid* [interaktyvus]. 2020 [žiūrėta

- 2020-01-07]. Prieiga per:
[http://www.buss-ct.com/up/files/PDFs_fluorine/FL_040_1-17 HIGH-BULK-DENSITY-ALUMINIUM-FLUORIDE-FROM-HYDROFLUORIC-ACID-FROM-FLUORSPAR-V4.pdf](http://www.buss-ct.com/up/files/PDFs_fluorine/FL_040_1-17_HIGH-BULK-DENSITY-ALUMINIUM-FLUORIDE-FROM-HYDROFLUORIC-ACID-FROM-FLUORSPAR-V4.pdf)
29. **Dahlke T.** *Deriving High Quality Fluorochemicals from Phosphate* [interaktyvus]. 2012 [žiūrėta 2020-01-08]. Prieiga per:
<http://www.indmin.com/events/download.ashx/document/speaker/6558/a0ID000000X0jZDMAZ/Presentation>
 30. **Krysztafkiewicz A., Rager B., Maik M.** Silica recovery from waste obtained in hydrofluoric acid and aluminum fluoride production from fluosilicic acid. *Journal of Hazardous Material*, 1996, vol. 48, no. 1–3, 31–49, ISSN: 0304-3894.
 31. **Sarawade P. B., Kim J., Hilonga A., Kim H. T.** Recovery of high surface area mesoporous silica from waste hexafluorosilicic acid (H₂SiF₆) of fertilizer industry. *Journal of Hazardous Material*, 2010, vol. 173, no. 1–3, 576–580, ISSN: 0304-3894.
 32. **Louie D. K.** *Handbook of Sulphuric Acid manufacturing*. 2nd ed. Lafayette, Colorado: DLK Engineering, 2008.
 33. **Advanced Separation Technologies Incorporated.** Process for removal of fluoride and phosphorus-type contaminants from acidic wastewater. Inventors: W. Wes BERRY. IPC: C01F 1/42. US patent US 4734200. 1988-03-29. United States Patent and Trademark Office [žiūrėta 2020-01-14]. Prieiga per internetą:
<https://patents.google.com/patent/US4734200A/en>
 34. **Bayat M., Taeb A., Rastegar S.** Investigation of the filtration rate of silica in aluminum fluoride production from silicic acid. *Chemical Engineering Science*, 2002, vol. 57, 2879–2884, ISSN: 0009-2509.
 35. **Sarkar R., Ghosh S., Das S. K.** Waste silica from Aluminum Fluoride industries used for ceramic whitewares. *American Ceramic Society Bulletin*, 2007, vol. 86, 9201–9205, ISSN: 0002-7812.
 36. **Mandeikytė N., Rumša R., Urbonas L.** Binding materials on the basis of technogenical raw materials. *Cheminė technologija*. 2002, vol. 2, no. 23, 19–24.
 37. **Vaičiukynienė D., Kantautas A., Vaitkevičius V., Sasnauskas V.** Using of Modified AlF₃ Production Waste in Cement-Based Materials. *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2009, vol. 15, no. 3, 255–261, ISSN: 1392-1320.
 38. **Vaičiukynienė D., Vaitkevičius V., Kantautas A., Sasnauskas V.** Utilization of By-Product Waste Silica in Concrete-Based Materials. *Materials Research*. 2012, vol. 15, no. 4, 561–567, ISSN: 1516-1439.
 39. **Borg R. P., Briguglio C., Bocullo V., Vaičiukynienė D.** Preliminary investigation of geopolymer binder from waste materials. *Revista Română de Materiale / Romanian Journal of Materials*. 2017, vol. 47, no. 3, 370–378, ISSN: 2457-502X.
 40. **Vaičiukynienė D., Borg R. P., Kielė A., Kantautas A.** Alkali-activated blends of calcined AlF₃ production waste and clay. *Ceramics International*. 2008, vol. 44, no. 11, 12573–12579, ISSN: 0272-8842.
 41. **Krivenko P., Vaičiukynienė D., Kantautas A., Vaitkevičius V., Šerelis E.** Effect of AlF₃ production waste on the processes of hydration and hardening of

- the alkali-activated Portland cement with sodium silicate hydrate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019, vol. 138, 879–887, ISSN 1588-2926.
42. **Kaminskas R., Cesnauskas V., Kubiliute R.** Influence of different artificial additives on Portland cement hydration and hardening. *Construction and Building Materials*. 2015, vol. 95, 537–544, ISSN: 0950-0618.
 43. **Kaminskas R., Kubiliute R.** The Pozzolan Activity of Calcined Clay - Silica Gel Composites. *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2013, vol. 19, no. 4, 453–460, ISSN: 1392-1320.
 44. **Kaminskas R., Kubiliute R.** Artificial pozzolana from silica gel waste-clay-limestone composite. *Advances in Cement Research*. 2014, vol. 26, no. 3, 155–168, ISSN: 0951-7197.
 45. **Baltakys K., Iljina A., Bankauskaite A.** Thermal properties and application of silica gel waste contaminated with F⁻ ions for C-S-H synthesis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, vol. 121, 145–154, ISSN: 1388-6150.
 46. **Iljina A., Baltakys K., Bankauskaite A., Eisinis A., Kitrys S.** The stability of formed CaF₂ and its influence on the thermal behavior of C-S-H in CaO-silica gel waste-H₂O system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, vol. 127, 221–228, ISSN: 1388-6150.
 47. **Iljina A., Baltakys K., Baltakys M., Siauciunas R.** Neutralization and removal of compounds containing fluoride ions from waste silica gel. *Romanian Journal of Materials*, 2014, vol. 44, 265–271, ISSN: 1583-3186.
 48. **Kutkaitis A., Balandis A., Sasanauskas K.** Synthesis of calcium hydro silicates at 80–90 °C temperatures, by using AlF₃ production waste from Kėdainiai chemical factory. *Calcium Hydro Silicates and Their Application*, 1990, 152–155.
 49. **Palubinskaitė D., Kantautas A.** Synthesis of Zeolite using technological silicagel. *Cheminė technologija*. 2005, vol. 4, no. 38, 35–40.
 50. **Vaičiukynienė D., Kantautas A., Vaitkevičius V., Jakevičius L., Rudžionis Ž., Paškevičius M.** Effects of ultrasonic treatment on zeolite NaA synthesized from by-product silica. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2015, vol. 27, 515–521, ISSN: 1350-4177.
 51. **Sarkar R., Ghosh S., Das S. K.** Waste Silica from Aluminum Fluoride Industries Used for Ceramic Whitewares. *American Ceramic Society Bulletin*. 2007, vol. 86, no. 10, 9201–9205, ISSN: 0002-7812.
 52. **Torabi H., Hoseini M., Sadrkhah M., Faraji G., Masoumi A.** Microstructure, mechanical properties and bio-corrosion properties of Mg-HA bionanocomposites fabricated by a novel severe plastic deformation process. *Ceramics International*, 2020, vol. 46, no. 3, 2836–2844, ISSN: 2836-2844.
 53. **Zalegowski K., Piotrowski T., Garbacz A., Adamczewski G.** Relation between microstructure, technical properties and neutron radiation shielding efficiency of concrete. *Construction and Building Materials* [interaktyvus]. Elsevier, 2020, vol. 235 [žiūrėta 2020-01-14]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117389>
 54. **Sasaki K., Ishida I., Okada Y., Mitsuda T.** Highly reactive β-dicalcium silicate: V, influence of specific surface area on hydration. *Journal of American Ceramic Society*, 1993, vol. 76, no. 4, 870–874, ISSN: 1551-2916.

55. **Monteiro P. et al.** Advances in characterizing and understanding the microstructure of cementitious materials. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. Elsevier, 2019, vol. 124 [žiūrėta 2020-01-14]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884619302285>
56. **Tardos G. I., Khan M. I., Mort P. R.** Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powders. *Powder Technology*, 1997, vol. 94, no. 3, 245–258, ISSN: 0032-5910.
57. **Dambrauskas T., Baltakys K., Eisinas A., Kitrys S.** The specific surface area and porosity of synthetic and calcined α -C₂SH, kilchoanite and hydroxyledgrewite. *Powder Technology*, vol. 355, 504–513, ISSN: 1873-328X.
58. **Arvaniti E. C.** Determination of particle size, surface area, and shape of supplementary cementitious materials by different techniques. *Materials and Structures*, 2015, vol. 48, 3687–3701, ISSN: 1359-5997.
59. **Lapham D. P., Lapham J. L.** Gas adsorption on commercial magnesium stearate: Effects of degassing conditions on nitrogen BET surface area and isotherm characteristics. *International Journal of Pharmaceutics*, 2017, vol. 530, no. 1–2, 364–376, ISSN: 0378-5173.
60. **Saidian M., Godinez L. J., Prasad M.** Effect of clay and organic matter on nitrogen adsorption specific surface area and cation exchange capacity in shales (mudrocks). *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, vol. 33, 1095–1106, ISSN: 1875-5100.
61. **Ustinov E. A.** Effect of crystallization and surface potential on the nitrogen adsorption isotherm on graphite: A refined Monte Carlo simulation. *Carbon*, vol. 100, 52–63, ISSN: 0008-6223.
62. **Khan H. A., Kim S., Jung K.** Origin of high stability of Pt/anatase-TiO₂ catalyst in sulfuric acid decomposition for SI cycle to produce hydrogen. *Catalysis Today* [interaktyvus]. Elsevier, 2019 [žiūrėta 2020-01-14]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586119306017>
63. **Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge W. et al.** Recommendations for the Characterization of Porous Solids. *Pure and Applied Chemistry*, 1994, vol. 66, no. 8, 1739–1758, ISSN: 1365-3075.
64. **Belie N., Kratky J., Vlierberghe S.** Influence of pozzolans and slag on the microstructure of partially carbonated cement paste by means of water vapour and nitrogen sorption experiments and BET calculations. *Cement and Concrete Research*, 2010, vol. 40, no. 12, 1723–1733, ISSN: 0008-8846.
65. **Galarneau A., Villemot F., Rodriguez J., Fajula F., Coasne B.** Validity of the t-plot Method to Assess Microporosity in Hierarchical Micro/Mesoporous Materials. *Langmuir*, 2014, vol. 30, no. 44, 13266–13274, ISSN: 0743-7463.
66. **Scherdel C., Reichenauer G., Wiener M.** Relationship between pore volumes and surface areas derived from the evaluation of N₂-sorption data by DR-, BET- and t-plot. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, vol. 132, no. 3, 572–575, ISSN: 1387-1811.
67. **Laphan D. P., Laphan J. L.** Gas adsorption on commercial magnesium stearate: The origin of atypical isotherms and BET transform data. *Powder Technology*, 2019, vol. 342, 676–689, ISSN: 0032-5910.

68. **Baltakys K., Eisinas A., Dizhbite T., Jasina L., Siauciunas R., Kitrys S.** The influence of hydrothermal synthesis conditions on gyrolite texture and specific surface area. *Materials and Structures*, 2011, vol. 44, 1687–1701, ISSN: 1871-6873.
69. **Baltakys K., Siauciunas R., Kitrys S.** Surface microstructure and specific surface area of pure and Na-substituted gyrolites. *Material Science Poland*, 2008, vol. 26, 633–645, ISSN: 2083-1331.
70. **Keller J. U., Staudt R.** *Gas Adsorption Equilibria. Experimental Methods and Adsorptive Isotherms*. Berlin: Springer, 2005.
71. **Rouquerol J., Rouquerol F., Llewellyn P., Maurin G., Sing K.** *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*, 2nd ed. Cambridge, Massachusetts: Academic Press, 2014.
72. **Webb P. A., Orr C.** *Analytical methods in fine particle technology*. Norcross, Georgia: Micrometrics Instrument Corporation, 1997.
73. **Lowell S., Shields J. E., Thomas M. A., Thommes M.** *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*. New York: Springer Science and Business Media, 2004.
74. **Nader M.** *Progress in Filtration and Separation. Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET)*. Cambridge, Massachusetts: Academic Press, 2015.
75. **Gregg S. J., Sing K. S. W.** *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd ed. Cambridge, Massachusetts: Academic Press, 1982.
76. **Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W.** Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 2015, vol. 87, 1051–1069, ISSN: 1365-3075.
77. **García-Tejeda Y. V., Barrera-Figueroa V.** Least squares fitting-polynomials for determining inflection points in adsorption isotherms of spray-dried açai juice (*Euterpe oleracea* Mart.) and soy sauce powders. *Powder Technology*, 2019, vol. 342, 829–839, ISSN: 0032-5910.
78. **Sing K. S. W.** *Assessment of Surface Area by Gas Adsorption. Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*. 2nd ed. Cambridge, Massachusetts: Academic Press, 2014.
79. **Zhou L., Bai S., Zhou Y., Yang B.** Adsorption of Nitrogen on Silica Gel Over a Large Range of Temperatures. *Adsorption*, 2002, vol. 8, 79–87, ISSN: 1572-8757.
80. **Storck S., Bretinger H., Maier W.** Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. *Applied Catalysis A: General*, 1998, vol. 174, no. 1–2, 137–146, ISSN: 0926-860X.
81. **Kruk M., Jaroniec M.** Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic-Inorganic Nanocomposite Materials. *Chemistry of Materials*, 2001, vol. 13, no. 10, 3169–3183, ISSN: 0897-4756.
82. **Ayawei N., Ebelegi A. N., Wankasi D.** Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry* [interaktyvus]. Hindawi, 2017, vol. 2017, 1–11 [žiūrėta 2020-01-14]. Prieiga per:

<https://www.hindawi.com/journals/jchem/2017/3039817/>

83. **Pourbeik P., Beaudoin J. J., Alizadeh R., Raki L.** Mechanical property–porosity relationships of layered calcium silicate hydrate phases. *Materials and Structures*, 2013, vol. 46, no. 9, 1489–1495, ISSN: 1359-5997.
84. **Odler I., Roßler M.** Investigation on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated Portland cement pastes. II Effect of pore structure and of degree of hydration. *Cement and Concrete Research*, 1985, vol. 15, no. 3, 401–410, ISSN: 0008-8846.
85. **Delong X., Yongqin L., Ying J., Longbao Z., Wenkui G.** Thermal behavior of aluminum fluoride trihydrate. *Thermochimica Acta*, 2000, vol. 352–353, 47–52, ISSN: 0040-6031.
86. **Yang G. Y., Shi Y. C., Liu X. D., Mujumdar A. S.** TG-DTG analysis of chemically bound moisture removal of $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Drying Technology*, 2007, vol. 25, 675–680, ISSN: 1532-2300.
87. **He H., Di G., Gao X., Fei X.** Use mechanochemical activation to enhance interfacial contaminant removal: A review of recent developments and mainstream techniques. *Chemosphere* [interaktyvus]. Elsevier, 2020, vol. 243 [žiūrėta 2020-01-14]. Prieiga per:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653519325792?via%3Dihub>
88. **Wu K., Ju T., Deng Y., Xi J.** Mechanochemical assisted extraction: A novel, efficient, eco-friendly technology. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, vol. 66, 166–175, ISSN: 0924-2244.
89. **Guo X., Xiang D., Duan G., Mou P.** A review of mechanochemistry applications in waste management. *Waste Management*, 2010, vol. 30, no. 1, 4–10, ISSN: 0956-053X.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Straipsniai mokslinės informacijos instituto duomenų bazės „ISI Web of Science“ pagrindinio sąrašo leidiniuose

1. **Dambrauskas T., Baltakys K., Rudelis V., Bankauskaitė A.** The effect of calcination temperature on the texture of silica gel waste. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, ISSN: 1388-6150, 2018, vol. 134, iss. 1, 281–289.
2. **Rudelis V., Dambrauskas T., Grinevičienė A., Baltakys K.** The prospective approach for the reduction of fluoride ions mobility in industrial waste by creating products of commercial value. *Sustainability*, eISSN: 2071-1050, 2019, vol. 11, iss. 3, art. No. 634, 259–266.

Kituose recenzuojamuose mokslo leidiniuose pas kelbti straipsniai

Straipsniai konferencijų pranešimų medžiagoje

1. **Rudelis V., Dambrauskas T., Baltakys K.** Peculiarities of F⁻ ions leaching from waste silica gel in static and dynamic conditions. CYSENI: the 14th international conference of young scientists on energy issues, Kaunas, Lithuania, May 25-26, 2017 / Lithuanian Energy Institute. Kaunas: LEI, 2017, 354–360, ISSN: 1822-7554.

Kitos publikacijos

1. **Gineika A., Rudelis V., Dambrauskas T., Baltakys K.** The role of impurities of unrefined silica gel in hydrothermal CHS synthesis. Chemistry and chemical technology 2017: proceedings of the international conference, April 28th, 2017, Kaunas. Kaunas: Kauno technologijos universitetas, 2017, 81, ISSN/eISSN: 2538-7340
2. **Iļjina A., Baltakys K., Rudelis V.** Binding peculiarities of F⁻ ions in Ca(OH)₂ - waste silica gel - H₂O system at 25 °C. BaltSilica 2016: book of abstracts of the 7th Baltic conference on silicate materials, 26-27 May 2016, Kaunas, Lithuania / Kaunas University of Technology, Riga Technical University, Adam Mickiewicz University in Poznan. Kaunas: Kauno technologijos universitetas, 2016, 83, ISSN: 2243-6057.
3. **Rudelis V., Baltakys K., Dambrauskas T., Bankauskaitė A.** The improvement of silica gel waste properties by using different additives. BaltSilica 2018: book of abstracts of the 8th international conference on silicate materials, May 30 - June 1, 2018, Riga, Latvia / organized by: Riga Technical University, Kaunas University of Technology, Adam Mickiewicz University in Poznan. Riga: RTU Publishing House, 2018, P9, 39. ISSN: 2243-6057.

PADĖKA

Ypatingus padėkos žodžius tariau darbo vadovui prof. dr. Kęstučiui Baltakiui už suteiktas žinias, vertingus patarimus, pasitikėjimą, kantrybę ir už begalinį optimizmą bei visokeriopą pagalbą atliekant tyrimus ir rengiant disertaciją.

Prof. dr. R. Šiaučiūnui, doc. dr. Zenonui Valančiui už profesionalius komentarus, pastabas ir pagalbą.

Nuoširdžiai dėkoju Silikatų technologijos katedros draugiškiausiajam kolektyvui ir asmeniškai lekt. dr. Tadiui Dambrauskui už vertingus patarimus, pasiūlymus, karštas diskusijas bei palaikymą.

AB „Lifosa“ generaliniam direktoriui Jonui Dastikui, technikos direktoriui Rimantui Prosevičiui ir gamybos direktoriui Rimantui Gokui už paramą atliekant gamybinius eksperimentus.

Šiltus padėkos žodžius tariau savo artimiesiems bei draugams už jų meilę, kantrybę, visapusią paramą, tikėjimą mano darbo sėkme ir didelį palaikymą.

PRIEDAI

Priedas nr. 1. Gamybinio išbandymo aktas nr. 1



AKCINĖ BENDROVĖ „LIFOSA“

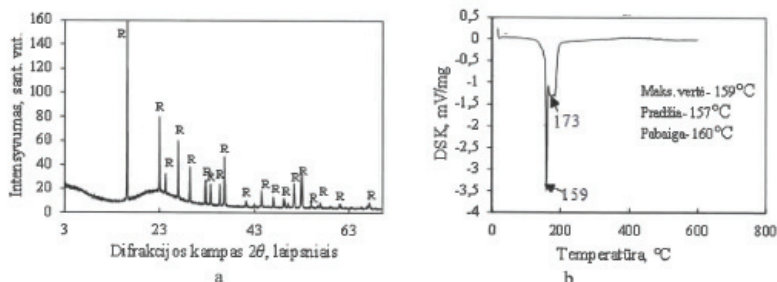
GAMYBINIO IŠBANDYMO AKTAS NR. 1

AlF₃ gamybos metu susidaranti atliekos – silikagelio atplovimas nuo F⁻ jonų turinčių junginių

AB „Lifosa“ su Kauno technologijos universiteto Silikatų technologijos katedros darbuotojais 2017 m. spalio – lapkričio mėnesiais aliuminio fluorido gamybos ceche atliko gamybinius bandymus, kurių tikslai:

1. AlF₃ gamybos metu susidaranti atliekos – silikagelio sudėtyje minimizuoti AlF₃·3H₂O kristalizaciją, kad bendras fluoro jonų kiekis neviršytų 5 %;
2. ištirti amoniakinio vandens įtaką aliuminio fluorido kristalizacijos ir filtracijos procesams naudojant turimą aliuminio fluorido ceche įrangą.

Pirmajame tyrimų etape AlF₃ gamybos metu susidaranti atliekos – silikagelio mineralinė sudėtis nustatyta rentgeno spinduliuotės difrakcine analize (1 pav., a). Nustatyta, kad silikagelyje vyrauja fluoro jonų turintis junginys – AlF₃·3H₂O (rozenbergitas; atstumai tarp plokštumų (*d*) yra: 0,546; 0,386; 0,330; 0,244 (PDF nr. 35-0827)). Iširta, jog silikagelio sudėtyje esantis silicio dioksidas yra amorfinės būsenos, nes kintant difrakcijos kampui nuo 14 iki 30 laipsnių RSDA kreivėje stebimas platus, išplaukęs bukis (1 pav., a). RSDA rezultatus patvirtino difrakcinės skenuojamosios kalorimetrijos duomenys (1 pav., b). DSK kreivėje stebimi du endoterminiai efektai 100-200 °C temperatūros intervale, kurie būdingi adsorbcinio vandens pašalinimui ir AlF₃·3H₂O skilimui (1 pav., b).



1 pav. Neapdoroto silikagelio RSDA kreivė (a) ir DSK kreivė (b)

Gamybinio bandymo metu, kai rūgšties laidumas aliuminio fluorido suspensijoje pasiekė 30 – 60 mS/cm (tai atitinka rūgšties likutį nuo 1 g/dm³ iki 7 g/dm³), ji buvo tiekiamas:

- 1) ant juostinio vakuumfiltru papildomai tiekiant 0,15 % amoniakinį vandenį (2 m³) silikagelio atplovimui dinaminėmis sąlygomis;
- 2) į reaktorių pripildytą 0,15 % amoniakinio vandens (2 m³) silikagelio atplovimui statinėmis sąlygomis.

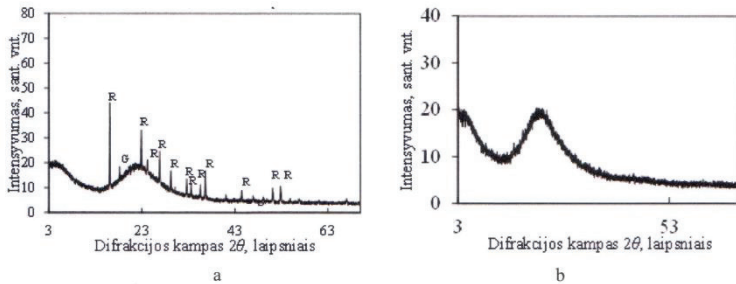
Juodkškio g. 50,
LT-57502 Kėdainiai
Tel. (8-347) 66 483; 66 463
Faksas (8-347) 66 166; 66 686;
El paštas: info@lifosa.com
www.lifosa.com

Įmonės kodas 161110455
PVM mokesčio kodas
LT611104515
Juridinių asmenų registras.
VI Registrų centras.

AB SEB BANKAS
SWIFT: CBVILT2X
Kodas: 70440
S-ta: LT6570404060001801964



Nustatyta, kad dinaminėmis sąlygomis amoniakinis vanduo turi teigiamos įtakos F⁻ jonų pašalinimui iš silikagelio bandinio, nes RSDA kreivėje AlF₃·3H₂O smalių intensyvumas sumažėja 3 – 4 kartus (2 pav., a). Tuo tarpu, silikagelį apdorojant statinėmis sąlygomis AlF₃·3H₂O kristalizacija nevyksta (2 pav., b).



2 pav. Silikagelio apdoroto dinaminėmis sąlygomis RSDA kreivė

Nustatyta, kad plauçant silikagelį 0,15% amoniakiniu vandeniu tirpalų pH vertės neženkiai pakinta bei neturi įtakos filtravimo greičiui. Filtravimo proceso kokybė ir greitis ženkliai blogėja pH padidėjus virš 4,5 vertės. Pažymėtina, kad taikant silikagelio atplovimą dinaminėmis sąlygomis gaunama didesnė aliuminio fluorido išeiga. Taikant silikagelio atplovimą statinėmis sąlygomis – gamybinis procesas yra paprastesnis, atplovimo kokybė geresnė bei mažesnė silikagelio drėgmė.

AB „Lifosa“

Technikos direktorius

Rimantas Prosevičius

Kauno technologijos universitetas

Silikatų technologijos katedra

Profesorius Kęstutis Baltakis

Doktorantas Valdas Rudelis

Juodkiškio g. 50,
LT-57502 Kedainiai
Tel. (8-347) 66 483; 66 463
Faksas (8-347) 66 166; 66 686;
El paštas: info@lifosa.com
www.lifosa.com

Įmonės kodas 161110455
PVM mokėtojo kodas
LT611104515
Juridinių asmenų registras,
VĮ Registrų centras

AB SEB BANKAS
SWIFT: CBVILT2X
Kodas: 70440
S-ta: LT657044060001801964



SL344. 2020-04-29, 13,5 leidyb. apsk. I. Tiražas 12 egz.
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas