

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРОДУКТОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО И ОБОГАТИТЕЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

И. С. Красоткин, Р. Л. Дубровинский

При теоретических исследованиях различных процессов металлургической и обогатительной промышленности (спекания, выщелачивания, измельчения, флотации и т. д.) в ряде случаев важную информацию о закономерностях происходящих явлений дают значения удельной поверхности соответствующих твердых фаз (спеков, шламов, шихт, чистых минералов и т. п.).

Разработанная на кафедре общей и физической химии Ленинградского горного института методика измерений и вспомогательных операций при определении удельной поверхности продуктов металлургического и обогатительного производства газохроматографическим способом тепловой десорбции аргона [1] отличается простотой, быстротой измерения и достоверностью результатов.

Рассчитывать удельную поверхность при использовании метода тепловой десорбции можно двумя способами [1]: по уравнениям БЭТ или БЭТ-Темкина. Выбор расчетного уравнения обусловлен требованиями, предъявляемыми к точности результатов, и определяет оперативность измерений.

Уравнение БЭТ имеет вид

$$\frac{p/p_s}{V(1-p/p_s)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} p/p_s, \quad (1)$$

где p — равновесное давление адсорбата (аргона), мм рт. ст.; p_s — упругость насыщенного пара адсорбата при температуре опыта, мм рт. ст.; V — адсорбированный удельный объем

аргона при данном относительном давлении p/p_s , $\text{см}^3/\text{г}$; V_m — емкость монослоя, $\text{см}^3/\text{г}$; C — константа, определяемая энергией взаимодействия адсорбент-адсорбат.

Значения C и V_m находятся графически по экспериментальным данным (V и p/p_s) в координатах уравнения БЭТ [1]. Удельная поверхность твердой фазы

$$S_{\text{уд}} = 4,17 V_m, \quad (2)$$

где 4,17 — площадь, занимаемая 1 см^3 аргона (при нормальных условиях), адсорбированным в виде мономолекулярного слоя [1].

При расчетах по уравнению (1) необходимо определить величину адсорбции аргона минимум при трех значениях p/p_s , что усложняет установку и значительно увеличивает время определения (до 3 ч на один образец).

По уравнению БЭТ-Темкина

$$V_m = V(1 - p/p_s) \left(1 + \frac{p_s/p - 1}{C} \right) \quad (3)$$

при известном значении константы C удельную поверхность можно рассчитать по одной точке изотермы адсорбции. Это обеспечивает более оперативные измерения (20—30 мин на образец) с незначительным отклонением от данных, полученных по уравнению (1). В общем случае при постоянных C и p/p_s уравнение (3) приобретает вид

$$V_m = kV, \quad (4)$$

где k — некоторый постоянный коэффициент.

Рядовые определения удельной поверхности целесообразно производить при постоянном составе газовой смеси с расчетом по уравнению (4), определения для методических разработок — по уравнению (1).

Выбор значения константы C обуславливает возможную систематическую ошибку измерений при расчетах по уравнению (4). По данным Н. Е. Буяновой и А. П. Карнаухова [1], для некоторых окислов $\bar{C} = 60$, что соответствует нашим экспериментальным результатам (для кварца $C = 56,7$; касситерита — $C = 60,3$; граната $C = 54,4$). При исследовании удельной поверхности 10 сульфидных минералов нами определено $\bar{C} = 30$. В конкретных случаях возможны некоторые колебания значений C около среднего, вносящие заметные погрешности в величины удельной поверхности, определяемые по уравнению (3).

С целью нахождения возможных погрешностей измерений за счет неопределенности C рассчитан коэффициент k в уравнении (4) для различных значений C и p/p_s . Значения p/p_s

взяты в интервале 0,05—0,25, который отвечает линейному участку в координатах уравнения БЭТ, что соответствует 1,5—8% аргона в гелий-аргоновой смеси. Зависимость коэф-

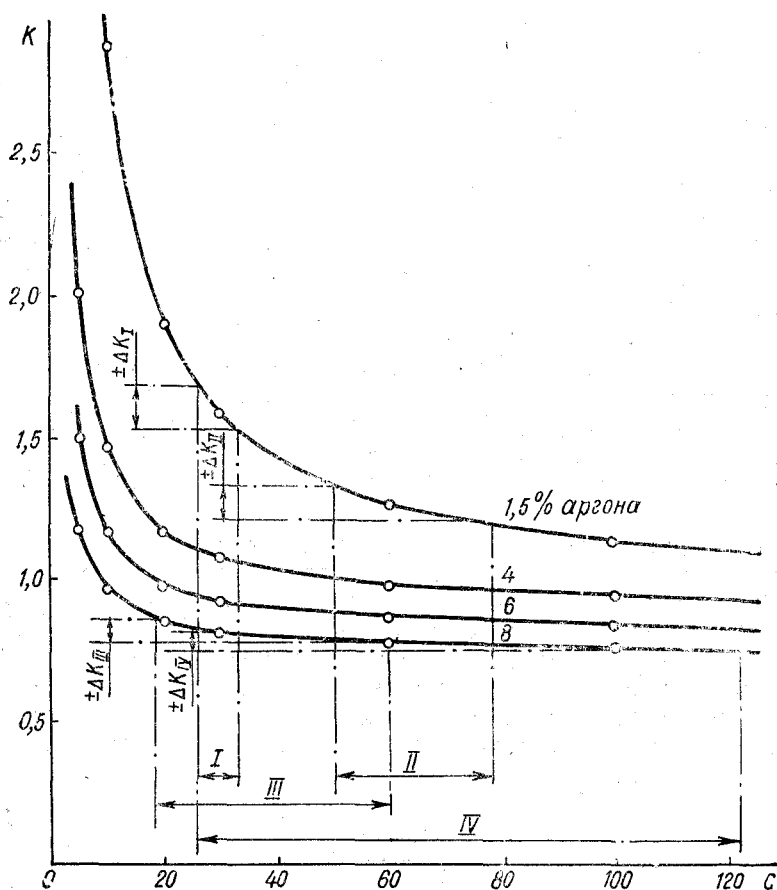


Рис. 1. Зависимость рассчитанных значений коэффициента k уравнения (4) от выбранной константы C уравнения (2) для различных по составу гелий-аргоновых смесей.

Интервалы значений C , обеспечивающих допустимые относительные отклонения величины k : I, II — при 1,5% аргона в смеси, соответственно $\bar{C}=30$ и $\bar{C}=60$; III, IV — при 8% аргона в смеси, соответственно $\bar{C}=30$ и $\bar{C}=60$

фициента k , пропорционального удельной поверхности, от величины C для различных по составу смесей представлена кривыми рис. 1. Для крайних составов смеси (1,5 и 8% ар-

гона) рассчитаны максимально допустимые при определении удельной поверхности абсолютные отклонения $\pm \Delta k$ (относительное отклонение, аналогично удельной поверхности, принято равным 5% [1, 2]) от некоторых средних значений k , зафиксированных при $\bar{C}=60$ (для окислов) и $\bar{C}=30$ (для сульфидов). Графическое представление значений $\pm \Delta k$ позволяет определить диапазон значений C , в котором погрешность измерений удельной поверхности за счет отклонения истинного значения k от принятого в расчете среднего не превышает 5%. Как видно из рис. 1, увеличение содержания аргона в смеси приводит к расширению этого диапазона.

Чтобы с достаточной надежностью уменьшить величину погрешности при вариации значения C от среднего, принятого в расчетном уравнении (3), рекомендуется применять газовые смеси с повышенным содержанием аргона: 6—8% ($p/p_s = 0,20 \div 0,25$).

Приготовление и анализ газовой смеси носитель-адсорбат (в наших измерениях гелий-аргон) является важнейшей подготовительной операцией при газохроматографическом определении удельной поверхности [1], обеспечивающей стабильность расчетной величины p/p_s , входящей в уравнения (1) и (3).

При приготовлении газовой смеси в отдельной емкости [3] состав смеси определяется на хроматографе последовательным введением в газовый тракт, по которому пропускается гелий, определенных объемов газовой смеси V_1 и аргона V_2 , отобранных из соответствующих баллонов. Введение газов вызывает появление на диаграммной ленте самописца хроматографических пиков площадью соответственно S_1 и S_2 . Объемное содержание аргона в смеси c_{Ar} рассчитывают по формуле

$$c_{Ar} = \frac{V_2 S_1}{V_1 S_2} 100\%.$$

Средняя относительная ошибка такого способа определения содержания аргона не превышает 4%. Для массовых определений достаточно иметь смесь одного состава, для методических разработок — не менее трех.

Подготовка образцов к измерениям удельной поверхности заключается в очистке поверхности от адсорбированных газов и паров, в том числе неконституционной воды. Обычно при хроматографических измерениях эта операция производится путем тренировки образцов в потоке инертного газа при одно-

временном нагревании [1]. С целью упрощения установки и оперативности измерений образцы можно предварительно нагревать в воздушной среде.

По отношению к нагреванию все природные и технологические твердые материалы можно разделить на три группы:

1) полученные путем высокотемпературных процессов, не изменяющие структуру при нагревании до 300° (бокситовые и нефелиновые спеки, цементный клинкер, агломераты, кокс и др.);

2) выдерживающие нагревание до 100° без изменения структуры (минералы — окислы железа, сульфиды и др.);

3) содержащие неконституционную воду, при сушке которых возникают контракционные силы капиллярной природы, приводящие к необратимому агрегированию и сокращению удельной поверхности в десятки и сотни раз (гидроокиси алюминия, железа, осадки карбонизации алюминатных растворов и др.).

Материалы первой группы можно предварительно нагревать в муфеле до 300°C , второй группы — в воздушном термостате до 100°C . Необходимое время нагревания обычно составляет 40—60 мин. Из материалов третьей группы вода удаляется специальными приемами, не искажающими структуру осадка контракционными силами [4].

Для навесок образца (от 0,2 до 10 г в зависимости от величины удельной поверхности) используются адсорберы трех типов (рис. 2): *а* и *б* — для порошкообразных и гранулированных (до 2 мм) материалов соответственно с высокой и малой удельной поверхностью; *в* (разъемные со шлифом) — для материалов с крупными гранулами (до 10—12 мм).

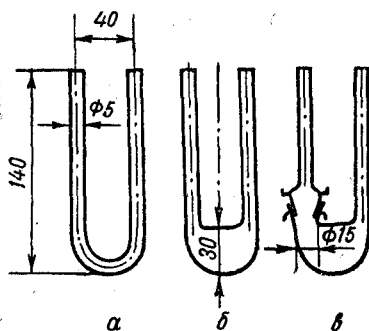


Рис. 2. Типы адсорберов для определения удельной поверхности

Методика измерений на хроматографической установке [2] включает операции адсорбции-десорбции аргона и калибровки катарометра. Целью измерений является получение на диаграммной ленте самописца оптимального по форме, площади и положению десорбционного и соизмеримого с ним калибровочного пиков [2]. Это достигается вариацией чувствительности самописца, скорости газового потока, навески образца и способом проведения процесса десорбции.

При высокой удельной поверхности (от нескольких до сотен квадратных метров на 1 г), характерной, например, для осадков гидроокисей, тонкоизмельченного графита, некоторых минералов (пирролизита, псиломелана), предлагается [1] пониженная чувствительность потенциометра (например, 125 мв для хроматографа УХ-1), скорость основного газового потока 50—60 мл/мин, небольшие навески образца (до 1 г), непрерывное прохождение газа через адсорбер с образцом во время адсорбции и десорбции. Низкая чувствительность самописца и большие адсорбированные объемы аргона исключают существенное влияние дрейфа нулевой линии, побочных тепловых, гидравлических и диффузионных процессов на характер и положение десорбционного пика. Воспроизводимость измерения поверхности составляет 4%, среднее расхождение с данными статических (вакуумных) установок 4% [1].

При малых удельных поверхностях (0,01—0,5 м²/г), характерных, например, для нефелиновых и бокситовых спеков, сульфидных минералов, нами применена специальная методика [2], при которой средняя воспроизводимость измерений и расхождение с данными вакуумных установок не превышает 5%: повышенная чувствительность потенциометра (25—5 мв), скорость потока 30—35 мл/мин, навеска 5—10 г, разделение во времени процессов адсорбции и элюирования аргона.

Калибровка катарометра позволяет рассчитать объем аргона, адсорбированный навеской образца, следующими способами: 1) проведением цикла адсорбции-десорбции с навеской эталонного образца, удельная поверхность которого известна; 2) введением в систему определенного объема газа-адсорбата (аргона) [1]; 3) введением в систему определенного объема постороннего газа, например, воздуха [5].

Третий способ калибровки [5] самый простой, но требует пересчета площади S_2 пика, полученного введением постороннего газа (воздуха), на площадь S_1 пика, полученного введением равного объема аргона

$$S_1 = k_{\pi} S_2,$$

Значение константы перехода k_n можно установить теоретически и подтвердить экспериментально, в частности, для случая замены аргона воздухом $k_n = 1,10$ [5].

Выводы

Для определения удельной поверхности твердых фаз металлургического и обогатительного производства хроматографическим методом тепловой десорбции аргона целесообразен расчет по уравнению БЭТ-Темкина. При известном значении константы C оно разрешает оперативные измерения с использованием гелий-аргоновой смеси постоянного состава.

Правильный выбор варианта методики измерения больших и малых значений удельной поверхности позволяет получать надежные результаты в широком диапазоне дисперсности твердых фаз.

Приведенная методика вспомогательных операций (приготовления и анализа газовой смеси носитель-адсорбат, подготовки образцов к измерениям и калибровки катарометра) увеличивает оперативность и упрощает процесс определения удельной поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буянова Н. Е., Карнаухов А. П. Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона. Наука, 1965.

2. Красоткин И. С., Дубровинский Р. Л. Газохроматографическое определение удельной поверхности минералов. Обогащение руд, 1970, № 4.

3. Дубровинский Р. Л., Красоткин И. С., Кузьменко А. С. Газовая смесь для определения удельной поверхности твердых тел. В сб. «Новые исследования в цветной металлургии и обогащении». Изд. ЛГИ, 1969.

4. Дубровинский Р. Л. Влияние условия получения дисперсных гидроокисей алюминия на их геометрическую и фазовую структуру. Автореф. канд. дисс. ЛГИ, 1968.

5. Дубровинский Р. Л., Красоткин И. С. О калибровке катарометра при определении удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции. Зап. ЛГИ, 1970, т. I, вып. 3.
