

Т.З. Лыгина, О.А. Михайлова
А.И. Хацринов, Т.П. Конюхова

ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ

Монография



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Т.З. ЛЫГИНА, О.А. МИХАЙЛОВА, А.И. ХАЦРИНОВ,
Т.П. КОНЮХОВА**

**ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОЙ
АКТИВАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ
СОРБЕНТОВ**

Монография

**Казань
КГТУ
2009**

УДК 541.183.1:553.625'679+622.7:54.06

ББК 35

ЛЫГИНА Т.З.

Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов: монография/

Т.З.Лыгина, О.А. Михайлова, А.И. Хацринов, Т.П. Конюхова, Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009.-120 с.

В монографии представлены рациональные технологии активации неорганических природных минеральных веществ с целью получения сорбционных и фильтрующих материалов. Дано описание физико-химических основ регулирования свойств природных сорбентов в процессе активации. Особое внимание уделено вопросам изучения составов, структуры и свойств природных сорбентов и их изменений в результате химической активации.

Предназначена для широкого круга научных сотрудников, инженеров, аспирантов, занимающихся изучением неорганических природных минеральных сорбентов и осуществлением технологических задач, связанных с улучшением качества и потребительских свойств.

Подготовлена на кафедре технологии неорганических веществ и материалов.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского государственного технологического университета.

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. *А.Н. Глебов*
зав.отд. ктн *А.М. Губайдуллина*

ISBN

@ ЛЫГИНА Т.З., МИХАЙЛОВА О.А.,
ХАЦРИНОВ А.И., КОНЮХОВА Т.П., 2009
@ Казанский государственный
технологический университет, 2009

ПРЕДИСЛОВИЕ

В условиях существующего дефицита искусственных адсорбентов и их высокой стоимости, широкое привлечение неорганических природных минеральных сорбентов в технологические процессы является важной экономической и экологической задачей.

Природные минеральные сорбенты отличаются разнообразием составов, текстурных и структурных особенностей, физико-механических показателей и обладают ярко выраженными адсорбционными и ионообменными свойствами. В связи с этим их можно отнести к объектам многоцелевого назначения.

С точки зрения экологии природные сорбенты рассматриваются не только как очень доступные и дешевые материалы, способные эффективно связывать и нейтрализовать различные загрязнители, но и как экологически чистое, не загрязняемое окружающую среду сырье.

Важным свойством рассматриваемых пород является возможность улучшения их качества путем применения различных методов активации и модифицирования. Это дает возможность создавать новые материалы с заданными физико-химическими и технологическими свойствами применительно к решению конкретных задач. Для этого необходимо знать не только особенности составов и свойств неорганических природных минеральных сорбентов в исходном состоянии, но и закономерности их изменений в результате тех или иных технологических операций. Это способствует выбору оптимальных способов переработки сырья для использования в технологических процессах.

Ведущую роль в изучении и применении природных адсорбентов принадлежит Н.В. Кельцеву, М.М. Дубинину, Д. Бреку, Ю.Н. Тарасевичу, О.М. Мдивнишвили, Н.Н. Грязеву, Н.Ф. Челищеву и др. Многие научные публикации

рассматривают природные сорбенты с точки зрения особенностей их составов и структуры, либо изучают вопросы генезиса, распространения в природе или вопросы их использования в тех или иных отраслях промышленности и связанных с ними технологиями переработки. Для цеолитсодержащих кремнистых образований число научных работ, в которых бы рассматривались вопросы направленного изменения их химических и минеральных составов и свойств вообще ограничено ввиду недавнего их открытия.

В предлагаемой монографии рассмотрена группа наиболее перспективных природных минеральных сорбентов: цеолитов, опок, цеолитсодержащего кремнистого образования. Эти сорбенты различаются по химическому и минеральному составам, структурным характеристикам слагающих их минералов и проявлению адсорбционных свойств.

Показано влияние активации на составы, поверхность, микроструктуру, текстурные характеристики и адсорбционные свойства природных минеральных сорбентов.

Рассмотрены способы получения сорбционных и фильтрующих материалов на основе цеолитов, кремнистого и цеолитсодержащего кремнистого сырья. Комплексом химических, физических и физико-химических методов научно обоснован и экспериментально доказан выбор оптимальных методов и режимов активации природных сорбентов. Приведены технологические схемы активации природных минеральных сорбентов.

ВВЕДЕНИЕ

Под природными минеральными сорбентами понимают горные породы и минералы, обладающие высокими адсорбционными и (или) ионообменными свойствами [18, 27, 28]. К ним относятся природные цеолитовые (цеолиты), кремнистые (опоки), глинистые (палыгорскитовые, бентонитовые глины) породы и др.

Наиболее известными природными минеральными сорбентами являются цеолитовые породы. В качестве альтернативного цеолитам природного сырья следует рассматривать породы, сложенные преимущественно опалом (опоки, диатомиты, трепелы) [1].

По литературным данным использование в качестве сорбентов бентонитовых, палыгорскитовых глин, глауконитов, вермикулитов встречается реже, чем цеолитовых пород и опок. Основной сферой применения природных сорбентов является охрана окружающей среды и здоровья населения. Природные сорбенты можно использовать на станциях очистки питьевой воды на крупных водозаборах в населенных пунктах, на участках водоподготовки на предприятиях пищевой промышленности, для очистки сточных вод. В то же время такие сорбенты могут решать множество технологических задач в газовой, нефтеперерабатывающей, нефтехимической и других отраслях промышленности, а также в сельском хозяйстве [1, 18, 31, 37, 38, 39, 41].

К сорбентам предъявляются требования по физико-химическим, физико-механическим и адсорбционным показателям. Главными из них являются высокие значения сорбционной емкости, удельной поверхности, пористости и адсорбционной активности. Структура и поверхность сорбентов определяет их технологические свойства, механизмы взаимодействия с веществами и создание специальных по

назначению конгломератов - очистителей. Механизмы взаимодействия определяют селективность или неселективность процессов сорбции тех или иных веществ [1].

Природные минеральные сорбенты (табл.1) характеризуются разнообразием составов и свойств, обуславливающих их широкое применение в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства [18]. По строению и характеру проявления адсорбционных свойств природные сорбенты подразделяются на кристаллические и аморфные.

В настоящее время Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC) официально принята классификация твердых пористых тел, в основу которой положен размер пор [45]. Согласно этой классификации природные сорбенты подразделяются на микропористые с размером пор $< 20\text{\AA}$, мезопористые (от $20\text{-}500\text{\AA}$) и макропористые ($>500\text{\AA}$).

Размеры микропор природных сорбентов соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул, поэтому систему микропористый адсорбент + адсорбат можно рассматривать как однофазную. Адсорбция в микропорах протекает по механизму объемного заполнения пор.

Мезопоры сорбентов обладают развитой удельной поверхностью, на которой последовательно протекает вначале мономолекулярная, а затем полимолекулярная адсорбция, завершаемая заполнением пор по механизму капиллярной конденсации. Величиной адсорбции наиболее крупной разновидности пор сорбентов – макропор – обычно пренебрегают. Макропоры являются транспортной артерией для доставки адсорбата в микро- и мезопоры сорбента.

Таблица 1

**Классификация природных сорбентов по
кристаллоструктурному состоянию и характеру адсорбции**

Группы	Подгруппы	Характер преобладающей адсорбции	Тип пористости	Вид сырья
Кристаллические	Каркасные цеолитового типа	Молекулярная адсорбция, катионный обмен	Микропористые	Цеолит
	Слоистые и ленточно-слоистые разбухающие глинистого типа	Катионный обмен, в меньшей степени молекулярная адсорбция	Микро- и мезопористые	Бентонитовые и палыгорскитовые глины
	Слоистые неразбухающие глинистого типа	Катионный обмен	Макро-и микропористые	Глаукониты, вермикулиты
Аморфные	Силикатные опалового типа	Молекулярная адсорбция	Мезо – и макропористые, реже – микропористые	Диатомиты, трепелы, опоки

Природные сорбенты имеют способность сорбировать молекулы различных веществ, которые по своим размерам не превышают диаметра пор окон сорбента. В табл. 2. приводятся

размеры (эффективный диаметр) молекул некоторых веществ [7].

Таблица 2

Эффективные диаметры некоторых молекул химических веществ

Молекула	Размер, Å	Молекула	Размер, Å
Водород	2,4	Метан	4,0
Кислород	2,8	Этан	4,0
Азот	3,0	Этилен	4,25
Аргон	3,84	Пропан	4,89
Окись углерода	2,8	Пропилен	5,00
Углекислый газ	2,8	Н-Бутан	4,89
Вода	2,8	Изобутан	6,80
Аммиак	3,8	Фреон-12	4,93

Общий характер структуры природных сорбентов определяется размерно-геометрическими факторами. Здесь выделяются регулярные пористые структуры с правильно чередующимися в объеме тела элементами в виде отдельных пор или полостей и соединяющих их каналов, а также связанных между собой ансамблей пор из конечного числа элементов. И структуры стохастического типа, в которых размеры пор или их ансамблей, взаимное расположение и связь пор случайны. Для нерегулярной стохастической структуры характерен набор всевозможных пор, отличающихся, кроме размеров, также формой, ориентацией и локализацией в пространстве, типом связности. Поры сорбентов, в свою очередь, подразделяются на

следующие модели: глобулярная, модель пор между круглыми дисками, модель пор между многогранниками, щелевидные поры, модель пор между круглыми стержнями, модель цилиндрических капилляров, модель бутылкообразных пор, которые могут быть открытыми, закрытыми, тупиковыми, сообщающимися (рис. 1) [1].

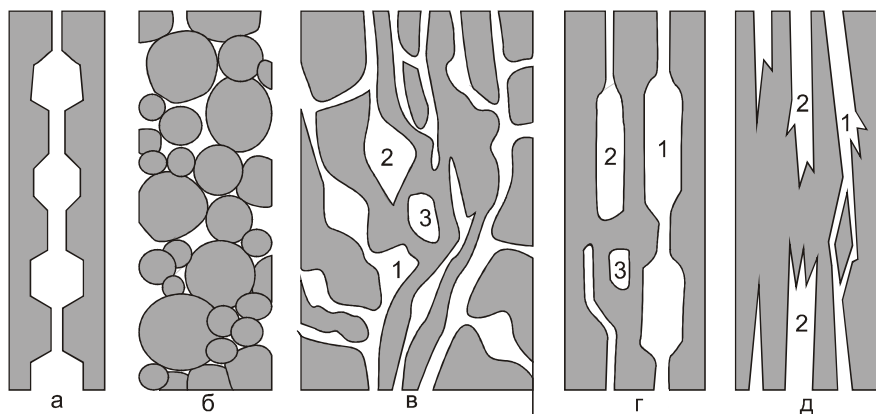


Рис. 1. Основные модели геометрического строения пор:

а – регулярная модель (цеолиты); б – глобулярная модель (силикагель); в – нерегулярная структура; г – модель бутылкообразных пор; д – щелевая структура;

1- сообщающиеся поры, 2 – тупиковые поры, 3 – закрытые поры

Особенности геометрии и пространственного расположения пор составляют основу для геометрического моделирования пористых сорбентов [30].

Как было указано выше, среди кристаллических сорбентов наибольший практический интерес представляют природные цеолиты. Они обладают высокой адсорбционной и

ионообменной способностью [26]. Природные цеолиты являются водными алюмосиликатами щелочных и щелочноземельных металлов с обобщенной эмпирической формулой: $M_{x/n}[(AlO_2)^+ (SiO_2)_y] \cdot zH_2O$, где М – катион (катионы) с валентностью n, z – число обычно находится в пределах от 1 до 5 [7, 26]. В природе в качестве катионов в состав цеолитов входят натрий, калий, кальций, реже магний, барий, стронций. В отличие от других алюмосиликатов сходного химического состава природные цеолиты во-первых, обладают специфической микропористой кристаллической решеткой и, во-вторых, характеризуются особыми свойствами цеолитной воды, которая может быть легко удалена и вновь присоединена без разрушения минерала. Кристаллическая решетка цеолитов построена из колец, образованных кремнекислородными тетраэдрами, при этом в некоторых из них кремний замещен алюминием. В результате такого строения во внутрикристаллическом пространстве цеолитов образуется система соединенных между собой и с окружающей средой микрополостей, в которых располагаются обменные катионы и молекулы воды. Способ сочленения тетраэдров определяет форму и размеры «окон» полостей и каналов и тем самым предопределяет основные адсорбционные свойства цеолитов. Важную роль играет не только геометрическое расположение позиций, но и то, чем конкретно эти позиции заняты, т.е. химический состав цеолитов. Пористая открытая микроструктура цеолитов обеспечивает уникальные полезные свойства [7, 19, 20, 31, 33, 40, 42, 43]. Основными из них являются адсорбционные и ионообменные. Обезвоженные путем нагревания цеолиты приобретают способность адсорбировать молекулы различных веществ из газовой и жидкой фазы (адсорбционные свойства). При этом адсорбируются в основном только те молекулы, которые по своим размерам не превышают эффективного диаметра каналов, соединяющих внутрикристаллические полости (молекулярно-

ситовые свойства). Величина адсорбции на цеолитах, особенно полярных веществ, в значительной мере определяется дипольным взаимодействием молекул адсорбируемого вещества с катионами, и поэтому, кроме величины ионного радиуса катиона, большое значение для адсорбции имеют заряд и природа катиона, его поляризуемость и положение в ионном каркасе [7, 13, 20].

Адсорбционные свойства природных цеолитов в общем случае определяются наличием в них двух типов пор, представленных микро- и мезопорами (вторичная пористость). Микропористость определяется минеральным видом цеолитовой фазы, точнее, структурой и геометрией кристаллической решетки генерального вида цеолита. Мезопористость (вторичная пористость) в основном зависит от структурно-текстурных характеристик цеолитов, а также от количества и характера присутствующих нецеолитовых примесей. Эти примеси в той или иной мере могут экранировать поверхность цеолитовых микрокристаллов, препятствовать проявлению адсорбционной способности и снижать адсорбционную емкость.

Ионообменные свойства цеолитов определяются минеральным видом и содержанием цеолита, а также видами и соотношением обменных катионов в нем.

Адсорбционные и другие полезные свойства цеолитов были изучены еще в 40-х годах XX столетия на синтетических аналогах природных цеолитов, производство которых для использования в промышленности было налажено во всех развитых странах мира [7]. В настоящее время известно более шестидесяти минеральных видов и разновидностей природных цеолитов. Из них только несколько удовлетворяют требованиям для использования в практических целях, а именно: образуют крупные, почти мономинеральные концентрации в природе и одновременно наряду с полезными свойствами имеют высокие показатели терма- и кислотоустойчивости. Адсорбционные и молекулярно-ситовые свойства цеолитов используются в

технологических процессах извлечения вредных или полезных компонентов из газовой фазы, для разделения, очистки и осушки газов, воздуха и т.д. В водной среде цеолиты легко и избирательно обмениваются своими катионами на другие, находящиеся в растворе (ионообменные свойства).

Для извлечения вредных или полезных компонентов из сточных и природных вод, для подготовки питьевых вод, очистки и т.д. используются многочисленные технологические процессы, основанные на ионообменных свойствах.

Наряду с адсорбционными свойствами цеолиты обладают высокой каталитической активностью в некоторых процессах нефтепереработки и органического синтеза.

В группе аморфных сорбентов предпочтение отдано опокам, обладающим высокими адсорбционными свойствами. Основным механизмом в них является молекулярный обмен, обусловленный поверхностно-гидроксильными активными центрами опок [8, 15-17, 29, 32,].

Опоки – легкие тонкопористые породы, состоящие в основном из мельчайших (менее 0,005 мм) частиц кремнезема (диоксида кремния). Содержание активной кремнекислоты в них колеблется от 40 до 80%. Активная кремнекислота представлена опалом, раскристаллизованным до опал-кристобалита, неупорядочным кристобалитом с кристобалит-тридимитовой структурой и α -кристобалитом [16]. Структура и свойства различных форм кремнезема показана в табл. 3 [24].

Таблица 3

Структура и свойства различных форм кремнезема

Модификация	Сингония	Число формульных единиц в ячейке	Температура плавления или трансформационного перехода, °C	Плотность, г/см ³
α- Кварц	Тригональная	3	α кварц ↔ β кварц – 575 °C (ΔH° 0,41 кДж/моль)	2,65
β- Кварц	Гексагональная	3	β – кварц ↔ β – тридимит – 867°C. (0,50 кДж/моль); 1550 °C расплав	2,53
α- Тридимит	Ромбическая	64	α – тридимит ↔ β – тридимит - 115°C (0,27 кДж/моль);	2,30
β- Тридимит	Гексагональная	4	β – тридимит ↔ β – кристобалит – 1470°C. (90,12 кДж/моль);	2,25
α- Кристобалит	Тетрагональная	4	α – кристобалит ↔ β – кристобалит – 270°C-	2,33
β- Кристобалит	Кубическая	8	1705°C (Δ H° _{пл} – 9,6 кДж/моль)	2,23
Аморфный SiO ₂	-	-	1610 °C	2,21

Поскольку кремнистые породы имеют в своем составе практически все перечисленные фазы, то в различной обстановке (температура, давление и др.) проявляется вклад той или иной фазы. Установлено также, что полиморфные превращения кварца, тридимита, кристобалита сопровождаются изменением объема. Кристаллические формы диоксида кремния построены из тетраэдров SiO_4 , α - и β - формы, различающихся небольшим смещением и поворотом тетраэдров. Кроме кристаллических форм, для диоксида кремния характерны и другие формы существования, например скрытокристаллические. Известны аморфные анизотропные и изотропные (опал) образования, тонкодисперсный природный кремнезем.

Минеральный состав основных компонентов опок неоднороден. Опоки обычно содержат 75-85%, иногда до 95% диоксида кремния (кремнезема). Активный кремнезем, растворимый в 5% КОН, содержится в них от 40 до 80%, глинистый минерал - от 10 до 40%, в качестве примесей присутствует обломочный материал (кварц, полевые шпаты).

Основным показателем качества опок является процентное соотношение основных минеральных составляющих и особенности структуры. В отличие от микропористых (эффективный диаметр пор 3-6Å), со свойствами молекулярных сит цеолитов, обладающих жесткой кристаллической решеткой каркасного типа, опоки относятся к мезо- и макропористым сорбентам (эффективный диаметр пор 20-110 Å) [18].

Согласно, разработанной классификации [14] опоки подразделяются на следующие группы:

1. Относительно крупнопористые с эффективным диаметром пор от 80 до 110Å и удельной поверхностью от 90 до 130 м²/г.
2. Относительно мелкопористые с диаметром пор менее 80Å и удельной поверхностью 100 м²/г и более.

3. Мелкопористые с эффективным диаметром пор менее 60\AA и удельной поверхностью меньше $90\text{--}60\text{ м}^2/\text{г}$.

По характеру кристаллической структуры и проявлению адсорбционных свойств опоки относятся к сорбентам с аморфной гелевоподобной пористой структурой, для них характерен молекулярно-обменный тип адсорбции.

Катионообменная способность и активность опок, представленных в основном аморфным кремнеземом, связана с реакционной способностью силанольных групп $\equiv\text{Si-OH}$, их количеством на поверхности, что зависит от степени гидратированности кремнезема [15, 16, 18]. Благодаря своим специфическим свойствам (высокому содержанию кремнекислоты, пористости, высокой удельной поверхности и др.) опоки находят широкое применение в качестве адсорбентов. Наилучшими адсорбционными свойствами характеризуются опоки с высоким содержанием опалового кремнезема, обладающие большим объемом микро-, мезо- и макропор и высокой удельной поверхностью.

В настоящее время находит применение новый вид нетрадиционного сырья - цеолитсодержащие кремнистые образования, содержащие в своем составе как цеолитовые, так и кремнистые (ОКТ) фазы. [41]. По своим характеристикам – текстурным, физико-химическим и физико-механическим - во многих случаях они соответствуют цеолитам, а благодаря присутствию кремнистой составляющей (аморфного кремнезема) эти природные образования обладают универсальным набором потребительских свойств.

Среди промышленных природных адсорбентов также выделяются глинистые породы, в состав которых обычно входят минералы с регулярной структурой. Природные глинистые сорбенты являются полиминеральными высокодисперсными системами со сложным химическим составом, колеблющимся в широких пределах. Состав отбеливающих глин $40\text{--}72\%\text{ SiO}_2$,

5 - 33% Al_2O_3 , 1,2 -15% Fe_2O_3 , до 7% CaO , до 8% MgO , 4 – 15% оксидов щелочных и других металлов, а также вода. В обиходе под термином «глина» понимают землистый материал с размером частиц не выше 1 мкм, который в своем составе имеет большое количество глинистых минералов. В зависимости от преобладающего минерала конкретную глинистую породу относят к тому или иному типу. Так, монтмориллонит является основным минералом бентонитовых глин и отбеливающих земель (гумбрина, асканита и т.д.).

Глинистые минералы согласно классификации Овчаренко и Тарасевича можно разделить на следующие группы:

1. *Слоистые минералы с расширяющейся решеткой.* Основными представителями этой группы являются монтмориллонит и вермикулит. Они относятся к мелкопористым сорбентам. Их структура по аналогии с цеолитами имеет первичную и вторичную пористость. Первичная пористость обусловлена кристаллическим строением минералов, вторичные поры образованы зазорами между контактирующими частицами. При адсорбции полярных веществ решетка первичных пор расширяется, и в межпакетное пространство внедряется один или несколько слоев молекул адсорбата. Удельная поверхность первичных пор достигает 420 - 470 $\text{м}^2/\text{г}$. Азот и углеводороды этими порами практически не сорбируются. Преимущественный радиус вторичных пор составляет 50 – 100Å, их удельная поверхность не превышает 60 $\text{м}^2/\text{г}$.

2. *Слоисто–ленточные минералы.* Типичными представителями их являются палыгорскит и сепиолит. Первичные поры представлены цеолитными каналами 3,7 x 4Å и 5,6 x 11,0Å соответственно. В эти каналы проникают молекулы воды, метанола, аммиака, но не углеводородов. Поверхность вторичных пор этих минералов достаточно хорошо развита, в связи, с чем адсорбенты активно поглощают высокомолекулярные вещества, в частности углеводороды.

3. *Слоистые минералы с жесткой решеткой.* Основными представителями их являются тальк, пиррофиллит, гидрослюда, каолинит. Пористость этих минералов обусловлена зазорами между контактирующими частицами, микропоры отсутствуют, удельная поверхность не превышает $150 \text{ м}^2/\text{г}$.

В том случае, если природные сорбенты имеют высокие качественные характеристики, их после измельчения и отсева на фракции той или иной крупности без обогащения или какой-либо переработки можно использовать как готовый продукт по направлениям использования. Природные сорбенты среднего или низкого качества для некоторых адсорбционных и катионообменных технологий имеют более сложную систему подготовки к использованию, включая различные методы активации и модифицирования, улучшающие их потребительские свойства.

Адсорбционные и другие свойства природных сорбентов и их оптимальные условия активации определяются на основе комплекса физико-химических и адсорбционно-структурных свойств. Конечным этапом лабораторных испытаний является установление пригодности сорбентов для конкретного технологического процесса.

1. ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ АКТИВАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ

Активация и модифицирование неорганических природных сорбентов проводится с целью направленного изменения их свойств. Существует ряд эффективных методов химического и физического модифицирования поверхности и регулирования пористости сорбентов [2, 4, 5, 6, 11, 12, 23, 25, 47-49].

Физические способы активации сорбентов сводятся к обработке образцов в мельницах, воздействию вакуума (вакуумная сушка), высокого давления и температуры (гидротермальная обработка), ультразвуковых колебаний, радиации и тока высокой частоты [4, 12].

Химические способы активации сорбентов заключаются в воздействии на образцы химических реагентов [5, 9-11, 48, 49]. В зависимости от химического реагента различают кислотную, щелочную, солевую и комбинированную активацию. В качестве реагентов используются:

- 1) Минеральные кислоты – серная, соляная, фосфорная.
- 2) Органические кислоты – щавелевая, уксусная.
- 3) Щелочи – едкий натр, едкий калий, углекислый натрий, гидрат окиси кальция и др.
- 4) Легко растворимые в воде соли. В этом случае, как правило, происходит обменная реакция между катионами растворимой в воде соли и катионами, входящими в состав поглощающего комплекса природного сорбента, в результате чего образуются монокатионзамещенные формы сорбента.
- 5) Трудно растворимые в воде соли, например углекислый кальций. В данном случае после обработки образец прокаливают при заданной температуре.
- 6) Органические вещества - амины, амиды. При этом получают специфические формы органофильных сорбентов.
- 7) Водорастворимые полимерные вещества.

Известные эффективные методы химического и физического модифицирования поверхности природных минеральных сорбентов проводят с целью регулирования их адсорбционной и катионообменной способности. Однако многие из этих методов зачастую приводят к получению противоречивых и несопоставимых результатов. Поэтому в данной работе были не только экспериментально апробированы уже имеющиеся методы модифицирования и активации наиболее перспективных неорганических природных

минеральных сорбентов (цеолита, опок, цеолитсодержащего кремнистого образования), но и предложены новые технологические приемы, позволяющие существенно улучшить сорбционные характеристики природных сорбентов.

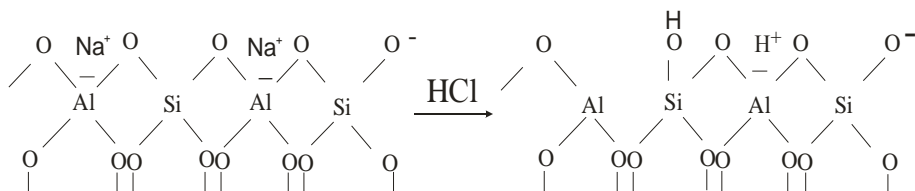
1.1. Кислотные методы активации

Природа кремнистых и алюмосиликатных сорбентов предопределяет их широкое использование в тех процессах, которые протекают по кислотно-основному механизму. Поэтому использование в этих процессах природных сорбентов, которые содержат в обменном комплексе только щелочные или щелочноземельные катионы, требует перевода их в водородную форму путем химического модифицирования. Водородная форма цеолитов и опок, как известно, может быть получена двумя путями – путем замещения щелочных и щелочноземельных катионов ионами аммония и последующего прокаливании аммонийных форм при 400⁰С или путем кислотной обработки сорбентов.

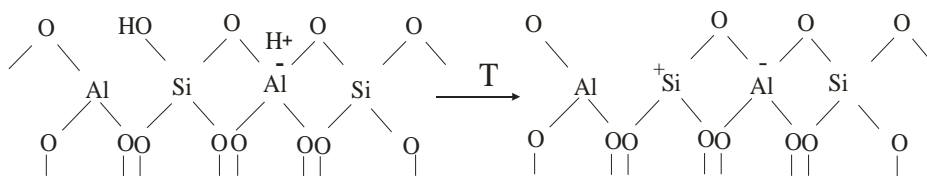
Обработка природных сорбентов минеральными кислотами – один из важнейших способов получения высококачественных активированных адсорбентов, применяемых в различных отраслях народного хозяйства. Решение этого вопроса в случае природных сорбентов, несомненно, представляет научный и практический интерес не только для выяснения механизма их взаимодействия с кислотами, но и для разработки теоретических основ направленного изменения комплекса их полезных свойств.

Природа поверхностных кислотных центров цеолитов и опок до сих пор остается предметом дискуссий и исследований [23]. Согласно существующим представлениям [5, 6, 9], при декатионировании цеолитов, которое начинается с получения водородной формы цеолита, происходит разрыв связи Si–O–Al в

смежных тетраэдрах, в результате чего образуются группы OH, связанные с атомом кремния, и трехкоординированные атомы алюминия, а также брэнстедовский центр:

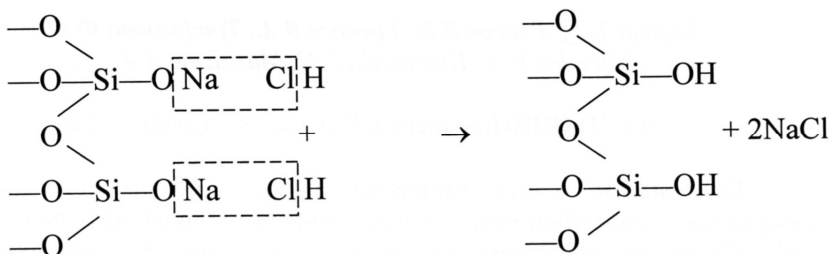


В результате последующей термической обработки водородной формы происходит декатионирование поверхности с образованием новых активных центров. В этом случае наряду с трехкоординированными атомами $\text{AlO}_{3/2}$, представляющими собой льюисовский центр, образуются также электроноакцепторный центр $\text{Si}^+\text{O}_{3/2}$ и стабилизирующий центр $\text{AlO}^-_{4/2}$ [23].



Основным компонентом кремнистых соединений (опок), участвующим в катионном обмене, является ОКТ-фаза. Она представляет собой сочетание минералов группы квазикристаллического кремнезема, которые в структурном отношении можно рассматривать как беспорядочно чередующиеся α - кристобалитовые и α - тридимитовые блоки, сложенные SiO_4 -тетраэдрами. На поверхности ультрамикрочастиц ОКТ-фазы находятся силанольные группы в виде частично катионной и протонированной формы.

Следовательно, механизм кислотной активации опок можно представить в следующем виде:

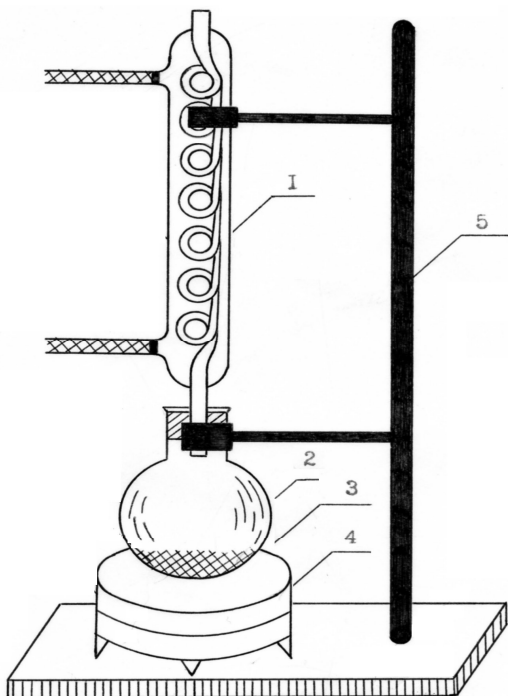


С учетом вышеописанных механизмов проведена кислотная активации природных минеральных сорбентов двумя способами: в режиме кипения и методом пропитки.

1.1.1. Активация в режиме кипения

Кислотная активация в режиме кипения проведена по следующей методике. В термостойкую круглодонную колбу с обратным холодильником загружают исходный природный сорбент и раствор кислоты (рис. 2). При этом соотношение природный сорбент: раствор кислоты варьируют от 1:1 до 1:10.

Для выбора наиболее оптимального реагента апробированы соляная и серная кислоты. Время активации задается от 1 до 5 ч. Кипение (при 95 -100°C) обеспечивает хорошее перемешивание всех компонентов смеси. Сразу же после активации раствором кислоты сорбент промывается водой до нейтральной реакции промывных вод. Далее сорбент сушится сначала на водяной бане до воздушно-сухого состояния, а затем в сушильном шкафу при температуре 100-110°C в течение 2 ч.



*Рис. 2. Установка активации
природных минеральных сорбентов:
1 – стеклянный обратный
холодильник; 2 - круглодонная
термостойкая колба; 3 – сорбент;
4 – электрическая плитка;
5 – штатив*

Основную информацию о процессах, происходящих в природных сорбентах при кислотной активации, дают химический анализ, главным образом отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, вид

Таблица 4

Химический состав цеолита, исходного и активированного кислотой в режиме кипения

Условия активации	Влага при 105°	Содержание в % к весу сухого образца													Моль. соотн. SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Обратный модуль Al ₂ O ₃ /SiO ₂ ·10 ³	Обменная емкость ОЕ, мг-экв.
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	MnO	п.п.п.	Сумма			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Цеолит исх	3,08	70,41	12,64	0,13	1,07	0,43	2,16	0,73	1,32	3,04	<0,05	0,02	7,82	99,77	9,45	105	66,35
HCl 5%	3,76	72,57	10,88	0,14	1,55	0,39	2,08	0,79	0,55	3,18	0	0,01	7,87	100,01	11,32	88	39,20
HCl 7%, 1ч.	6,15	78,52	8,18	0,11	1,50	0,56	1,41	1,01	0,35	2,37	0,02	0,34	6,37	100,74	16,29	61	36,18
- « - 2 часа	4,10	80,74	8,25	0,17	0,28	0,15	0,99	0,15	0,26	1,46	0,10	следы	7,32	99,87	16,61	60	32,35
- « - 3 часа	4,32	80,71	8,37	0,07	0,17	0,19	0,85	0,28	0,26	1,49	0,13	следы	6,92	99,44	16,36	61	26,14
- « - 2ч без отмывки	4,40	78,33	9,47	0,18	0,43	0,21	1,13	0,89	0,31	1,71	0,06	0,03	6,96	99,71	14,04	71	29,20
HCl 10% 1ч.	2,95	79,60	9,29	0,17	0,44	0,16	0,77	0,45	0,28	1,43	0,08	следы	6,74	99,41	14,54	69	28,13
- « - 2 часа	2,52	81,63	8,78	0,17	0,22	0,17	0,90	0,20	0,28	1,38	0,09	следы	6,27	100,09	15,78	64	30,16

Окончание табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
- «- 3 часа	2,06	82,85	7,41	0,15	0,03	0,15	0,80	0,25	0,27	1,36	0,06	следы	6,67	100,00	18,97	53	29,11
HCl 7% Т:Ж=1:1	-	69,81	11,25	0,20	1,13	0,34	1,61	0,87	0,41	2,56	0,14	-	11,42	99,74	10,53	95	33,87
Т:Ж=1:2	4,10	80,74	8,25	0,17	0,28	0,15	0,99	0,15	0,26	1,46	0,10	следы	7,32	99,87	16,61	60	32,35
Т:Ж=1:3	-	70,28	10,79	0,18	0,94	0,27	1,34	0,81	0,43	2,53	0,05	-	12,14	99,76	11,50	87	25,16
Т:Ж=1:6	-	70,40	11,00	0,18	0,71	0,30	1,25	0,82	0,42	2,65	0,07	-	11,94	99,74	10,86	92	20,18
HCl 7% после однокр активац.		71,66	10,73	0,19	0,85	0,25	1,98	0,68	0,36	2,36	0,1	0,01	10,52	99,69	11,33	-	-
HCl после двух крат активации		69,01	12,01	0,19	1,13	0,32	2,66	0,98	0,47	2,56	0,1	0,01	10,20	99,64	9,75	102	28,14
HCl после трех крат активации		68,38	12,47	0,18	1,26	0,29	2,63	0,97	0,3 6	2,4 4	0,1	0,01	10,64	99,73	9,31	107	22,15
H ₂ SO ₄	5%	72,70	10,76	0,15	1,22	2,82	0,87	0,38	2,74	-	0,03	8,64	100,31	11,47	87	43,18	-
	10%	72,96	10,66	0,14	1,01	2,73	0,76	0,38	2,56	-	0,03	9,06	100,29	11,61	86	40,13	-
	13%	73,14	10,05	0,13	1,06	2,57	0,66	0,35	2,30	-	0,01	9,62	99,89	12,35	81	36,17	-
	17%	73,92	9,39	0,15	0,82	2,48	0,60	0,53	2,20	-	0,03	9,82	99,94	13,36	75	36,3	-
	20%	73,28	10,15	0,14	0,82	2,67	0,65	0,42	2,50	-	0,07	9,10	99,80	12,25	82	32,35	-

и количественное отношение обменных катионов, содержание воды. Так, например, в табл. 4 показано изменение этого показателя для алюмосиликатного природного сорбента (цеолита). Из этой табл. видно, что кислотная активация характеризуется переходом катионов металлов в раствор. С увеличением концентрации кислоты содержание оксида натрия (Na_2O) снижается почти в пять раз, а оксида кальция (CaO) (для природного цеолита) - более чем в два раза после активации 10% раствором соляной кислоты. При этом содержание диоксида кремния возрастает до 81%, причем наиболее заметное увеличение достигнуто при активации 7% раствором HCl . При этой же концентрации наблюдается и резкое повышение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (от 9,45 до 16,6).

С увеличением мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катионообменная способность активированного кислотой цеолита по сравнению с исходным цеолитом понижается, это связано с уменьшением общего количества катионных обменных центров и заменой части катионов обменного комплекса на водородные ионы. С ростом концентрации соляной кислоты продолжает уменьшаться содержание оксидов одно- и двухвалентных металлов. Потери при прокаливании практически не зависят от концентрации активатора. Увеличение времени воздействия растворов кислоты от 1 до 3 ч приводит к незначительным изменениям в химическом составе.

Из приведенных данных следует, что область выбора концентраций соляной кислоты зависит в основном от отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и соответствует жесткой структуре цеолита. Эти изменения в структуре цеолита подтверждаются рентгенографическими исследованиями продуктов кислотной обработки (табл. 5). Интегральные рефлексы показывают, что цеолит состоит из клиноптилолита с примесью кварца, слюды и полевого шпата. В процессе кислотной активации цеолита растворами соляной кислоты наблюдается частичное разрушение кристаллической структуры клиноптилолита, что

способствует падению интенсивностей дифракционных пиков на рентгенограммах активированного кислотой цеолита. Было проведено сопоставление интенсивностей четырех наиболее сильных рефлексов: 020 ($d \sim 9 \text{ \AA}$); 200 ($d \sim 7,9 \text{ \AA}$); 400, 300+421 ($d \sim 3,98 \text{ \AA}$) и 151,350 ($d \sim 2,9 \text{ \AA}$). В табл. 5 приведены значения интегральных интенсивностей указанных рефлексов клиноптилолита, интенсивности пиков исходного образца взяты за 100%.

Таблица 5

Зависимость интегральных интенсивностей (% отн.) рефлексов природного цеолита от кислотной активации

Интегральные интенсивности рефлексов	Режим обработки		
	Исходный	7% HCl	10% HCl
J_{020}	100	85	75
$J_{400, 300+421}$	100	61	61
$J_{151, 350} J_{020}$	100	53	45
Среднее	100	66	60

Приведенные данные показывают, что содержание кристаллической фазы убывает по мере роста концентрации соляной кислоты (повышение значения J_{020} связаны с ориентировкой частиц в препарате). Одновременно наблюдается повышение фона на рентгенограммах образцов активированных кислотой проб, что свидетельствует о появлении рентгеноаморфной фазы. При этом разница между образцами, активированными 7 и 10% растворами HCl, не очень существенна. Значения остаточной кристаллической фазы для цеолита составляют 66% (табл. 5). Как уже было отмечено, при

выборе оптимальных режимов кислотной активации цеолита важную роль играет его кислотоустойчивость. Кислотоустойчивость цеолита определялась по разработанной нами методике, заключающейся в том, что цеолит активируют растворами от 2 до 15% соляной кислоты в течение четырех часов при температуре 90⁰С и соотношении фаз Т:Ж 1:15. Контроль осуществляется методом РКФА и химического анализа.

На рис. 3 показано влияние концентрации соляной кислоты и времени активации на содержание клиноптилолита в цеолите по данным РКФА. Для удобства сравнения данных химического и рентгеновского анализов был рассчитан обратный модуль, т.е. величина Al_2O_3/SiO_2 (см. табл. 4).

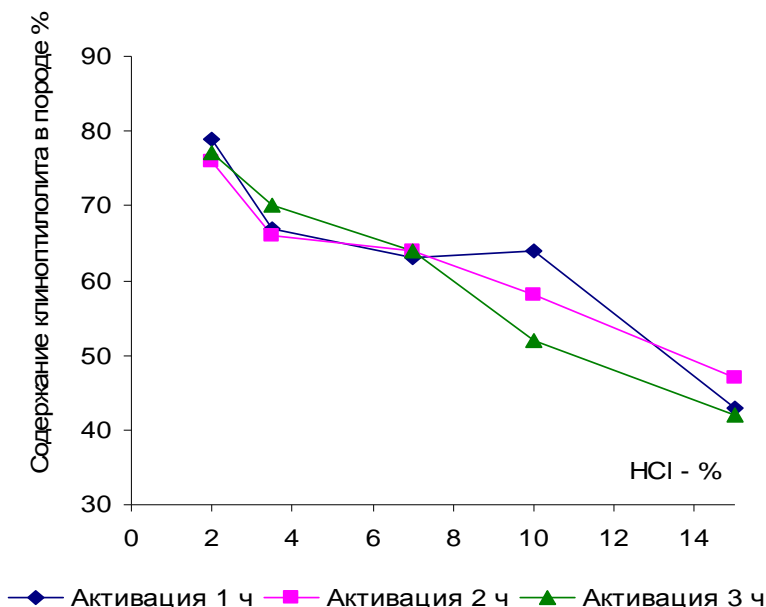


Рис.3. Кислотоустойчивость цеолита по данным РКФА

Обратный модуль сопоставлялся с изменением содержания клиноптилолита в цеолите, активированном кислотой. При этом наблюдается хорошая корреляция между указанными величинами (рис. 4). На кривой намечается перелом в средней части, т.е. при концентрации соляной кислоты менее 7% процессы идут ускоренно, а при повышении концентрации несколько замедляются.

Таким образом, результаты рентгенофазового анализа показывают, что кислотная активация не только обеспечивает получение водородной формы, но и затрагивает также структуру цеолита, вызывая в той или иной степени деалюминирование кристаллической решетки. Причем воздействие соляной кислоты на структуру цеолита зависит от ее концентрации и времени активации. Для сравнения в табл. 4 приведен химический состав активированного 7% раствором соляной кислоты, но не промытого водой цеолита. Полученные результаты не обеспечивают достигнутых высоких показателей, как у промытого до нейтральной реакции промывных вод цеолита, поэтому в дальнейшем не анализируются.

Кроме того, была показана возможность повторного, многократного использования растворов соляной кислоты для активации цеолита. Результаты экспериментов показали, что многократное применение растворов соляной кислоты возможно при соответствующей подпитке свежим раствором кислоты до требуемой концентрации с целью полного декатионирования K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} из цеолита (табл. 4). Использование растворов соляной кислоты в соотношении Т:Ж менее 1:2 нецелесообразно, так как происходит неполная разработка поверхности цеолита, а также неполное декатионирование.

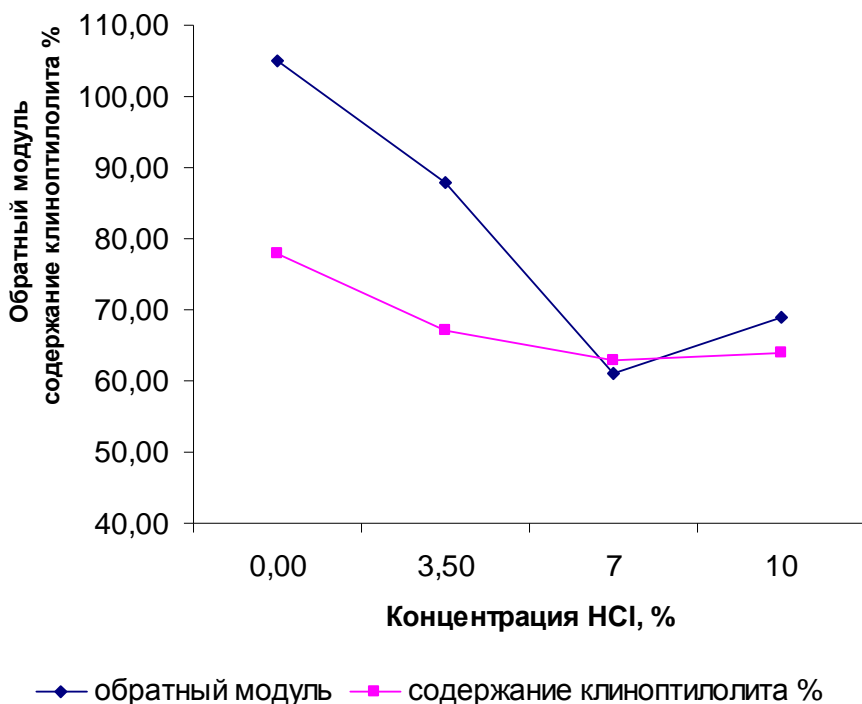


Рис. 4. Влияние концентрации кислоты на изменение содержания клиноптилолита и величину обратного модуля Al_2O_3/SiO_2

Для сравнения алюмосиликатный природный сорбент (цеолит) был активирован 5, 10, 13, 17 и 20% растворами серной кислоты в течение 2 ч (табл. 4). Приведенные результаты анализов показывают, что активация природного цеолита растворами серной кислоты оказалась малоэффективной: содержание кремнезема повысилось незначительно, а определяющие оксиды Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO, MgO и K_2O остались практически на прежнем уровне, лишь содержание Na_2O в активированном кислотой цеолите снизилось почти в 2,5 раза.

Следует отметить, что и интенсивность аморфизации структуры при воздействии на цеолит растворов серной кислоты заметно ниже, чем при применении растворов соляной кислоты. Увеличение концентрации растворов серной кислоты и времени активации цеолита приводит лишь к повышению содержания аморфной фазы.

Таким образом, при сопоставлении эффективности воздействия на цеолит растворов соляной и серной кислот следует отметить, что преимущество на стороне соляной кислоты. В результате проведенного эксперимента выбраны оптимальные условия для активации цеолита: реагент - соляная кислота, концентрация кислоты - 7%, время активации - 2 ч, соотношение фаз Т:Ж - 1:2.

1.1.2. Активация методом пропитки

Активация методом пропитки заключается в следующем. В термостойкую колбу загружают природный сорбент и раствор кислоты в соотношениях Т:Ж от 1:1 до 1:10. Полученную смесь настаивают при комнатной температуре (20-22⁰С) заданное время от (24 до 120 ч) при периодическом перемешивании сорбента. Затем сорбент промывают проточной водой до нейтральной реакции промывных вод и сушат в сушильном шкафу при температуре 100-110⁰С до воздушно-сухого состояния. В табл. 6 представлен химический состав цеолита, активированного кислотой методом пропитки. По этим данным определены оптимальные условия активации: концентрация соляной кислоты 7%, время активации - 96 ч. Для этих условий активации проведен подбор оптимального соотношения фаз Т:Ж..

Таблица 6

Химический состав цеолита, активированного кислотой методом пропитки

Условия активации	Соотношение Т:Ж	Влага при 105°	Содержание в % к весу сухого образца												Мольное соотношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃	ОЕ, мг-экв.
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	ппп	Сумма		
7% 48 ч.	1:2	4,21	74,44	10,71	0,17	1,15	0,10	1,73	0,74	0,30	2,30	0,09	8,24	99,97	11,80	38,96
72 ч.	1:2	4,71	74,85	10,68	0,17	0,94	0,22	1,47	0,72	0,31	2,24	0,02	7,69	99,31	11,89	33,16
96 ч.	1:2	4,77	77,08	10,07	0,17	0,55	0,20	1,21	0,59	0,30	1,87	0,01	7,74	99,79	12,99	39,74
10% 24 ч.	1:2	5,31	73,08	11,08	0,17	0,95	0,21	1,99	0,78	0,35	2,33	0,04	8,50	99,48	11,19	30,72
48 ч.	1:2	5,31	74,09	10,80	0,17	1,02	0,23	1,74	0,75	0,30	2,25	0,02	8,08	99,45	11,64	29,05
72 ч.	1:2	5,28	74,31	10,75	0,18	0,89	0,21	1,52	0,74	0,25	2,19	0,04	8,28	99,36	11,73	24,53
7% 96 ч.	1:2	4,77	77,08	10,07	0,17	0,55	0,20	1,21	0,59	0,30	1,87	0,01	7,74	99,79	12,99	39,74
	1:3	4,42	73,08	10,80	0,18	1,04	0,15	1,99	0,76	0,28	2,80	0,02	8,00	99,10	11,48	33,46
	1:6	5,41	75,13	10,53	0,17	0,95	0,17	1,52	0,70	0,25	2,20	0,05	7,74	99,41	12,11	30,12
	1:7	5,41	75,19	10,67	0,17	1,00	0,17	1,44	0,71	0,24	2,21	0,05	7,35	99,20	11,96	29,20
	1:8	4,79	74,95	10,00	0,18	1,38	0,11	1,87	0,75	0,28	2,22	0,05	7,65	99,44	12,72	32,14
	1:9	4,92	75,62	10,00	0,18	1,06	0,14	1,73	0,61	0,27	2,18	0,03	7,65	99,47	12,83	31,71

Полученные результаты показывают, что оптимальным соотношениям фаз Т:Ж следует считать 1:2, при этом содержание SiO_2 в цеолите повысилось до 77,08%, мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - до 12,99%, а содержание Al_2O_3 снизилось до 10,07%. Уменьшение и повышение времени активации и концентрации растворов соляной кислоты до 10% не приводит к дальнейшему улучшению химического состава цеолита, активированного методом пропитки.

Рентгенографическое изучение влияния кислотной активации методом пропитки на фазовый состав цеолита показало, что у цеолита, активированного 7% HCl , все дифракционные кривые практически одинаковые, т.е. говорить не приходится о каких-либо структурных изменениях (рис. 5).

На основании полученных данных проведен сравнительный анализ кислотных методов активации. В табл. 7 представлены изменения, происшедшие в химическом составе цеолитов активированных кислотой, полученных методом пропитки и обмена, по сравнению с природным (исходным) цеолитом. При сравнении химических составов алюмосиликатных (цеолитовых) природных сорбентов, активированных кислотой, полученных в режиме кипения (обмена) и методом пропитки, отмечается, что снижение содержания оксидов Al , Ca , Na и K приводит к уменьшению катионообменной способности. В то же время кислотная активация способствует повышению кремнезема в цеолите и мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

По активности воздействия на цеолит наиболее эффективным оказался способ активации растворами кислот в режиме кипения, оптимальными условиями активации выбраны 7% HCl , время активации 2 ч.

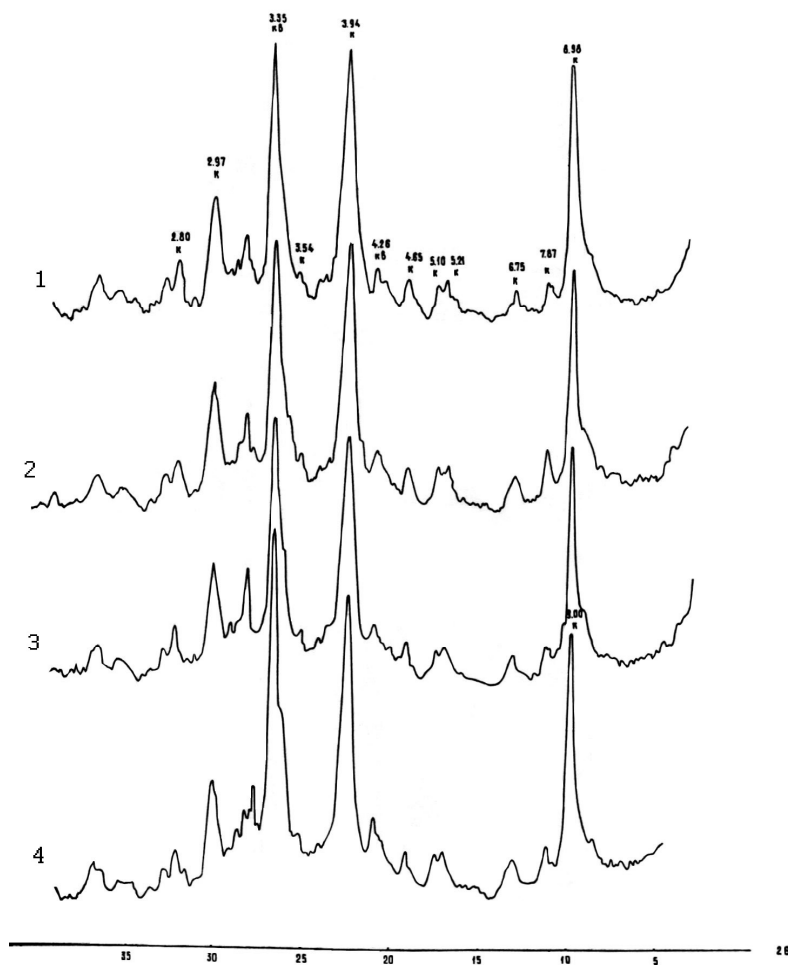


Рис. 5. Дифрактограммы цеолита, активированного 7% соляной кислотой (методом пропитки). Время обработки (ч): 1 – 24; 2 – 48; 3 – 72; 4 – 96

Таблица 7

Химические составы цеолита

Алюмо- силикат- ный сорбент (цеолит)	Содержание, %					Мольное соотно- шение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	ОЕ емко- сть, мг-экв
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O		
Природный	70,41	12,64	2,16	1,32	3,04	9,45	66,5
Активиро- ванный по методу кипения	80,74	8,25	0,99	0,29	1,46	16,61	26,14
Активиро- ванный по методу пропитки	77,08	10,07	1,21	0,30	1,87	12,99	39,74

Аналогичные опыты были проведены для опоки 1 и ЦКО. В табл. 8 приведен химический состав опоки и ЦКО, активированных растворами соляной кислоты в режиме кипения. Выбор оптимальных условий активации опоки осуществлен при концентрациях соляной кислоты от 10 до 20%, времени активации 2 ч. По результатам экспериментов видно, что химический состав и мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ опоки, активированной 10% HCl , изменяется незначительно по сравнению с исходной опокой (табл. 8).

Активация опок 20% раствором HCl приводит к значительному увеличению содержания SiO_2 (от 82,91 до 91,53%), уменьшению почти в 2 раза Al_2O_3 и к увеличению в 2 раза показателя мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ по сравнению с исходной опокой. При активации 20% раствором соляной кислоты ионы железа вымываются из структуры опоки легче,

Таблица 8

Химический состав опоки и ЦКО, активированных кислотой

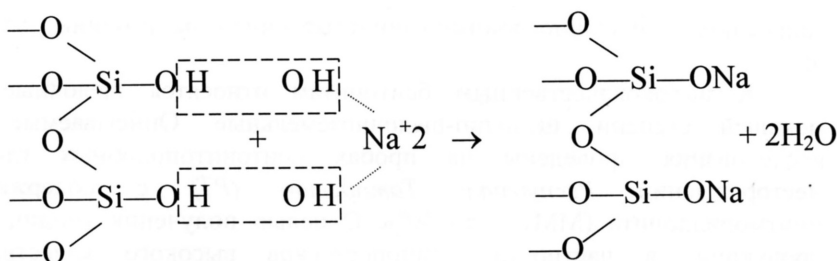
Адсор- бент	Концент- рация HCl, %	Содержание в % к весу сухого образца														Мол. соотн. SiO ₂ /Al ₂ O ₃
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	ппп	Сумма	
О1	-	82,91	5,97	0,34	2,46	0,26	0,70	1,20	0,29	1,33	-	-	-	4,54	100,0	23,57
	10%	85,82	5,27	0,28	1,87	0,15	0,60	0,71	0,20	1,12	-	-	-	4,01	100,0	27,64
	20%	91,53	3,16	0,31	0,26	0,17	0,05	0,23	0,12	0,55	0,01	0,01	0,08	3,19	99,66	49,16
ЦКО	-	66,15	5,77	0,30	1,69	0,27	10,79	1,41	0,3	1,36	0,01	0,06	0,05	11,80	99,96	19,46
	5% (20 мин.)	71,47	6,13	0,25	1,55	0,20	6,34	1,2	0,3	1,35	0,01	0,05	0,05	11,02	99,92	19,78
	5% (40 мин.)	75,34	6,30	0,20	1,41	0,18	5,23	1,0	0,3	1,35	0,01	0,05	0,05	8,54	99,96	20,29
	7% (20 мин.)	78,23	6,42	0,31	1,85	0,32	4,04	0,88	0,3	1,37	0,01	0,08	0,05	6,28	100,1	20,68
	7% (40 мин.)	78,25	6,45	0,30	1,70	0,27	4,05	0,90	0,03	1,37	0,01	0,05	0,05	6,50	99,93	20,59

чем ионы алюминия. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты приводит к разрушению структуры опоки. Оптимальными условиями активации опоки выбраны: концентрация HCl - 20%, время активации – 2 ч.

Поскольку в состав ЦКО входят различные типы минералов, которые обеспечивают суммарную адсорбционную активность, то для выбора оптимальных условий активации применяются более мягкие режимы: концентрация соляной кислоты - от 5 до 7% (как у цеолита), а время активации - от 20 до 40 мин (табл. 8). Для активации ЦКО оптимальной концентрацией является 7% раствор HCl, время активации 20 мин, что обеспечивает содержание в сорбенте оксида кальция 4,04% (снижение от 10,79% в исходной пробе), повышение мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 20,68.

1.2. Щелочной метод активации

Известно, что ограниченное использование опок в качестве адсорбентов связано со сравнительно низкой их катионообменной способностью в естественном состоянии. Для повышения этого показателя проводят щелочную активацию. При активации кремнистых соединений щелочью задействованы силанольные группы, находящиеся в водородной форме, и место водородного протона занимает ион Na^+ по следующей схеме:



Щелочная активация проведена на опоках и цеолитсодержащем кремнистом образовании. Наиболее ценные в практическом отношении свойства эти сорбенты приобретают лишь после химического модифицирования. Катионообменная способность опок в кислых, нейтральных и щелочных средах различная, она связана с реакционной способностью силанольных групп $\equiv \text{Si} - \text{OH}$, их количеством на поверхности, что зависит от степени гидратированности кремнезема. Кроме того, нельзя не учитывать, что природные опоки содержат примеси, которые также оказывают определенное влияние на величину обменной емкости [44].

Выбор оптимальных условий активации показан на опоке. Экспериментально доказано, что для цеолитсодержащего кремнистого образования (ЦКО) условия активации будут аналогичными. Для определения условий активации использовались математические методы планирования эксперимента и статистической обработки экспериментальных данных (удельной поверхности, суммарного объема пор, истинной плотности, механической прочности).

Основной целью проведения математического эксперимента является разработка математической модели, адекватно описывающей процесс активации и позволяющей в конечном результате осуществить его управление [35]. Именно с помощью такой модели можно эффективно управлять процессами активации и модифицирования, оперативно изменяя их параметры в соответствии с запросами получаемых характеристик.

Планирование эксперимента начинают с выбора центра плана, т.е. точки, соответствующей начальному значению всех используемых в эксперименте факторов, в окрестностях которой в дальнейшем ставится серия планируемых опытов. Центр плана обычно выбирается на основе априорных сведений о процессе. Если же их нет, то обычно в качестве центра плана принимается центр исследуемой области.

Варьируемыми факторами для активации опоки выбраны: концентрация NaOH от 1 до 10% (X_1) и время активации от 0,5 до 5 ч (X_2) при постоянном соотношении фаз Т:Ж, равным 1:2; интервал варьирования концентрации NaOH, равный 3,2; времени активации – 1,6 (табл. 9).

Таблица 9

Уровни варьирования факторов

Факторы	Кодовые обозначения	Нижний уровень $X_1=-1$	Верхний уровень $X_1=+1$	Основной уровень $X_1=0$	Интервал варьирования
Концентрация раствора NaOH, %	X_1	2,3	8,7	5,5	3,2
Время активации, ч	X_2	1,15	4,35	2,75	1,6

Обычно план эксперимента задается в виде матрицы планирования (табл. 10). Первый столбец матрицы представляет собой нумерацию опытов. В последующих столбцах матрицы приводятся безразмерные символы, соответствующие верхнему и нижнему уровням варьирования факторов и их взаимодействий.

При построении матрицы планирования первая строка в столбцах, соответствующих рассматриваемым в эксперименте факторам, заполняется безразмерным символом, соответствующим нижнему уровню значений фактора в эксперименте, т.е. символом (-). Продолжение заполнения столбца, соответствующего первому по порядку фактору, проводится последовательным чередованием противоположных знаков (безразмерных значений уровней варьирования фактора).

Таблица 10

Первичная матрица планирования эксперимента

План эксперимента	№ опыта	X_1	X_2	$X_1 \cdot X_2$	X_1^2	X_2^2
Полный факторный эксперимент	1	2,3	1,15	2,645	5,25	1,322
	2	8,7	1,15	10,00	75,69	1,3225
	3	2,3	4,35	10,00	5,29	18,92
	4	8,7	4,35	37,84	75,69	18,92
Опыты в звездных точках	5	10	2,75	27,5	100	7,56
	6	1	2,75	2,75	1	7,56
	7	5,5	5,0	27,5	30,25	25
	8	5,5	0,5	2,75	30,25	2,5
Опыты в центре плана	9	5,5	2,75	15,12	30,25	7,56
	10	5,5	2,75	15,12	30,25	7,56
	11	5,5	2,75	15,12	30,25	7,56
	12	5,5	2,75	15,12	30,25	7,56

Все последующие столбцы, соответствующие другим пронумерованным по порядку факторам, заполняются с частотой смены знака вдвое меньшей, чем предыдущего столбца.

Матрица планирования эксперимента, построенная в соответствии с этим правилом, приведена в табл. 11. Каждая строчка матрицы планирования определяет условия опыта, а каждый столбец – значения контролируемых и управляемых параметров процесса активации, т.е. значения факторов, соответствующих условию опыта. В последние столбцы заносят

значения функции отклика, полученные экспериментальным путем в каждом номере опыта, проведенным в соответствии с условиями, указанными в строках матрицы планирования эксперимента. Значения факторов в каждом опыте в случае применения матрицы планирования эксперимента отличаются от начального их значения на величину интервала варьирования.

Таблица 11

Адсорбционно-структурные свойства опоки, активированной NaOH, по матрице планирования эксперимента (y^3 -экспериментальные данные y^p -расчетные данные)

План эксперимента	Условия проведения эксперимента		Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г		Суммарный объем пор, см ³ /г		Истинная плотность г/см ³		Механическая прочность, кг/см ²	
	NaOH, %	Время, ч	y^3	y^p	y^3	y^p	y^3	y^p	y^3	y^p
Полный факторный эксперимент	2,3	1,15	133	135	0,400	0,413	2,285	2,291	140	131
	8,7	1,15	126	126	0,433	0,439	2,273	2,272	110	109
	2,3	4,35	132	135	0,429	0,431	2,300	2,303	145	123
	8,7	4,35	130	131	0,432	0,426	2,285	2,281	150	136
Опыты в звездных точках	10	2,75	128	128	0,430	0,431	2,281	2,285	100	106
	1	2,75	140	137	0,425	0,416	2,320	2,314	95	113
	5,5	5,0	136	133	0,428	0,432	2,279	2,281	125	146
	5,5	0,5	130	129	0,441	0,429	2,270	2,267	130	133
Опыты в центре плана	5,5	2,75	125	125	0,444	0,444	2,266	2,266	169	169
	5,5	2,75	124	125	0,446	0,444	2,270	2,266	165	169
	5,5	2,75	126	125	0,443	0,444	2,263	2,266	171	169
	5,5	2,75	125	125	0,442	0,444	2,265	2,266	170	169
Опока исходная	-	-	154	-	0,422	-	2,359	-	79	-

По выбранным уровням варьирования факторов в матрицу планирования эксперимента заносят условия проведения активации, по которым проводят опыты по определению удельной поверхности, суммарного объема пор, плотности, механической прочности активированной опоки (табл. 9). В этой таблице еще представлены также данные, полученные при обработке матрицы планирования.

По результатам обработки матрицы планирования эксперимента получают систему уравнений регрессии (в соответствии с расчетами, изложенными С.Н. Саутиным [35]), адекватно описывающую процесс активации опоки щелочью.

Уравнения регрессии имеют следующий вид:

Y_1 – удельная поверхность по БЭТ;

$$Y_1 = 125 - 3,2X_1 + 1,4X_2 + 1,25X_1X_2 + 3,6X_1^2 + 3,1X_2^2;$$

Y_2 – суммарный объем пор;

$$Y_2 = 0,443 + 0,005X_1 + 0,001X_2 - 0,007X_1X_2 - 0,010X_1^2 - 0,006X_2^2;$$

Y_3 – истинная плотность;

$$Y_3 = 2,266 - 0,010X_1 + 0,004X_2 - 0,001X_1X_2 + 0,016X_1^2 + 0,003X_2^2;$$

Y_7 – механическая прочность;

$$Y_7 = 168,8 - 2,2X_1 + 4,7X_2 + 8,75X_1X_2 - 29,7X_1^2 - 14,7X_2^2.$$

Пользуясь системой уравнений регрессии, можно оптимально задать режимы проведения опытов, что существенно сокращает временные и материальные затраты. На основании проведенных испытаний по матрице планирования эксперимента выбраны оптимальные условия активации опоки:

концентрация NaOH 5,5%;

время активации 2,75 ч;

соотношение фаз Т:Ж=1:2.

Таким образом, установлено, что наиболее эффективным методом активации цеолита является активация 7% раствором

соляной кислоты в течение 2 ч в режиме кипения. Соотношение фаз Т:Ж - 1:2.

Оптимальными способами активации опок является активация 5,5% NaOH в течение 2,75 ч при соотношении фаз 1:2 с целью получения сорбционно-фильтрующего материала для очистки воды и активация кислотная (HCl 20%, время активации 2 ч) для осушки воздуха.

Оптимальный метод активации ЦКО - кислотный: концентрация соляной кислоты 7%, время активации – 20 мин.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, МИКРОСТРУКТУРЫ, ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ

Эффективность практического использования неорганических природных минеральных сорбентов зависит от их составов, структурно-геометрических и прочностных характеристик, термостабильности и химической стойкости, адсорбционной активности и текстурных показателей. С целью успешного и рационального активирования и модифицирования природных сорбентов, кроме того, необходимо знать закономерности их фазовых превращений, в том числе их поведение как в температурной области, где идет потеря воды, так и при более высоких температурах.

Для изучения химического и минерального составов, микроструктуры, химии поверхности, термического поведения, текстурных, физико-механических и адсорбционных показателей неорганических природных минеральных сорбентов и их изменений в результате химической активации необходим широкий комплекс физических и химических методов. Это атомно-эмиссионная и масс-спектрометрия, рентгенографичес--

кий фазовый анализ, термический анализ (ДТА-ДТГ), инфракрасная спектроскопия, низкотемпературный метод адсорбции азота при 77К, ртутная порометрия, гелиевая пикнометрия, адсорбционные методы, метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопия) на протонах (ПМР), электронная микроскопия: растровая (РЭМ) и просвечивающая (ПЭМ), физико-механические испытания.

2.1. Изменение химического состава при активации природных сорбентов

Химический состав природных сорбентов является одним из важных показателей их качества. Основными характеристиками химического состава алюмосиликатных природных сорбентов являются содержание SiO_2 и Al_2O_3 , а у кремнистых природных сорбентов – содержание SiO_2 . При этом большое значение имеет и суммарный катионный состав одно- и двухвалентных катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), входящих в состав сорбентов, который характеризует катионообменные свойства. При кислотной активации природных сорбентов происходит увеличение SiO_2 (как общего, так и растворимого в 5% КОН) и уменьшение Al_2O_3 , вследствие чего показатель мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ резко увеличивается по сравнению с исходными образцами.

Химический состав природных сорбентов отражает их минеральные составляющие: алюмосиликатную (цеолит, монтмориллонит, гидрослюда), силикатную (опал-кристобалит-тридимит, кварц) и карбонатную (кальцит). По результатам химического состава природных сорбентов выявлено, что содержание основных оксидов у изучаемых образцов опок О1и О2 лежат в пределах (%): SiO_2 -82,91-85,27 и Al_2O_3 – от 4,53 до 5,97. Из примесей присутствуют CaO от 0,65 до 0,70; ΣFe от 2,72 до 3,39; K_2O от 1,33 до 1,36; MgO от 0,79 до 1,20; Na_2O от

$<0,3$ до $0,29$; P_2O_5 от $0,01$ до $0,07$; TiO_2 от $0,25$ до $0,34$; $SO_3 < 0,05$ (табл. 10).

Опоки относятся к кремнистым природным сорбентам, поэтому изучаемые пробы характеризуются высоким содержанием общего кремнезема ($85,27\%$ для образца 02; и $82,91\%$ для образца 01) и аморфного кремнезема, растворимого в 5% КОН, соответственно $61,40$ и $61,18$ (табл. 12). Они имеют большие значения мольного соотношения SiO_2/Al_2O_3 - от $31,94$ до $23,57$. В то же время для опок характерны низкие значения суммарной катионообменной способности, у рассматриваемых проб они составили: $29,48$ мг-экв -у образца 01 и $19,18$ мг-экв -у образца 02 (табл. 13).

Цеолиты являются водными каркасными алюмосиликатами щелочных и щелочно-земельных металлов, и по сравнению с опоками для них характерна высокая катионообменная способность, которая у цеолита достигает $66,65$ мг-экв (табл. 11). По сравнению с опоками у природного цеолита отмечается низкое содержание аморфного SiO_2 ($10,27\%$) и небольшое содержание оксидов железа - не выше $1,5\%$ (табл. 12).

Помимо опок и цеолитов к природным сорбентам можно отнести цеолитсодержащее кремнистое образование, отличающееся повышенным содержанием CaO до $10,79\%$, низким содержанием кремнезема - (порядка $66,15\%$), а по показателю мольного соотношения SiO_2/Al_2O_3 и катионообменной способности оно занимает промежуточное положение между кремнистыми и алюмосиликатными природными сорбентами.

Как уже отмечалось в разд. 2, активация всех изученных разностей природных сорбентов приводит к изменению их химических составов. При активации кремнистых образований (опок) растворами щелочей происходит химическое взаимодействие щелочи с поверхностными группами структуры опок, сопровождающееся понижением содержания SiO_2 и показателя мольного соотношения SiO_2/Al_2O_3 (табл. 12). В то же

время в составе опок значительно увеличивается содержание Na_2O (от $<0,3$ до $1,5\%$) и отмечается незначительное повышение содержания остальных катионов, вследствие чего возрастает катионообменная способность: соответственно, для образца О1 с $29,48$ до $48,72$ мг-экв, а для образца О2 - с $19,18$ до $49,49$ мг-экв.

Кислотная активация опок приводит к повышению содержания SiO_2 с $82,91$ до $91,53\%$, показателя мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ до $49,15$ и к понижению на порядок катионообменной способности (табл. 12, 13).

Изменения химического состава после активации цеолитсодержащих кремнистых образований (ЦКО) $5,5\%$ раствором щелочи, в целом совпадают с аналогичными изменениями после щелочной активации с кремнистыми природными сорбентами (опоками), а после кислотной активации - с алюмосиликатными природными сорбентами (цеолитом) - табл. 12 и 13.

Так, при активации ЦКО $5,5\%$ раствором NaOH содержание SiO_2 по сравнению с исходной величиной $66,15\%$ уменьшается до $60,59\%$, а после кислотной активации увеличивается до $78,23\%$. Отмечается повышение содержания Al_2O_3 у ЦКО как после щелочной активации, так и после кислотной соответственно до $6,02$ и $6,42\%$ против $5,77\%$ у исходного образца. Активация ЦКО 7% раствором соляной кислоты приводит к снижению содержания CaO в составе более чем два раза (до $4,04\%$). Щелочная активация повышает содержание Na_2O до $1,83\%$ (табл. 12). После щелочной активации ЦКО катионообменная способность повышается в два раза и достигает значения $67,29$ мг-экв (табл. 13), а после кислотной активации уменьшается до $16,76$ мг-экв.

Таким образом, применяя различные химические реагенты, можно изменять химический состав природных сорбентов, а следовательно, моделировать их свойства (главным образом повышать содержание SiO_2 и мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Таблица 12

Химический состав природных сорбентов

Адсорбент, активатор	Содержание в % на абс. сухую навеску														SiO ₂ кварц	SiO ₂ аморфн.	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ общ.	п.п.п.	Сумма			
Исходные																	
O1	82,91	0,34	5,97	2,46	0,26	0,003	0,70	1,20	0,29	1,33	0,01	<0,05	4,54	100,0	4,16	61,18	23,57
O2	85,27	0,25	4,53	3,09	0,30	0,01	0,65	0,79	<0,3	1,36	0,07	<0,05	3,38	99,70	10,02	61,40	31,94
ЦКО	66,15	0,30	5,77	1,69	0,27	0,01	10,79	1,41	<0,3	1,36	0,06	<0,05	11,80	99,60	4,89	38,48	19,46
Ц	70,41	0,13	12,64	1,07	0,43	0,02	2,16	0,73	1,32	3,04	0,01	<0,05	7,82	99,77	7,37	10,27	9,45
Активированные																	
O1-NaOH	78,52	0,34	7,18	2,94	0,28	0,01	1,52	1,29	1,21	1,26	0,01	<0,05	5,22	99,78	4,39	53,04	18,56
O1 + HCl	91,53	0,31	3,16	0,26	0,17	0,01	0,05	0,23	0,12	0,55	0,01	0,08	3,19	99,66	5,44	79,45	49,15
O2+ NaOH	82,34	0,26	4,84	3,44	0,32	0,01	0,78	0,80	1,52	1,49	0,03	<0,05	3,95	99,77	11,50	53,97	28,87
O2+HCl	93,73	0,23	1,97	0,25	0,12	0,01	0,08	0,11	0,16	0,54	0,04	0,11	2,68	100,02	10,91	76,99	80,74
ЦКО+NaOH	60,59	0,33	6,02	1,77	0,32	0,01	12,36	1,26	1,83	1,43	0,06	<0,05	13,83	99,80	4,22	30,41	17,08
ЦКО+HCl	78,23	0,31	6,42	1,85	0,32	0,01	4,04	0,88	<0,3	1,37	0,08	<0,05	6,28	99,78	4,75	50,32	20,68
Ц+HCl	80,74	0,17	8,25	0,28	0,15	следы	0,99	0,15	0,26	1,46	-	0,10	4,10	100,74	7,77	23,32	16,61

Таблица 13

Катионообменная способность природных сорбентов

Адсорбент, активатор	Содержание на возд. сухую навеску, мг-экв				
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Сумма,
Исходные					
O1	17,47	8,22	1,74	2,05	29,48
O2	12,97	3,29	0,87	2,05	19,18
ЦКО	14,47	4,11	6,53	5,88	30,99
Ц	21,96	2,47	34,80	7,42	66,65
Активированные					
O1+NaOH	8,48	3,29	35,67	1,28	48,72
O1 + HCl	1,0	0,58	0,007	0,49	2,37
O2+NaOH	4,99	1,64	41,33	1,53	49,49
O2+HCl	0,02	0,58	0,17	0,56	2,31
ЦКО+NaOH	6,49	1,64	54,81	4,35	67,29
ЦКО+HCl	7,60	3,29	1,74	4,35	16,76
Ц +HCl	6,99	1,64	13,49	10,23	32,35

2.2. Изменение минерального состава при активации природных сорбентов

Минеральный состав рассматриваемых неорганических природных сорбентов определяют методом рентгенографического фазового анализа (РКФА) [10]. РКФА показал, что природные сорбенты представляют собой поликомпонентные системы (табл. 14). Основным компонентом кремнистых образований – опок (пробы О1 и О2) является опал-кристобалит-тридимитовая (ОКТ) фаза, представляющая собой в структурном отношении сочетание различных форм группы квазикристаллического кремнезема – рентгеноаморфного опала и микроблоков α -кристобалита и α -тридимита.

Присутствует также рентгеноаморфная стеклоподобная фаза (РАМ). Содержание этих основных адсорбирующих фаз составляет 60-80%. Отмечается наличие слоистых алюмосиликатов – монтмориллонита и слюды; в качестве незначительной примеси фиксируются кварц и полевые шпаты.

В составе цеолитсодержащего кремнистого образования (ЦКО) наряду с доминирующей ОКТ фазой установлены цеолит, представленный клиноптилолит+гейландитом, кальцит, глинистые минералы и незначительная примесь кварца и полевого шпата.

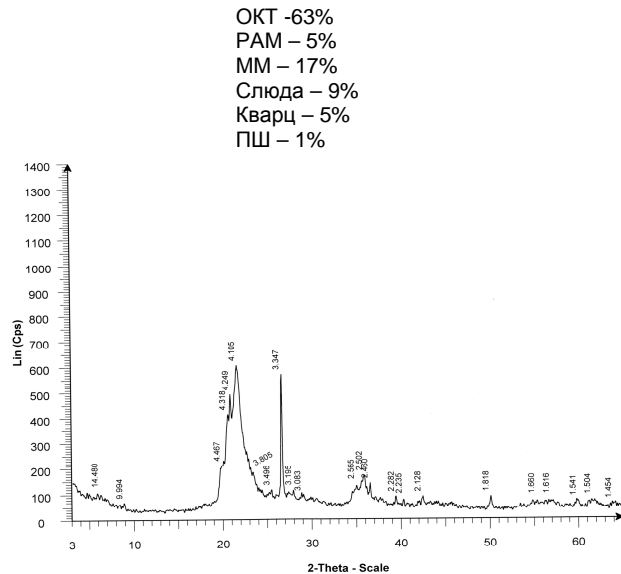
Алюмосиликатный природный сорбент (цеолит-Ц) более чем на 70% сложен из хорошо окристаллизованного клиноптилолита; присутствует также рентгеноаморфная фаза, обладающая фрагментами структуры цеолита и присущими им свойствами (но вследствие ультрамикроскопического строения не фиксируется рентгенографически). Условно это вещество названо рентгеноаморфной цеолитовой фазой (РЦФ). Примесями являются кварц, слюда, полевые шпаты.

Таблица 14

Фазовый состав по данным рентгенографического анализа

Адсорбент, активатор	Основные адсорбирующие минералы, % мас.				Инертные минералы, % мас.			
	Цеолит (клиноптилолит)	ОКТ	РАМ	Монтмориллонит	Слюда	Кварц	Кальцит	Полевые шпаты
О1 исх.	-	63±6	5±1	17	9	5±1	-	1±0,5
О 1 + NaOH	-	53±6	8±2	20	12	5±1	-	2±1
О 1 + HCl	-	72±7	5±1	10	6	5±1	-	2±1
О2 исх.	-	62±6	6±1	10	9	11±2	-	2±1
О 2 + NaOH	-	56±6	9±2	12	10	11±2	-	2±1
О 2 + HCl	-	70±7	6±2	7	6	10±2	-	1±0,5
ЦКОисх	23 ±4	40±6	-	9	4	6±1	17±3	1±0,5
ЦКО + NaOH	24 ±4	32±5	-	9	4	5±1	20±4	2±1
ЦКО + HCl	23 ±4	52±6	-	10	4	6±1	3±1	1±0,5
Ц исх.	78 ±7	-	11	-	2	7±2	-	2±1
Ц + HCl	69 ±7	-	17	-	3	8±2	-	3±1

В табл. 14 отражены также изменения минерального состава компонентов в результате химической активации. Для опок и ЦКО характерно закономерное уменьшение содержания ОКТ-фазы в результате щелочной активации и повышение в результате кислотной (рис. 6 – 9). При кислотной активации цеолита отмечается понижение содержания кристаллического



Опока 1

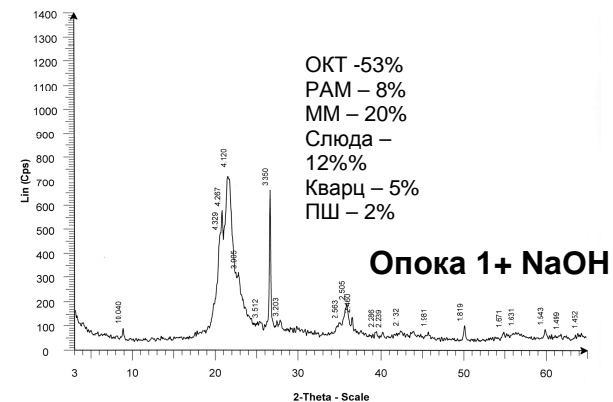
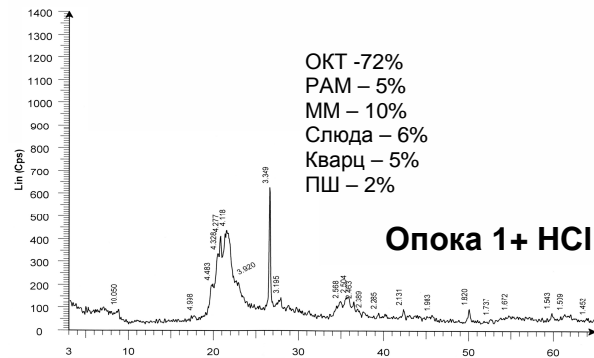
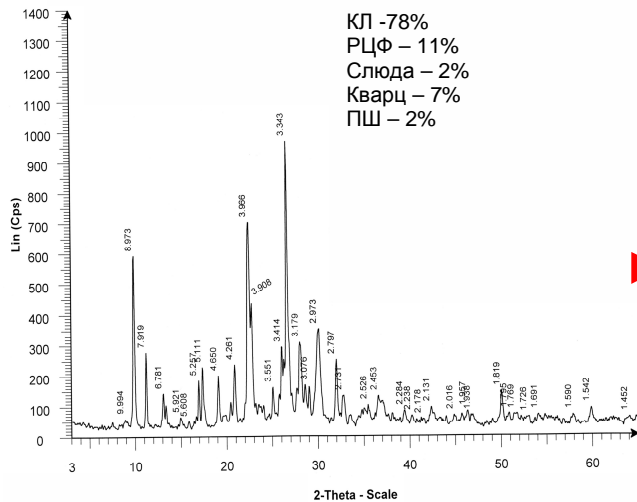
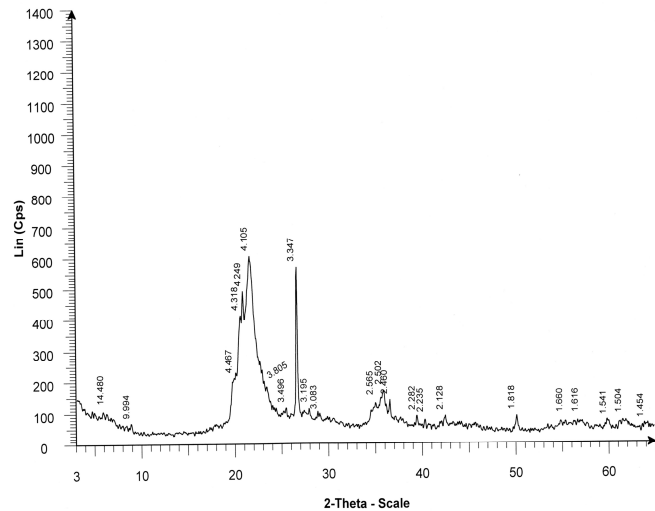


Рис. 6. Дифрактограмма опоки 1, исходной и активированной



Цеолит исходный



Ц + HCl

Рис. 7. Дифрактограммы цеолита, исходного и активированного кислотой

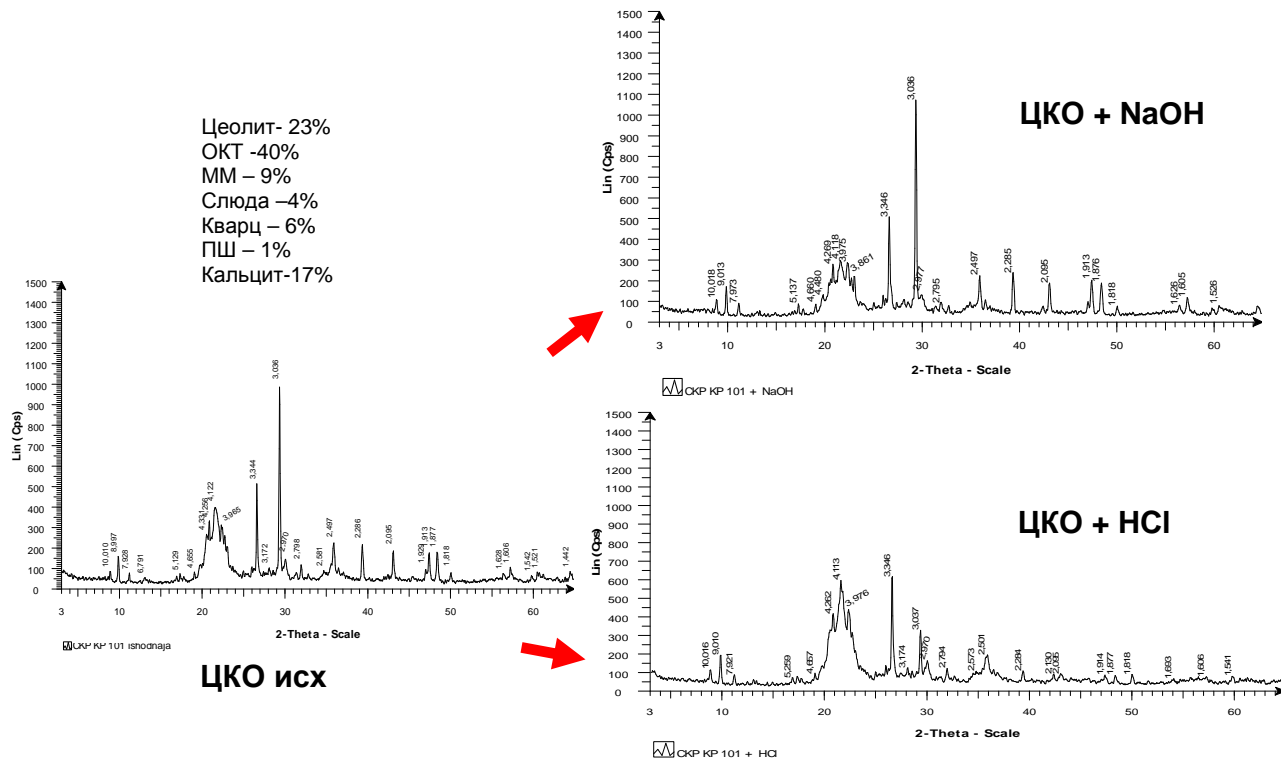
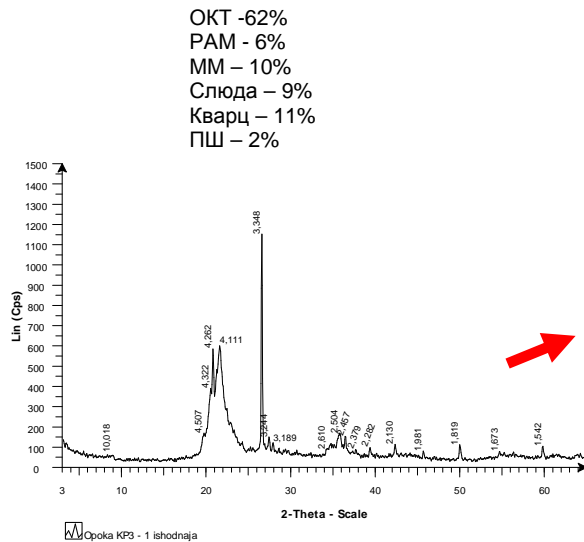


Рис. 8. Дифрактограммы ЦКО, исходного и активированного



Опока 2 исх.

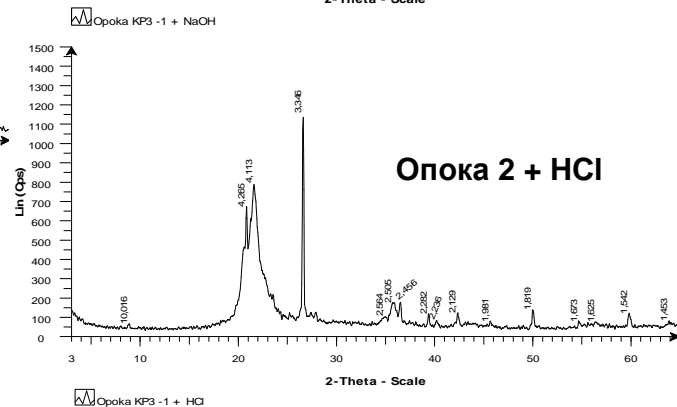
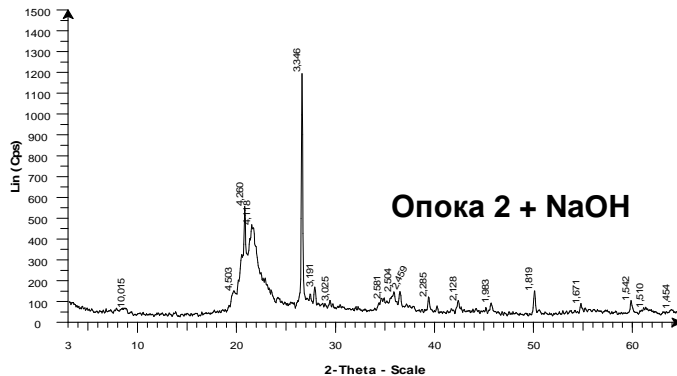


Рис. 9. Дифрактограммы опоки 2, исходной и активированной

клиноптилолита: 78% - в исходном образце и 69% - в активированном. Одновременно увеличивается содержание РЦФ от 11 до 17%. Результаты рентгенографического фазового анализа хорошо согласуются с данными химического анализа. Это касается в первую очередь содержания кремнистых фаз, определенных двумя независимыми методами. На рис. 10 показан график зависимости содержания ОКТ фазы по данным РКФА от содержания аморфного кремнезема по данным химического анализа. Коэффициент корреляции $R_{ij} = 0,98$.

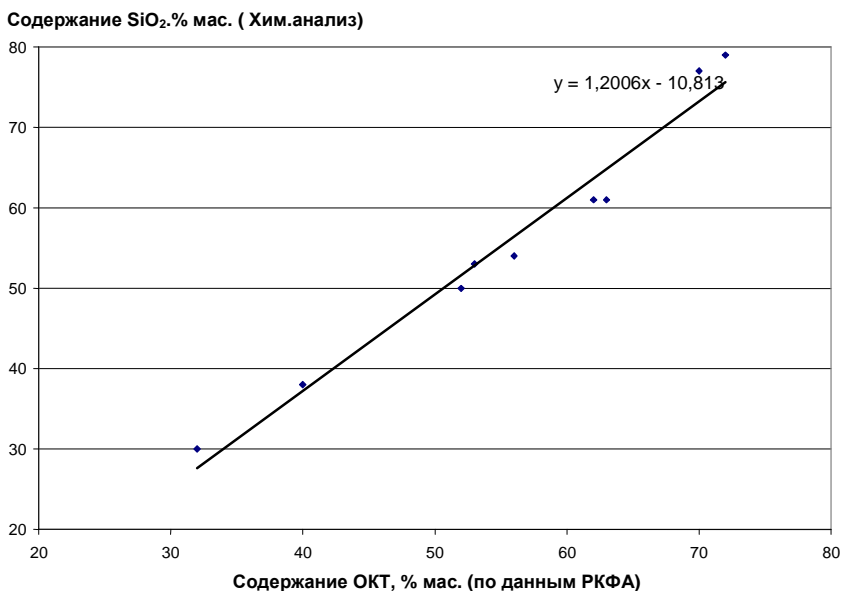


Рис .10. График зависимости содержания SiO_2 фазы от ОКТ.

Использование метода рентгенографического фазового анализа для диагностики кремнистых образований позволяет определить их фазовый состав, выявить изменения, происходящие в структуре после химической активации, и

оценить достоверность полученных экспериментальных данных при комплексном сочетании с другими методами.

2.3. Термические характеристики исходных и активированных форм природных минеральных сорбентов

Для выбора оптимальных схем модифицирования природных сорбентов и прогноза их поведения в тех или иных технологических процессах необходимо изучение их поведения при термическом воздействии. В табл. 15 приведены величины потери массы природных сорбентов при нагреве до 1000°C в различных интервалах температур. Результаты этой таблицы показывают, что стабильность природных сорбентов меняется в широких пределах и зависит от химической природы поверхности и главных адсорбирующих компонентов, в первую очередь опал-кristобалит-тридимитовых тонкодисперсных фаз у опок и ЦКО; клиноптилолитовой - у цеолита и цеолитсодержащего кремнистого образования.

Термоаналитические кривые исходного и активированного 7% раствором кислоты цеолитов (рис. 11) свидетельствуют о том, что при температурах 30÷400°C выделяется основная масса воды, поглощенная цеолитом, которая характеризует его адсорбционную способность по воде. Величина потери массы при температуре 200÷1000°C является одной из важнейшей характеристик изменчивости цеолита в процессе кислотной активации. После активации цеолита раствором соляной кислоты происходит рост адсорбционной способности по сравнению с исходной (потеря массы изменяется от 8,72 до 11,01). По термическим кривым удаление адсорбированной воды в опоке 1 (рис. 12) регистрируется в интервале температур более низких, чем у цеолита (от 40 до 180°C).

Таблица 15

Результаты термоаналитических исследований

Адсор- бент	Активатор	Потеря массы при температуре, °С			
		27-240		27-1000	
O2	Исходная	4,77		10,17	
O2	NaOH	5,79		12,00	
O2	HCl	4,40		11,20	
		27-190	240-700	27-1000	
01	Исходная	5,17	4,90	12,42	
01	NaOH	4,89	7,37	14,58	
01	HCl	3,32	5,18	11,37	
Адсор- бент	Активатор	Потеря массы при температуре, °С			
		27-300	525-800	27-1000	Содержа ние кальцита
ЦКО	Исходное	4,90	9,78	19,14	18
ЦКО	NaOH	5,53	9,80	18,03	17
ЦКО	HCl	5,59	3,19	12,08	6
Адсор- бент	Активатор	Потеря массы при температуре, °С			
		27-300	27-400	27-1000	
Ц	Исходный	7,71	8,72	10,24	
Ц	HCl	9,82	11,01	16,11	

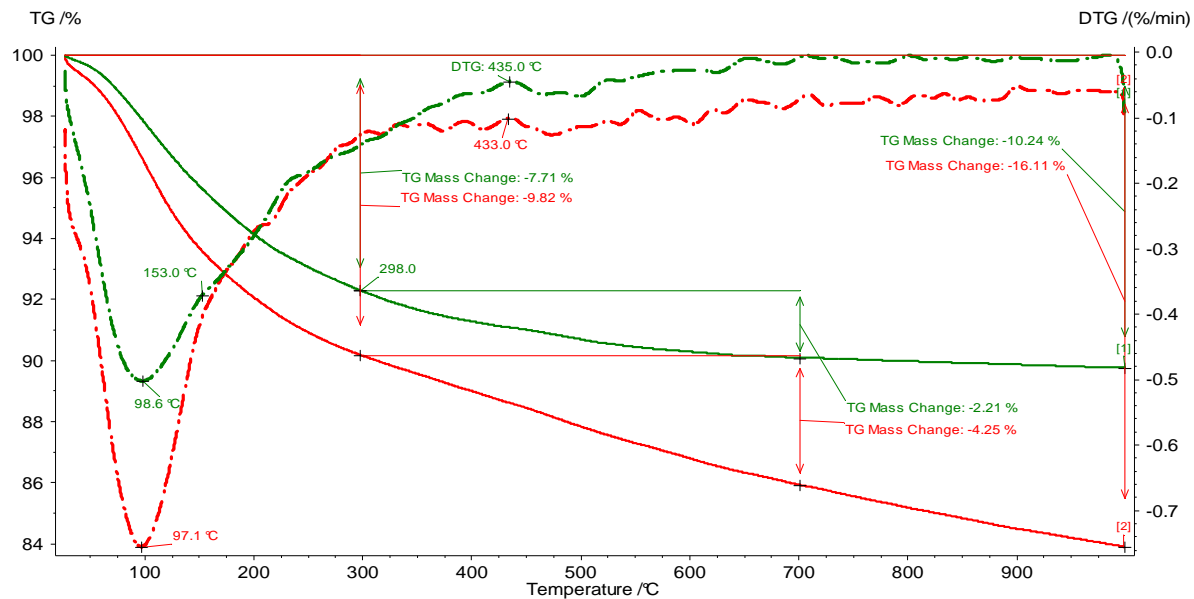


Рис. 11. Термические кривые

— Цеолит исходный,
 — Ц + HCl

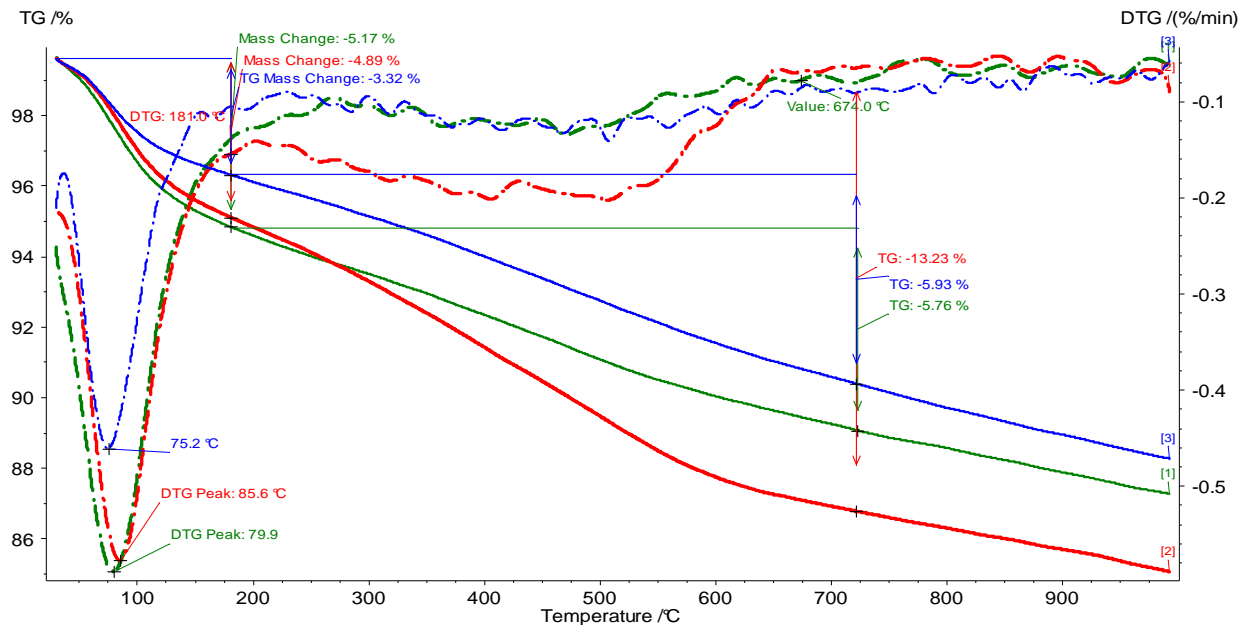


Рис. 12. Термические кривые опоки 1:

- исходная;
- OI + NaOH
- OI + HCl

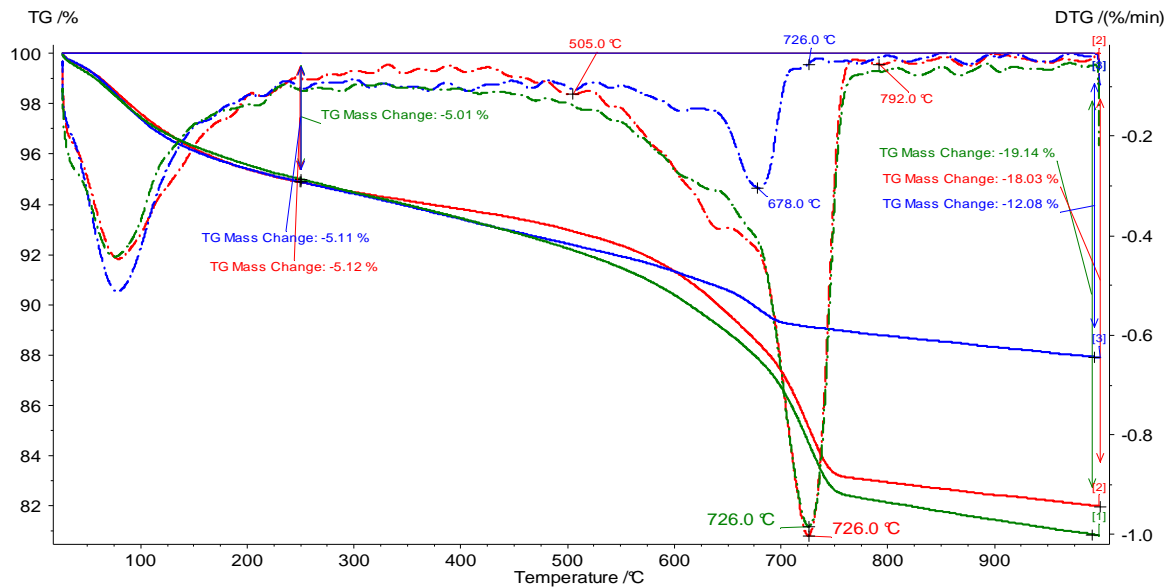


Рис. 13. Термические кривые ЦКО:

— исходное;
— ЦКО + NaOH
— ЦКО + HCl

Характер кривых ДТА-ДТG исходной опоки (O1) и опоки, активированной растворами кислоты и щелочи, в основном аналогичен, однако следует отметить различие в значениях потери массы и максимумов термических эффектов. Так, при кислотной активации опоки температура максимума соответствующая удалению адсорбированной воды, смещена в сторону уменьшения температуры относительно исходной опоки, а при активации раствором щелочи - в сторону увеличения. У опоки 2 по сравнению с опокой 1 более широкий интервал потери адсорбированной воды от - 27 до 240°C, что связано с их структурными характеристиками: - меньшим диаметром и объемом пор у O2. В обеих опоках при щелочной активации регистрируется эндотермический эффект, свидетельствующий о структурных изменениях, что подтверждается данными РКФА и химического анализа. У цеолитсодержащего кремнистого образования регистрируются два явно выраженных эндотермических эффекта при температуре 27 -300°C и 525-800°C, что свидетельствует о содержании кальцита. Этот факт согласуется с данными химического и минерального анализов (табл. 12 и 14). Цеолитсодержащее кремнистое образование по сравнению с опоками и цеолитом характеризуется более высокой потерей массы (19,14%) во всем интервале температур, свидетельствующей о высокой адсорбционной способности по парам воды и в связи с этим о перспективности использования ее в процессах осушки воздуха (рис. 13). По степени потери массы природные минеральные сорбенты можно расположить в определенный ряд (рис. 14).

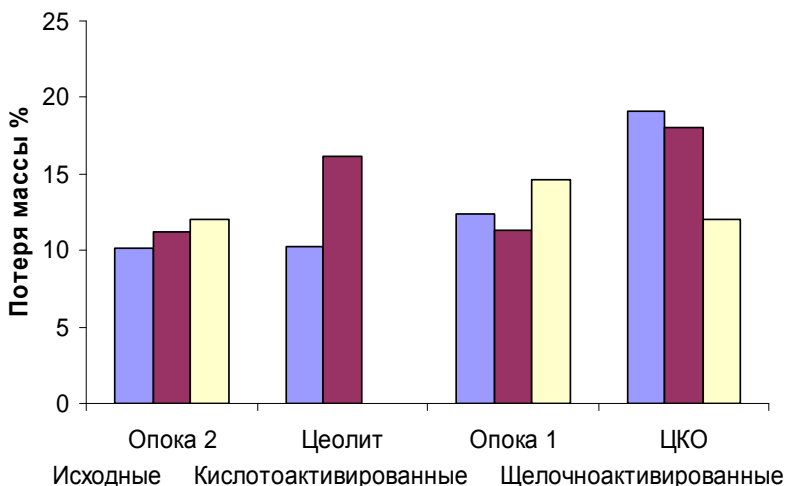


Рис. 14. Гистограмма потери массы природных минеральных сорбентов

Химическая активация практически всех образцов (кроме ЦКО и О1, активированных растворами HCl) увеличивает потерю массы в области температур от 0 до 1000°C. Понижение потери массы у ЦКО активированного кислотой можно объяснить уменьшением карбонатов в породе, что подтверждается данными химического анализа (табл. 12).

Таким образом, химическая активация природных сорбентов приводит к изменению не только их составов, но и термических характеристик. При активации растворами кислот и щелочей происходит повышение адсорбционной способности за счет более высокой отдачи как адсорбированной, так и структурированной воды.

2.4. Изучение химии поверхности природных сорбентов

Инфракрасная спектроскопия дает богатую информацию о химической поверхности природных минеральных сорбентов и анализе изменений, происходящих при активации. Исследование особенностей состава и структуры различных типов природных минеральных сорбентов основано на сравнении характеристических полос поглощения (изменения положения, интенсивности и ширины), которые соответствуют определенным функциональным группам и типам связей. Положение характеристических полос ИКспектра, их интенсивность и интерпретация для рассматриваемых сорбентов представлены в табл. 16 и на рис. 15 - 18.

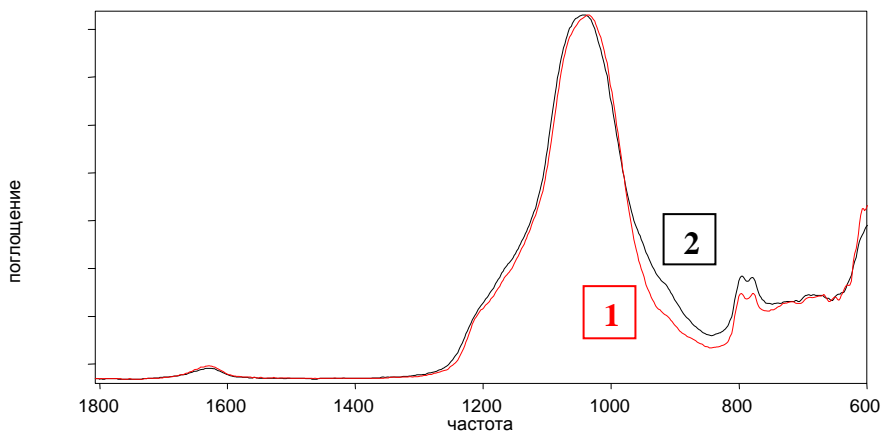
Оценка структурных особенностей проб опок (образцы 01 и 02) проводится на основе присутствия в ИКспектрах реперных линий поглощения, обусловленных хорошо известными связями, такими как асимметричные колебания внешне тетраэдрических связей Si-O-Al и Si-O-Si в области $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$. Поглощение гидроксильных групп в области $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ в представленных образцах весьма незначительно. В образцах исходных опок наблюдается интенсивная широкая полоса в области 1080 см^{-1} связанная с асимметричными валентными колебаниями Si-O-Si - и Si-O-Al - связей, и полоса средней интенсивности в области 790 см^{-1} , отнесенная к симметричным колебаниям связи типа Si-O-Al . После кислотной активации опок в ИКспектрах происходят незначительные изменения в виде небольшого сужения полосы 1080 см^{-1} , связанные, очевидно, с деалюминированием каркаса и изменением соотношения Si/Al .

При щелочной активации наблюдаются более значительные изменения, выраженные в существенном уширении полосы 1080 см^{-1} и появлении второго неразрешенного максимума в области 1040 см^{-1} , что говорит о явном образовании более короткой Si-O - связи.

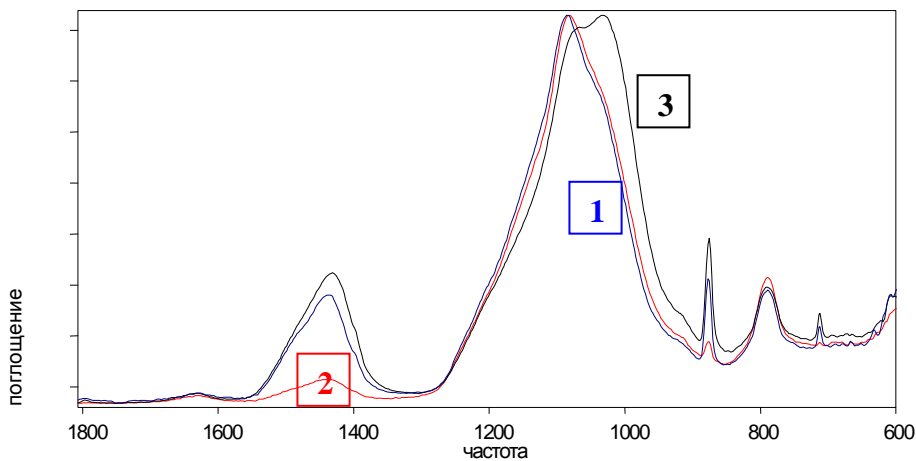
Таблица 16

Положение характеристических полос в ИК-спектрах исходных минеральных сорбентов

Природные минеральные сорбенты	Наблюдаемые частоты, см ⁻¹ , интенсивность	Положение, тип колебания
Опока, образцы: 01 и 02	610, очень слабая 790, средняя, широкая 1080, сильная, широкая 3000-3700, очень слабая, широкая	Si–O–Al валентные симметричные Si–O–Al валентные симметричные Si–O–Al валентные асимметричные Si–O–Si валентные асимметричные колебания гидроксильных групп
Цеолит	610, средняя 780-800 1040, сильная, широкая 1630, слабая 3000-3700, очень слабая, широкая	Si–O–Al валентные симметричные Si–O–Si валентные симметричные Дублет, Si–O, α-кварц Si–O–Al валентные асимметричные Si–O–Si валентные асимметричные H ₂ O колебания гидроксильных групп
Цеолит-содержащее кремнистое образование	610, слабая 712, 875 790, слабая, широкая 1080, сильная, широкая 1435 3000-3700, очень слабая, широкая	Si–O–Al валентные симметричные колебания C – O в карбонатах Si–O–Al валентные симметричные Si–O–Al валентные асимметричные Si–O–Si валентные асимметричные C–O, антисимметричные в карбонатах колебания гидроксильных групп



*Рис. 15. Инфракрасные спектры поглощения
цеолита;
1 – исходный; 2 – активированный HCl*



*Рис. 16. Инфракрасные спектры поглощения ЦКО;
1 – исходное; 2 – активированное HCl;
3 – активированное NaOH*

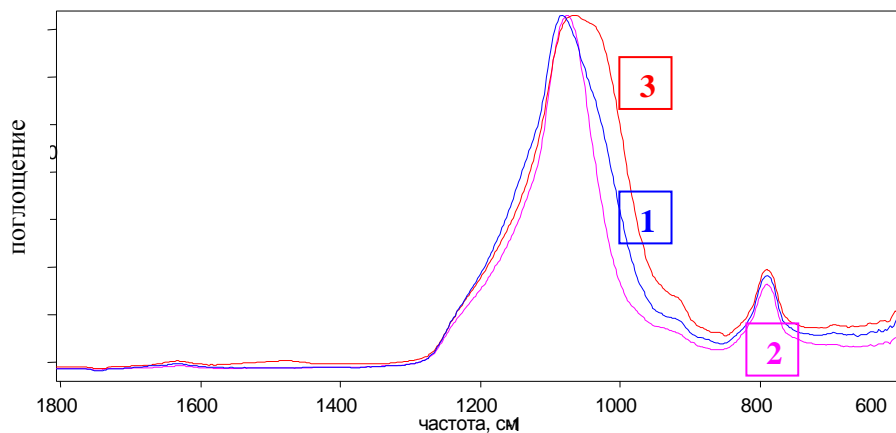


Рис. 17. Инфракрасные спектры поглощения опоки 1;

1 – исходная; 2 – активированная HCl;

3 – активированная NaOH

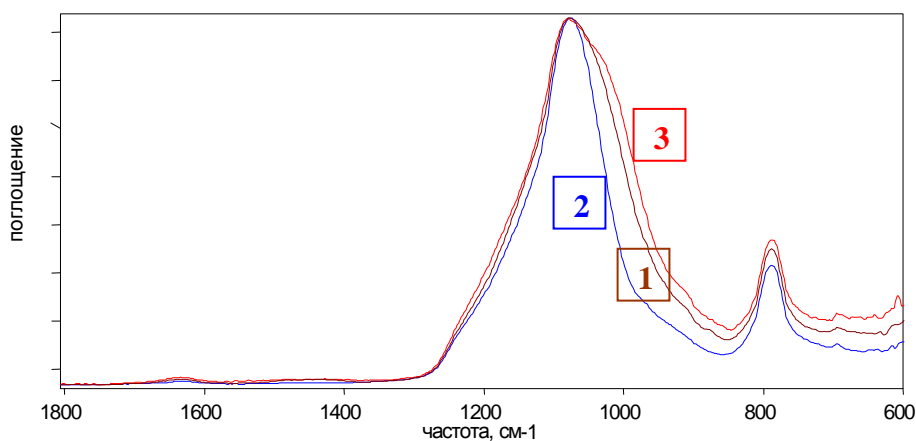


Рис. 18. Инфракрасные спектры поглощения опоки 2;

1 – исходная; 2 – активированная HCl;

3 – активированная NaOH

При обоих способах активации появляется слабое плечо в области 920 см^{-1} , связанное с некоторой аморфизацией структуры и появлением новой связи Si–OH, компенсирующей избыточный отрицательный заряд каркаса, вызванный выносом структурного Al и разрывом связей Si–O–Al, что хорошо согласуется с данными рентгеновского анализа (разд. 2.2).

ИКспектры исходного цеолита показывают присутствие широкой линии в области 1040 см^{-1} , связанной с колебаниями Si–O–Si- и Si–O–Al- связей, на которой после кислотной активации появилось слабое плечо в области 920 см^{-1} , принадлежащее связи Si–OH. Других особенных изменений в ИКспектре не наблюдается. В исходном и в активированном образцах виден хорошо разрешенный дублет в области $780\text{--}800\text{ см}^{-1}$, характерный для наиболее устойчивой модификации α -кварца (см. табл. 3). Кроме того, наблюдается линия средней интенсивности в области 610 см^{-1} , которая относится к симметричным валентным колебаниям мостиковых связей Si–O–Si и Si–O–Al, а также очень слабая широкая линия в области поглощения воды 1630 см^{-1} .

В исходном цеолитсодержащем кремнистом образовании хорошо выражена интенсивная широкая линия 1080 см^{-1} асимметричных валентных колебаний Si–O–Si- и Si–O–Al- связей, а также ряд линий, характеризующих присутствие связи C–O в областях 1435 , 875 и 712 см^{-1} в карбонатах. В области 790 см^{-1} видна полоса слабой интенсивности валентных колебаний связи Si–O–Al. При щелочной активации в спектре ИКС происходят значительные изменения, выраженные в уширении полосы 1080 см^{-1} и в появлении второго неразрешенного максимума в области 1040 см^{-1} . Отмечено также общее смещение максимума уширенной полосы, что связано с изменением соотношения Si/Al и появлением Si–O-связи. Кроме того, можно отметить некоторое повышение интенсивности карбонатных полос. При активации раствором кислоты присутствие карбонатных полос сведено до минимума,

хотя следы остались (что хорошо согласуется с данными химического анализа). Других изменений в ИК-спектрах не происходит.

Таким образом, приведенные спектры показывают, что химическая поверхность природных сорбентов как исходных, так и активированных довольно сложная и содержит много функциональных групп и структур. Химическая активация отражает изменения в структуре природных сорбентов, которые также были отмечены при рассмотрении химического, минерального составов и термического поведения. При химической активации опок и ЦКО происходит аморфизация структуры, связанная с выносом структурного алюминия. Наиболее сильные изменения происходят при щелочной активации, сопровождающейся разрушением Si–O–Al- связи и появлением более короткой Si–O- связи. Изменения в структуре цеолита, активированного кислотой, связаны с процессом декатионирования и появлением новой связи Si–OH.

2.5. Результаты исследований сорбентов методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на протонах (ПМР)

Ядерно-магнитный резонанс проведен на спектрометре типа РЯ-2305 в импульсном режиме: частота 22,5 МГц, величина постоянного магнитного поля для протонов ($\gamma = 4257$ Гц/Гс) 5285 Гс (0,5285 Тл), температура 300 К, спектры сняты в воздушно-сухом состоянии проб. Времена релаксации протонов T_1 и T_2 получены посредством импульсных последовательностей: 90° (сигнал свободной индукции – ССИ) и $90^\circ - \tau - 90^\circ$. На рис. 19 изображен спектр протонного магнитного резонанса цеолита. Спектр состоит из трех линий поглощения: одиночной с шириной $\Delta H_1 = 0,63$ Гс и двух дублетов с $\Delta H_2 = 2,26$ Гс и $\Delta H_3 = 4,4$ Гс. Линия 1 отнесена к слабо связанной и подвижной форме адсорбированной цеолитом воды,

дублет 2 – к цеолитной воде, обладающей определенной связью со структурой минерала; дублет 3 соответствует протонам, прочно связанным в структуре минерала (ОН-группы). Активация цеолита 7 % раствором соляной кислоты приводит к вырождению спектра в одиночную узкую линию (синглет) и дублет с параметрами: $\Delta H_1=0,53$ Гс и $\Delta H_2=1,41$ Гс; т.е. происходят изменения в собственно «цеолитных протонах». Связь последних с каркасом ослабевает, о чем свидетельствует уменьшение ΔH_2 от 2,26 до 1,41 Гс; содержание этого типа протонов также уменьшается ~ в 3 раза (рис. 20).

Противоположная картина наблюдается в опоке 1 (O1), (рис. 21 - 22). Исходная опока характеризуется синглетом с $\Delta H=0,48$ Гс, а в активированной пробе (O1+HCl) ширина линии возрастает до 1,36 Гс и проявляются дублеты от протонов с $\Delta H_2=2,45$ Гс и $\Delta H_3=5,5$ Гс. Возрастание ширины линии ПМР означает уменьшение времени релаксации протонов, т.е. уменьшение их подвижности за счет укрепления связи с кристаллической структурой минерала. Релаксационные характеристики природных минеральных сорбентов характеризуют время (или скорость) восстановления термодинамически равновесного состояния протонной системы, нарушенного воздействием импульсов радиочастотного электромагнитного поля. Это восстановление происходит в течение времени, вполне определенного для конкретного вида протонов, отличающихся разбросом резонансных условий (магнитной неэквивалентностью) в пределах объема образца и степенью взаимодействия типа протон-протон и протон-решетка минерала. Времена релаксации называют соответственно T_2 и T_1 . Измеренные значения скорости релаксации рассматриваемых природных сорбентов приведены в табл. 17. Данные табл. 17 показывают, что природные минеральные сорбенты отличаются как по общему содержанию протонов, так и по степени их взаимодействия. Из 11 проб в трех активированных (№ 8, 9, 11) сигнал свободной индукции (ССИ)

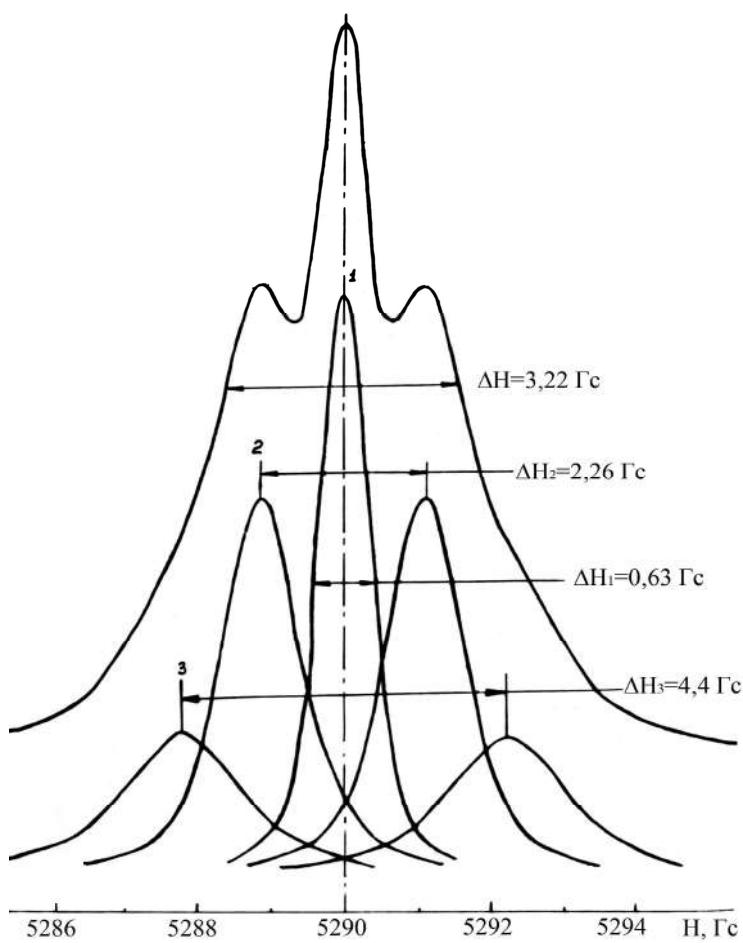


Рис. 19. Спектр ПМР цеолита (Ц). Частота 22,5 МГц, температура 300 К; проба в воздушно-сухом состоянии

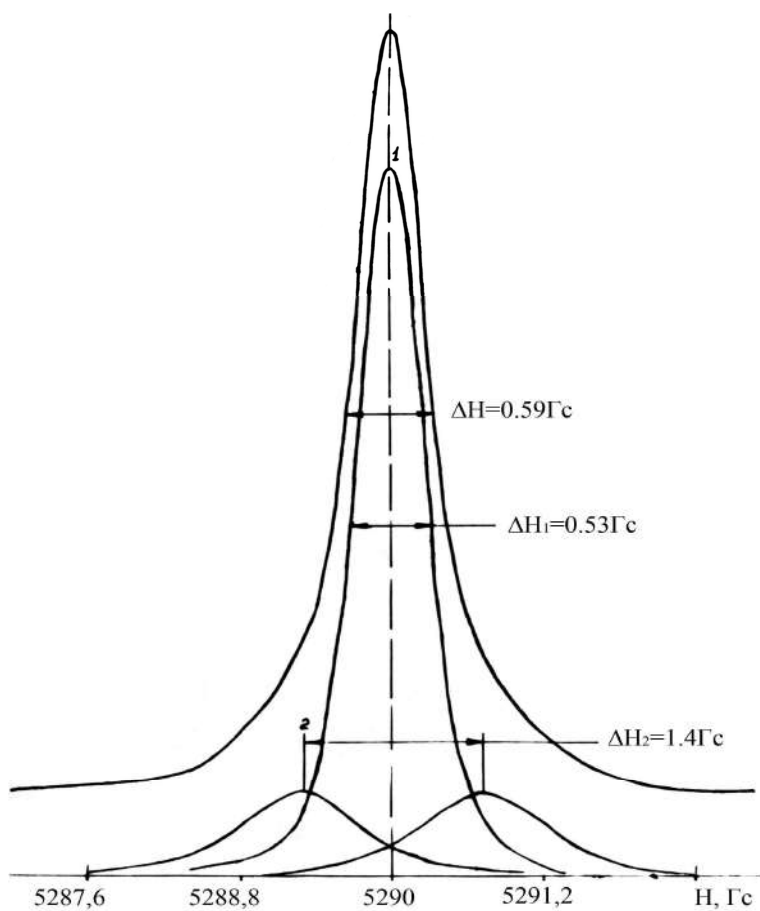


Рис. 20. Спектр ПМР цеолита (Ц.), активированного HCl. Частота 22,5 МГц, температура 300 К; проба в воздушно-сухом состоянии

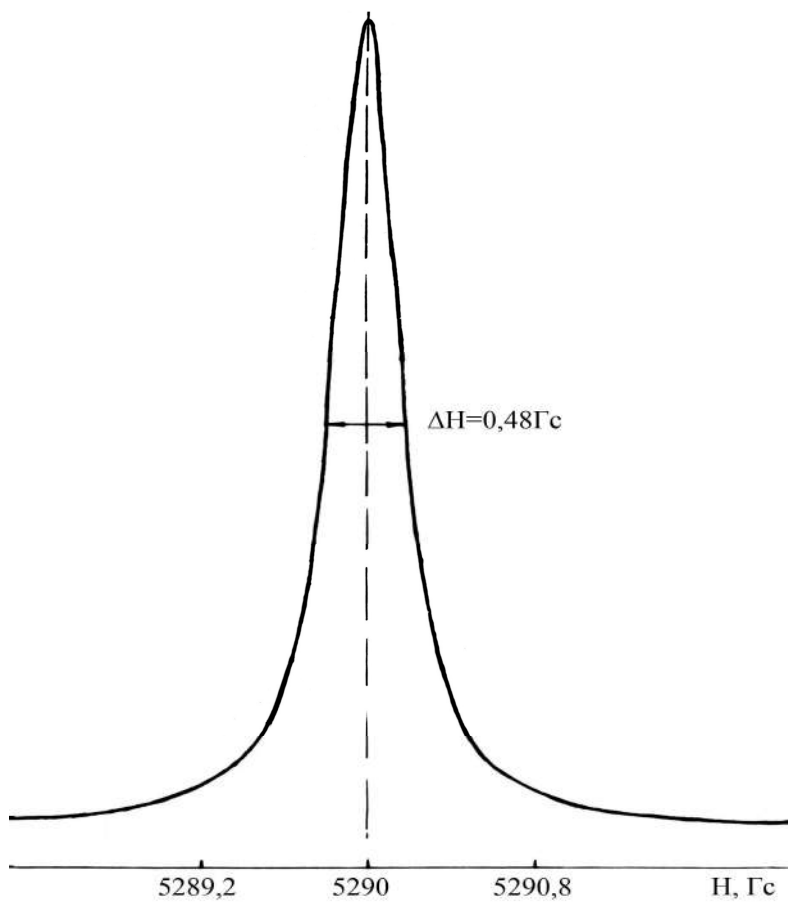


Рис . 21. Спектр ПМР опоки (О1). Частота 22,5МГц, температура 300К; проба в воздушно-сухом состоянии

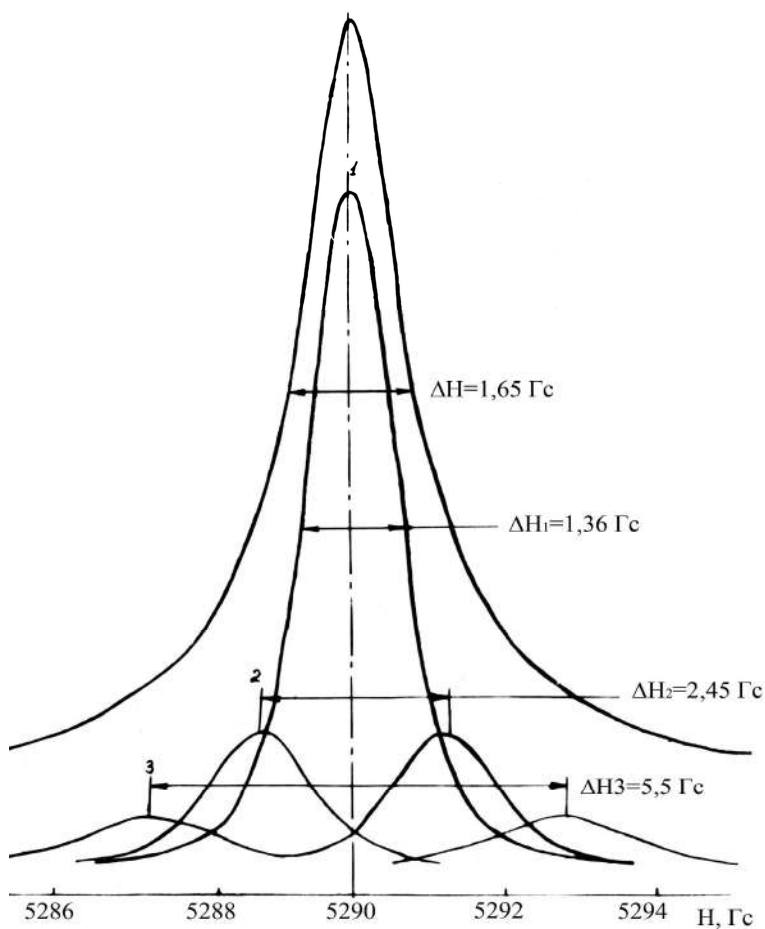


Рис. 22. Спектр ПМР опоки (О1), активированной HCl. Частота 22,5 МГц, температура 300 К; проба в воздушно-сухом состоянии

Таблица 17

Параметры ЯМР – определений в исходных и активированных минеральных сорбентах

№ п/п	Адсорбент	Содержание протонов, усл. ед.	Скорость релаксации T_2 , мкс	Скорость релаксации T_1 , мкс
1	O2 исх.	251	50	130
2	O2 + HCl	251	60	175
3	O2 + NaOH	284	40	120
4	ЦКО исх.	175	30	90
5	ЦКО + HCl	214	45	135
6	ЦКО + NaOH	291	28	80
7	O1 исх.	295	62	180
8	O1 + HCl	203	20-15%, 56-85%	40-15%, 160-85%
9	O1 + NaOH	272	20-15%, 63-85%	40-15%, 190-85%
10	Ц исх.	771	22	60
11	Ц + HCl	1060	20-15%, 120-85%	50-15%, 720-85%

Примечания:

1) содержание протонов в условных единицах соответствует интенсивности сигнала свободной индукции (ССИ) ядер водорода;

2) скорость (время) релаксации T_2 характеризует протон-протонное (спин-спиновое) взаимодействие; приведено в микросекундах (мкс);

3) скорость (время) релаксации T_1 характеризует спин-решеточное взаимодействие ядер водорода; приведено в микросекундах (мкс);

4) содержание двух типов протонов, различающихся степенью связи со структурой минерала и подвижностью, дано в процентах.

состоит из двух экспонент (exp) с вкладами: 20 мкс, 15% - коротковременная экспонента (exp), характерная для протонов, прочно связанных с кристаллической структурой (конституционная вода); 56÷120 мкс, 85% - длинновременная exp, отнесенная к наиболее подвижной форме протонов (сорбированная вода).

Содержание последней может быть применено для оценки сорбционных свойств изучаемых сорбентов по воде. Общая закономерность по данным анализа ССИ: возрастание количества протонов в пробах по мере их активации с одновременным уменьшением характеристического времени T_2 . Аномально ведет себя опока (проба О1) – здесь предыдущая тенденция инвертирована: максимальное содержание протонов отмечено в О1 исходной, а в активированных формах опоки выделяются две фазы протонов, что хорошо согласуется с данными термического анализа.

Дополнительную информацию о поведении протонных систем в природных и активированных сорбентах получают из анализа времени спин-решеточной релаксации T_1 , которая характеризует степень связи протонов со структурой минерала, поступательное и вращательное движение, диффузию молекул воды. Особый интерес представляет анализ свободной фазы протонов, находящихся в порах и каналах кристаллической структуры исследуемых сорбентов и обладающих способностью к быстрому обмену энергией как между собственно молекулами адсорбированной воды, так и с ближайшим кристаллохимическим окружением.

В среднем время T_1 превышает T_2 в три раза (от 60 до 190 мкс). В активированном цеолите отмечено существенное возрастание T_1 - от 60 до 700 мкс. Для сравнения: в пробе О1 изменения времени спин-решеточной релаксации протонов весьма незначительны, что, вероятно, связано с особенностями кристаллохимии опоки.

Таким образом, методом ЯМР-спектроскопии определены типы воды и их поведение в кристаллической структуре в природных и активированных сорбентах. Сорбенты отличаются по содержанию протонов и степени их взаимодействия. Химическая активация приводит к увеличению как содержания протонов, так и скорости релаксации спин-спинового и спин-решеточного взаимодействия ядер водорода, что определяет повышение сорбционных свойств.

2.6. Анализ текстурных характеристик природных сорбентов

Наряду с химическими и минеральными составами, структурными особенностями природных сорбентов текстурные характеристики являются основополагающими при изучении и разработке сорбентов для адсорбционных процессов [21, 22].

Как было показано в разд. 1, метод химического модифицирования является одним из перспективных путей регулирования пористой структуры сорбентов.

Для характеристики текстурных параметров сорбентов (удельная поверхность, объем пор и распределение пор по размерам) используется метод низкотемпературной адсорбции азота. По экспериментальным данным строят изотермы адсорбции, измеренные в широком интервале давлений - от 0 до 1 Р/Рs. Макропоры определяют методом ртутной порометрии. При изучении пористой структуры природных сорбентов применяют IUPAC-классификацию (введение).

Как известно, адсорбционные свойства природных сорбентов определяются как пористой структурой, так и химической природой поверхности. Присутствие на поверхности сорбентов активных центров приводит к тому, что адсорбция на них вносит значительный вклад в общую величину адсорбции. Неоднородный характер пористой структуры природных сорбентов, природа и количество активных центров, несомненно, оказывают влияние на форму изотермы адсорбции.

Приведенные на рис. 23-25 изотермы адсорбции подтверждают неоднородность пористой структуры сорбентов: опока и ЦКО содержат микро-, мезо- и макропоры. Цеолит характеризуется микро- и мезопористой структурой. Вследствие этого сорбенты различаются возможным механизмом и типом адсорбции.

Наиболее простой вид имеют изотермы адсорбции цеолита, природного и активированного кислотой. По классификации IUPAC данные изотермы относятся к первому типу. Они обратимые и вогнутые в сторону парциальных давлений. Эти изотермы отражают адсорбцию на однородных поверхностях в области монослойного покрытия. При $P/P_s \rightarrow 0$ изотерма адсорбции достигает максимальных значений. Изотермы адсорбции – десорбции на опоках (образцы О1 и О2) и цеолитсодержащем кремнистом образовании соответствуют IV типу изотерм с петлей гистерезиса сложной формы, отражающей наличие мезопор различного размера и формы.

В табл. 18 показаны текстурные характеристики цеолита, цеолитсодержащего кремнистого образования и опок в исходных активированных формах, определенные из анализа изотерм адсорбции – десорбции азота. Объемы макропор сорбентов рассчитаны из данных, полученных методом ртутной порометрии. Обобщение полученных данных говорит о том, что в формировании микро-, мезо- и макропористого пространства определяющую роль играет основной порообразующий компонент: у цеолита – клиноптилолит; у опок – опал-

кristобалит; у цеолитсодержащего кремнистого образования – суммарное влияние двух фаз. Среди изученных природных сорбентов наиболее низкой удельной поверхностью ($15 \text{ м}^2/\text{г}$), плотностью ($2,291 \text{ г}/\text{см}^3$), пористостью ($9,34\%$) и суммарным объемом пор ($0,045 \text{ см}^3/\text{г}$) характеризуется природный цеолит. Максимальная удельная поверхность отмечена у природных опок: соответственно $154 \text{ м}^2/\text{г}$ для образца О1 и $122 \text{ м}^2/\text{г}$ для образца О2. В образце О2 не обнаружено микропор и наблюдаются меньшие объемы мезо- и макропор по сравнению с образцом О1.

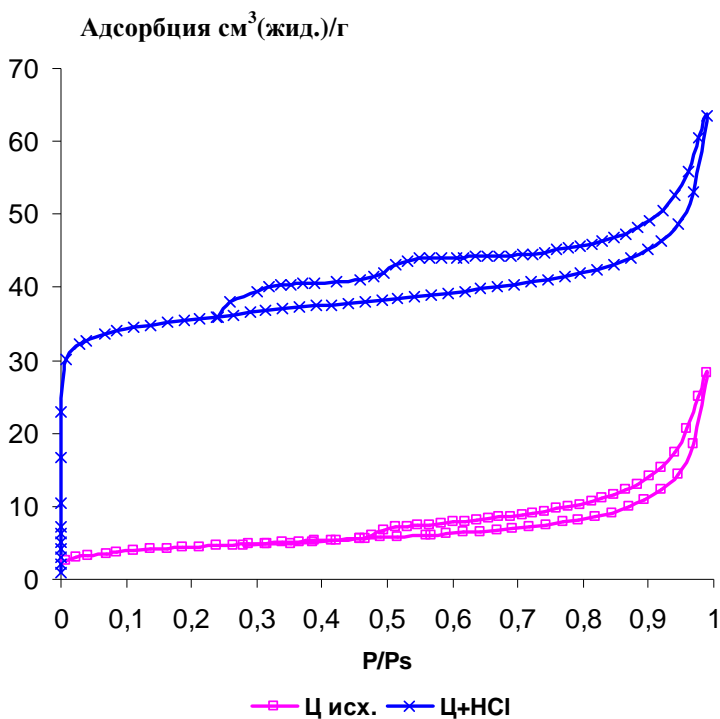


Рис. 23. Изотермы адсорбции – десорбции азота при 77К на цеолите (Ц)

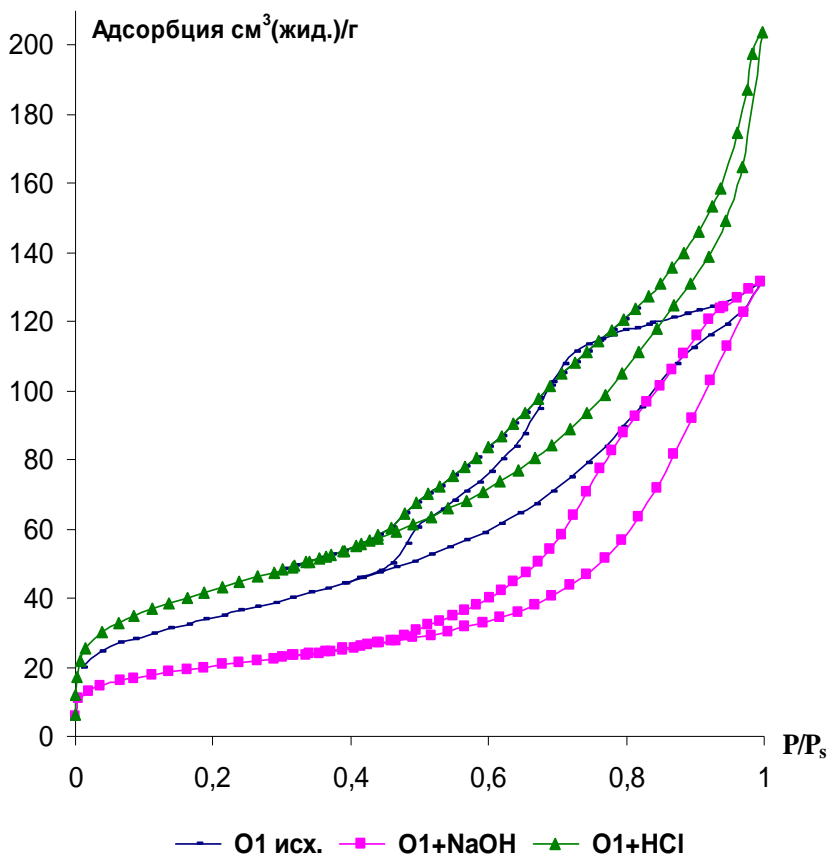


Рис. 24. Изотермы адсорбции – десорбции азота при 77K на опоке (O1)

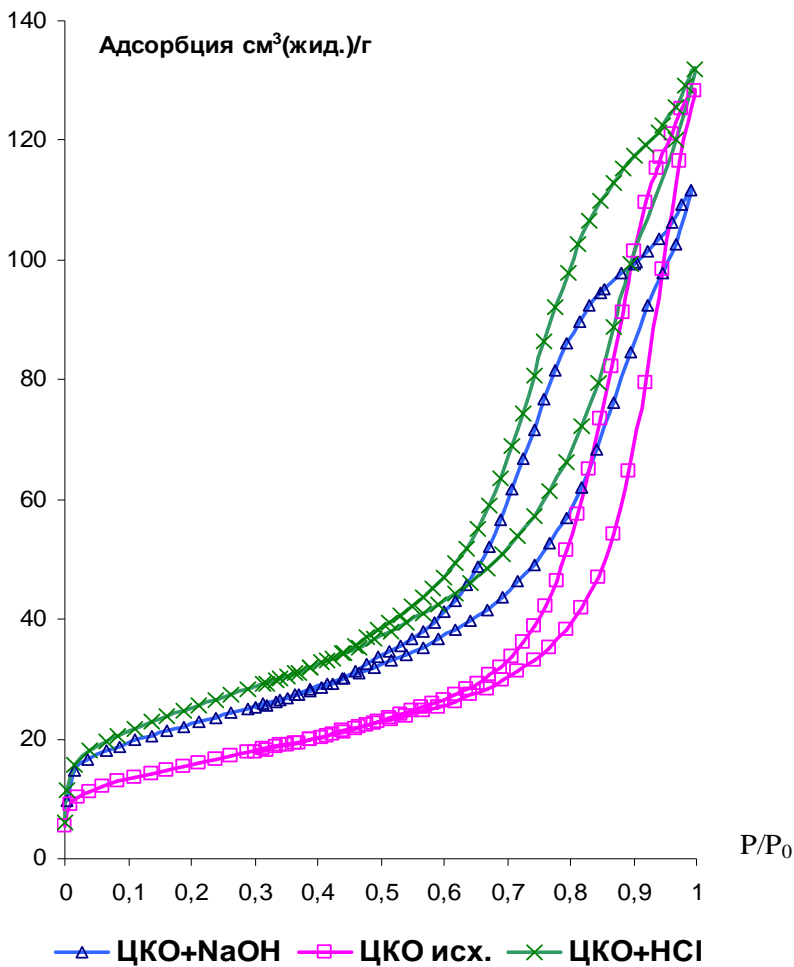


Рис. 25. Изотермы адсорбции – десорбции азота при 77K на цеолитсодержащем кремнистом образовании

Суммарный объем пор у образца О1 составляет $0,422 \text{ см}^3/\text{г}$, что выше более чем в 2 раза по сравнению с образцом О2. Природное цеолитсодержащее кремнистое образование по величине удельной поверхности, составляющей $78 \text{ м}^2/\text{г}$, пористости 40,58% занимает промежуточное положение между опоками и цеолитом. ЦКО содержит микро-, мезо- и макропоры, суммарный объем пор равен $0,279 \text{ см}^3/\text{г}$. Среди природных сорбентов ЦКО имеет максимальный диаметр пор 143 \AA и истинную плотность порядка $2,4481 \text{ г}/\text{см}^3$.

Установлено, что кислотная активация цеолита и цеолитсодержащего кремнистого образования сопровождается повышением удельной поверхности, объемов и диаметров пор, пористости и снижением истинной плотности (табл. 16, рис. 23, 25, 26, 28). Наиболее значительные изменения в структуре при кислотной активации происходят у цеолита, где удельная поверхность увеличивается с 15 до $108 \text{ м}^2/\text{г}$, повышается объем микропор с 0,006 до $0,054 \text{ см}^3/\text{г}$ и суммарный объем пор с - $0,045$ до $0,103 \text{ см}^3/\text{г}$, что отражается на перераспределении размеров пор (рис. 26).

При активации опок растворами как кислот, так и щелочей происходит уменьшение удельной поверхности, но в то же время наблюдается повышение суммарного объема и диаметра пор. Это объясняется перераспределением пор по размерам, уменьшением микропор и увеличением мезопор (рис. 27). При этом установлено, что при кислотной активации протекают реакции ионного обмена между H^+ и обменными катионами металлов в сорбентах, а также осуществляется выход Al^{3+} и Fe^{3+} из первичной структуры минералов, что подтверждается снижением оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов в природных сорбентах при росте содержания SiO_2 после кислотной активации (табл. 12).

Таблица 18

Текстурные характеристики природных сорбентов

Адсор- бент	Активатор	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Объем пор, см ³ /г				Истинная плотность, г/см ³	Пористость, %	Диаметр пор, Å
			Микро-	Мезо-	Макро-	Сумма			
О1	-	154	0,04	0,312	0,07	0,422	2,359	49,89	110
	HCl	150	0,032	0,312	0,108	0,452	2,266	50,59	120
	NaOH	125	0,05	0,344	0,05	0,444	2,266	50,15	142
О2	-	122	0	0,152	0,05	0,202	2,3826	32,49	66
	HCl	131	0,002	0,190	0,045	0,237	2,400	36,25	72
	NaOH	71	0,003	0,198	0,075	0,276	2,411	39,95	155
ЦКО	-	78	0,03	0,142	0,107	0,279	2,448	40,58	143
	HCl	89	0,002	0,198	0,155	0,355	2,343	45,4	160
	NaOH	56	0,0005	0,193	0,150	0,343	2,485	46,01	245
Ц	-	15	0,006	0,039	-	0,045	2,291	9,34	120
	HCl	108	0,054	0,049	-	0,103	2,235	18,71	38

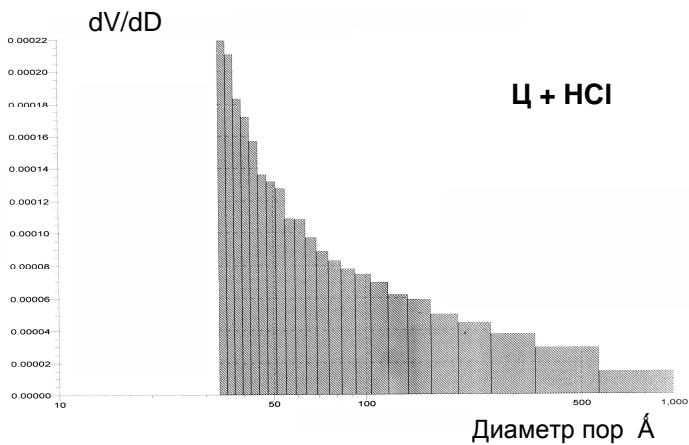
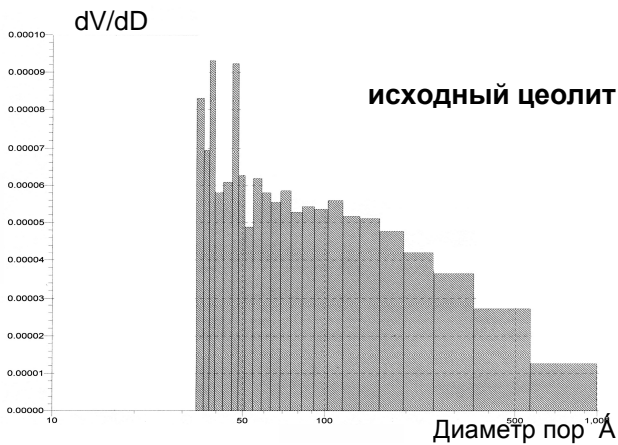
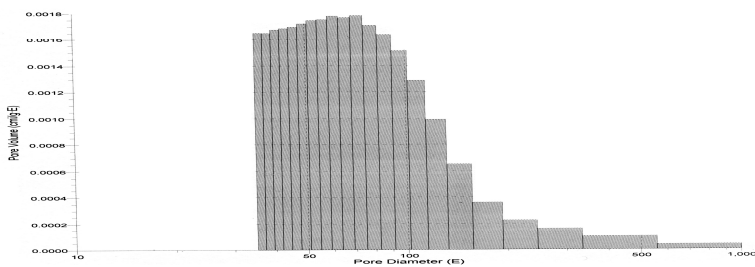


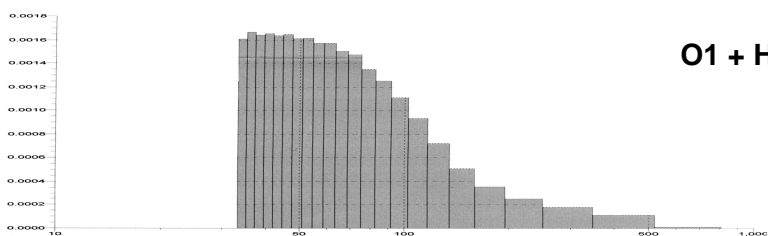
Рис. 26. Распределение объема мезопор по эффективным размерам на цеолите, рассчитанное из адсорбционной ветви изотермы адсорбции азота при 77K

dV/dD

**Опока 1
исходная**



O1 + HCl



Диаметр пор Å

dV/dD

O1 + HCl

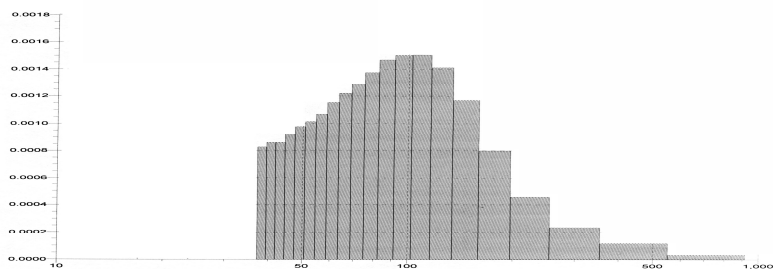


Рис. 27. Распределение объема мезопор по эффективным размерам на опоке 1, рассчитанное из адсорбционной ветви изотермы адсорбции азота при 77K

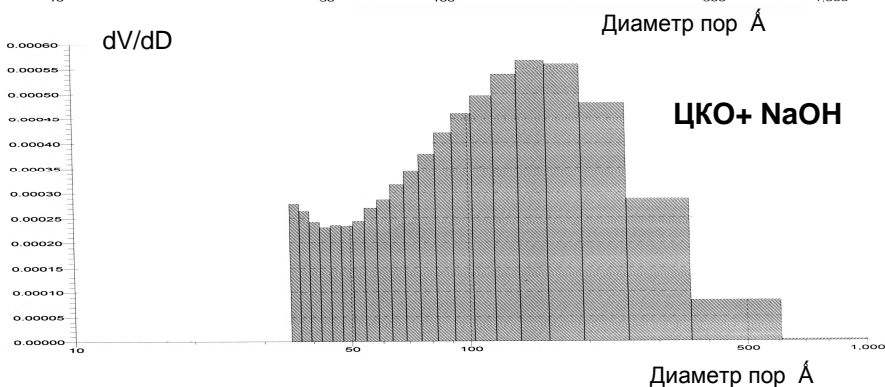
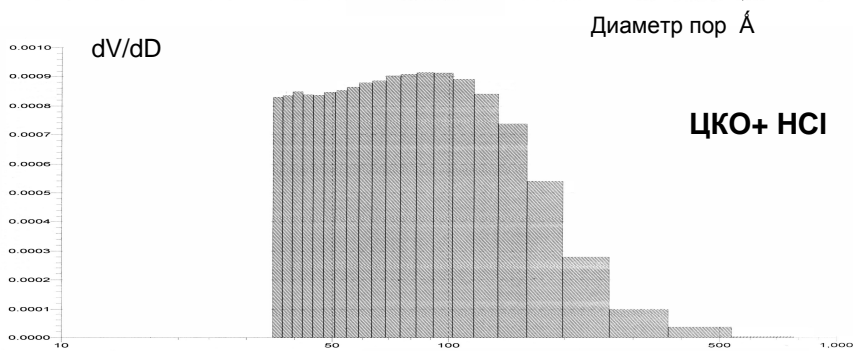
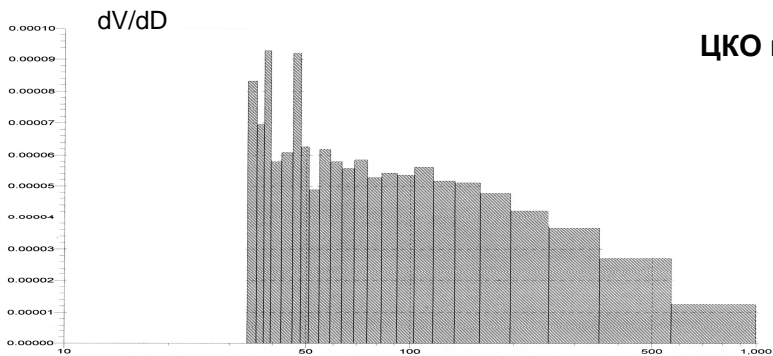


Рис. 28. Распределение объема мезопор по эффективным размерам на ЦКО, рассчитанное из адсорбционной ветви изотермы адсорбции азота при 77K

Таким образом, варьируя видом активирующего агента, можно формировать пористую структуру, изменяющуюся в широком диапазоне микро-, мезо-, и макропор для последующей избирательной сорбции различных молекул. Цеолит характеризуется микро- и мезопористостью, опоки и цеолитсодержащие кремнистые образования в основном мезо – пористые. Это дает возможность предсказывать характер адсорбции веществ, диаметр молекул которых варьируется в широком пределе.

Изменения состояния поверхности и соотношений минеральных фаз в анализируемых пробах в результате активации растворами кислоты и щелочи, безусловно, сказываются на их сорбционных свойствах – об этом свидетельствуют результаты электронно-микроскопических исследований, рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и ядерного магнитного резонанса.

2.7. Морфологические особенности природных минеральных сорбентов (электронная микроскопия)

Состояние поверхности, особенности морфологии (микрогеометрии частиц, образующих сорбенты) и влияние на микроструктуру ЦКО таких активаторов, как растворы HCl и NaOH, определялись на растровом электронном микроскопе РЭМ-100У. Полученные результаты приведены на рис. 29 - 33. Терминология структур и микроструктур взята из монографии [3]. Опока (глиносилицит): хлопьевидно-глобулярная микроструктура с фрагментами новообразований - глобул кристобалита и отдельных кристаллов цеолита (клиноптилолита). Размерность глобул – от 0,5 до 3 мкм, хлопьевидных (сгустковых) обособлений иллит-сметита – до 20 мкм.

Исходный образец ЦКО имеет кристаллическую-зернистую-хлопьевидно-глобулярную микроструктуру (рис. 29). На поверхности образца видны неравномерно распределенные хлопьевидные (сгустковые) обособления. Размерность отдельных частиц варьируется от 2 до 20 мкм. Темное поле выполнено углублениями неизометричной формы в широком интервале размеров – от точечных (~1мкм) до протяженных (>100 мкм).

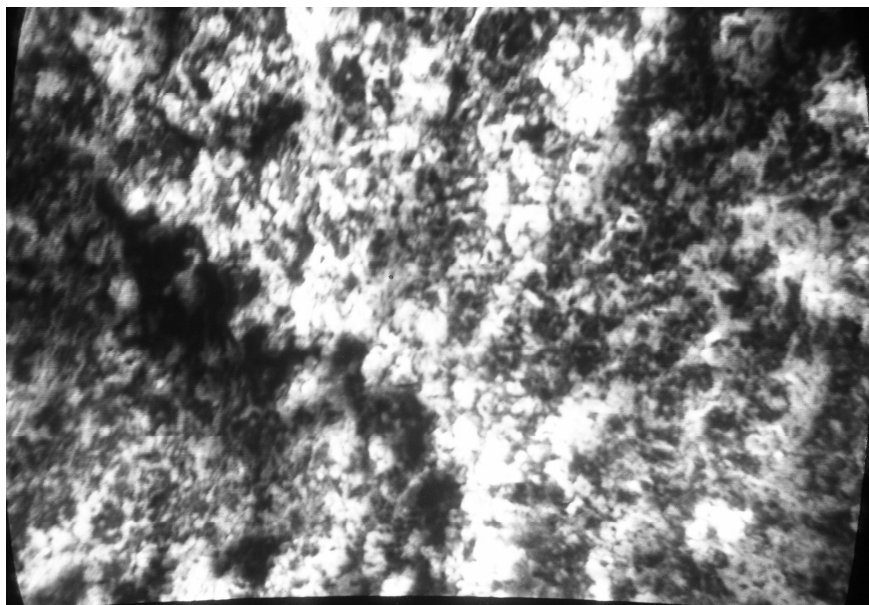


Рис. 29. ЦКО (увеличение 200)

Общий фон активированной 7% раствором HCl поверхности образца ЦКО более однороден (рис. 30). Четко видны как крупные глобулярные фрагменты размерностью 100-150 мкм, так и мелкие частицы породы (до 5 мкм). Наблюдается существенно меньше хлопьевидных (светлых) обособлений, размерность их не превышает 50 мкм. Темные углубления

(каверны) разнообразной формы распределены реже. Их размерность от 20 до 100 мкм.

Еще большее влияние на состояние поверхности ЦКО оказывает раствор NaOH. На рис. 31 отчетливо видна извилисто-волоконистая текстура (структура) с множеством хаотично распределенных частиц сферической формы и размерностью 2-3 мкм.

Отдельные участки изученных проб, снятых при других увеличениях (от 1000 до 4000), иллюстрируют рис. 32 - 33. Здесь особенно отчетливо видны изменения в морфологии проб опоки и цеолитсодержащей породы в результате их активации растворами соляной кислоты и щелочью.

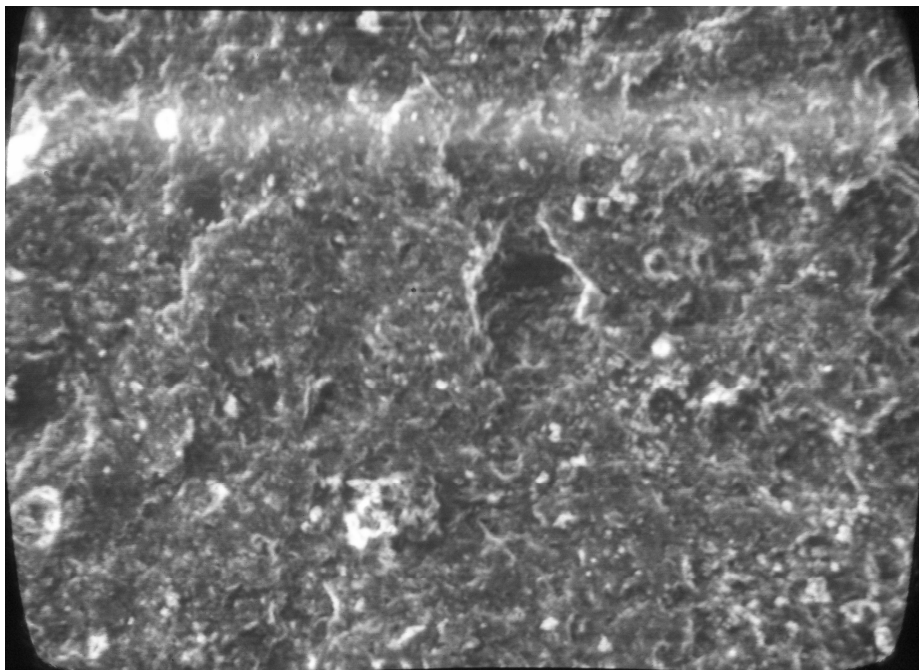


Рис. 30. ЦКО+HCl (увеличение 200)

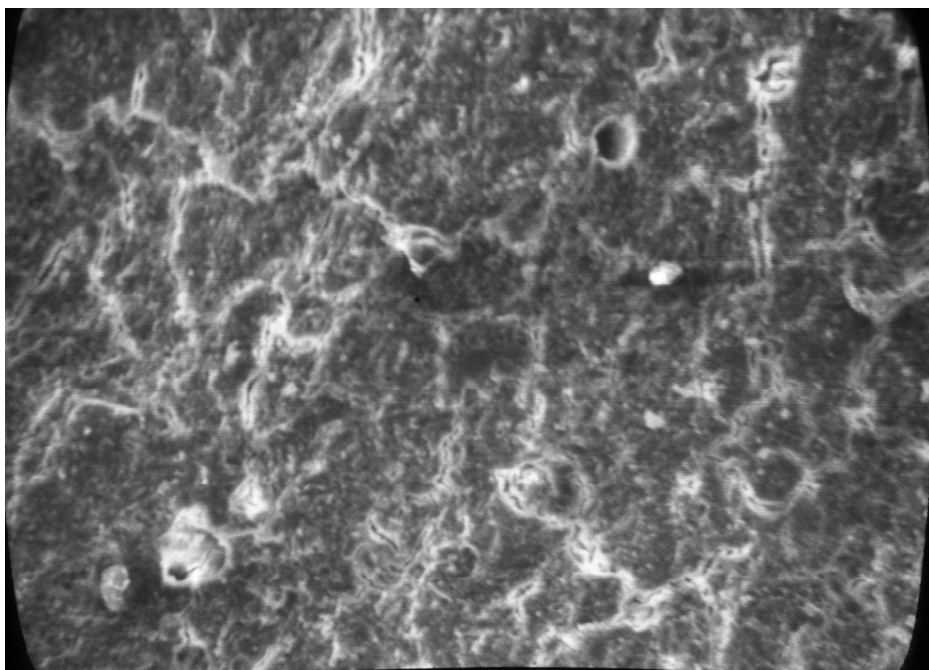


Рис. 31. ЦКО+NaOH (увеличение 200)

Приведенные электронно-микроскопические снимки показывают изменения в морфологии сорбентов в результате химической активации. Кислотная активация сорбентов приводит к очистке их поверхности и появлению дополнительных пор. При активации происходит увеличение размеров пор, что хорошо согласуется с данными текстурных характеристик.

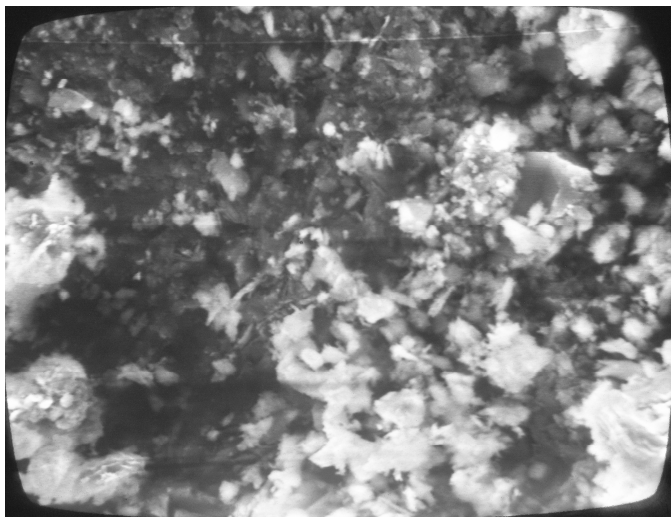


Рис. 32. Электронно-микроскопический снимок цеолита (Ц) (увеличение 2000)

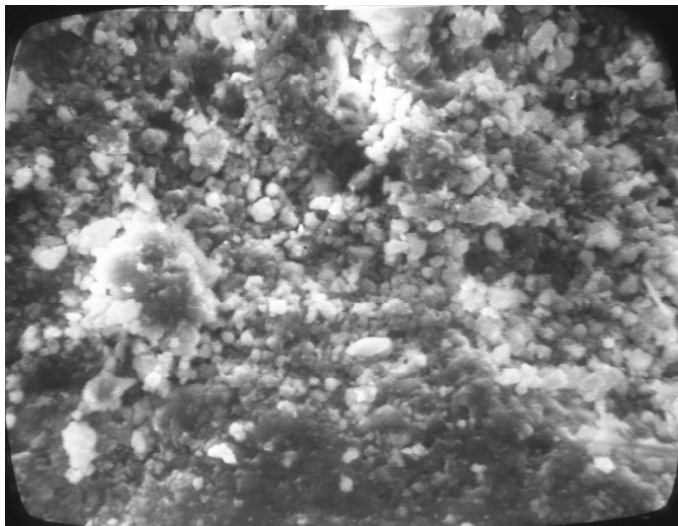


Рис. 33. Электронно-микроскопический снимок опоки 1 (увеличение 2000)

3. ЛАБОРАТОРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ И ОСУШКИ ВОЗДУХА

На основании полученных данных по минеральному и химическому составу, микроструктуре, текстуре и активности поверхности природных сорбентов можно сказать, что они характеризуются свойствами, позволяющими их использовать в качестве адсорбентов жидких и газовых сред. Адсорбционная способность природных сорбентов пропорциональна содержанию в них основополагающих компонентов: для цеолита - клиноптилолита, для опок - опал-кристобалита, для цеолитсодержащего кремнистого образования - суммарного содержания клиноптилолита и опал-кристобалита. Наибольшей адсорбционной активностью характеризуются сорбенты с высокой удельной поверхностью, объемом пор и наличием функциональных групп, способных образовывать прочные связи с адсорбатом. На катионообменную способность основное влияние оказывает суммарная катионообменная емкость сорбентов. Поскольку природные сорбенты работают в агрессивных жидких и газовых средах, они должны быть химически и механически прочными, водостойкими. Среди изученных природных сорбентов физико-механические показатели находятся в следующих пределах (табл. 19): насыпная плотность – $0,75-0,90 \text{ г/см}^2$, механическая прочность на раздавливание – $79-197 \text{ кг/см}^2$; водостойкость – $99,4-99,7 \%$, (без кипячения) – $98,3-99,0\%$ (с кипячением).

Согласно разработанным нами методическим указаниям на природные цеолиты и опоки, и на цеолитсодержащие кремнистые образования (ЦКО) [37, 38] все исследованные образцы удовлетворяют требованиям по насыпной плотности до $1,0 \text{ г/см}^3$ для цеолита и опок,

0,62-0,96 г/см³ - для ЦКО; по механической прочности (не менее 50 кг/см² - для цеолита и 70 кг/см² - для опок и ЦКО); по виброизносу - для всех сорбентов не более 3%; водостойкости - для всех сорбентов не менее 96%. Химическая активация природных сорбентов приводит к увеличению механической прочности от 79 до 160 кг/см². Показатели виброизноса и водостойкости для всех активированных сорбентов остаются практически на прежнем уровне.

Таблица 19

Физико-механические свойства природных сорбентов

Адсор- бент	Насып- ная плот- ность, г/см ³	Вибро- износ, %	Водостойкость, %		Механическая прочность на раздавливание, кг/см ²
			без кипяче- ния	с кипяче- нием	
Исходные					
Ц	0,90	0,3	99,5	99,0	180
O1	0,75	1,77	99,30	98,30	79
O2	0,80	0,90	99,4	98,9	100
ЦКО	0,76	0,15	99,7	98,6	197
Активированные					
Ц + HCl	0,92	0,8	99,7	99,2	182
O1 + HCl	0,79	0,9	99,2	98,1	103
O1 + NaOH	0,76	0,86	99,0	98,0	169,3
O2 + HCl	0,91	0,80	99,7	99,0	160
O2 + NaOH	0,90	0,85	99,5	98,8	150
ЦКО + HCl	0,82	0,15	99,8	98,0	196

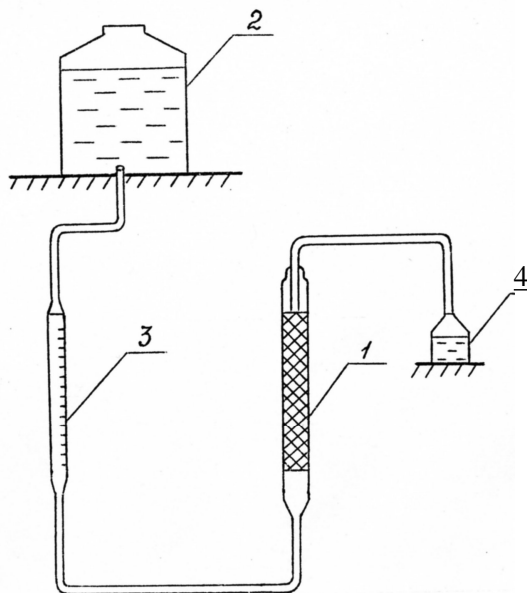
3.1 Очистка питьевой воды от ионов железа природными сорбентами и их активированными формами

В данном разделе показана возможность использования природных сорбентов для очистки питьевой воды от ионов железа.

Основным показателем, характеризующим качество очистки воды, является динамическая емкость по ионам Fe^{3+} . Для испытаний природных сорбентов в качестве очистителей питьевой воды взяты исходные образцы: Ц, О1, ЦКО; активированные формы: кислотные Ц, ЦКО, О1 и активированная щелочью О1. Оптимальные режимы активации цеолита и опоки были обоснованы в разд. 2. Для ЦКО была применена та же концентрация кислоты, что и для цеолита. Методика испытаний заключается в том, что сорбенты предварительно промываются водопроводной водой от пыли и прокаливаются при различных температурах. Оптимальные температуры прокаливания определяют по эндотермическим эффектам (см. табл. 15) термических кривых, соответствующих полному удалению адсорбированной воды: О1 - 190°C ; О2 - 240°C ; ЦКО - 300°C , Ц - 385°C (см. разд. 2.3). У активированных химическим путем сорбентов стадия предварительной промывки исключается. Подготовленный сорбент взвешивается и засыпается в адсорбционную колонку на $2/3$ по высоте. Адсорбционная колонка имеет внутренний диаметр 3 мм, рабочую высоту 47 см. Для определения эффективности очистки воды готовятся модельные растворы воды с содержанием ионов Fe^{3+} от 5 до 9,2 мг/л.

Очистка питьевой воды от ионов Fe^{3+} проводится на лабораторной установке (рис. 34). Очищаемая от ионов Fe^{3+} вода подается из емкости в адсорбционную колонку снизу вверх со скоростью 0,5 л/ч. Скорость подачи воды регулируется реометром. Пробы воды отбираются через 15-60 мин. Анализ

воды проводится на атомно-адсорбционном спектрофотометре. Согласно нормативным документам на питьевую воду, содержание железа в воде не должно превышать 0,3 мг/л [34].



*Рис. 34. Схема лабораторной
установки по очистке питьевой
воды:*

- 1 – адсорбционная колонка;*
- 2 – емкость с очищаемой водой;*
- 3 – реометр;*
- 4 – колба с очищенной водой*

В табл. 20 приведены сравнительные данные по очистке питьевой воды от ионов Fe^{3+} исходными и активированными сорбентами. Для сравнения в этой таблице показаны результаты очистки воды активированным углем, взятым из бытового родничка Родник 4М, и кварцевым песком, отобранном с Волжского водозабора. Сравнительные данные показывают, что среди исходных сорбентов наибольшей очищающей способностью от ионов Fe^{3+} обладает исходное цеолитсодержащее кремнистое образование (время адсорбции до ПДК составило 48 часов, динамическая емкость 0,098% при 100% степени очистки воды). Высокие показатели по очистке воды на ЦКО достигаются за счет содержания в составе различных групп адсорбционных материалов, а именно опал-кristобалита – 40%, цеолита – 23% и монтмориллонита – 9% (см. разд. 2, табл. 14). Природный цеолит адсорбирует ионы Fe^{3+} из воды до ПДК за 10,25 ч, активированный уголь - за 5,5 ч, кварцевый песок и опока - соответственно за 3,0 и 2,25 ч.

Из приведенных данных очевидно, что использование для очистки воды опоки в исходном состоянии нецелесообразно из-за низкого показателя динамической емкости, порядка 0,0053%. Динамическая емкость цеолита и активированного угля находится примерно на одном уровне в пределах 0,017-0,019%.

Химическая активация исследуемых пород способствует дальнейшему повышению показателей очистки воды. Так, у активированного цеолита и цеолитсодержащего кремнистого образования адсорбция возросла соответственно в 1,25 и 2 раза, а динамическая емкость - более чем в 2 раза. Активация опоки улучшает показатели качества очистки воды, время адсорбции составляет 6,25 часа, динамическая емкость - 0,080%.

Очистка воды природным цеолитом происходит лучше, чем опокой вследствие того, что сорбция ионов Fe^{3+} осуществляется по ионному обмену. Как показано в разд. 2.1,

Таблица 20

Сравнительные данные по очистке питьевой воды природными сорбентами

Адсорбент, активатор	Содержание Fe ³⁺ , мг/л		Степень очистки, %	Время адсор- бции до ПДК, t ч	Дина- ми- ческая ем- кость, %	РН среды	Срок ис- пыта- ния, ч	Вес адсор- бента, г
	До очистки	После очист- ки						
О1 исходная О1 + NaOH	5,0	0	100	2,25	0,0053	6,8-7,8	19,25	110
	5,0	0	100	6,25	0,080	8,4-10,4	20,75	105
Ц исходный Ц+HCl	9,2	0-3,3	64-100	10,25	0,017	7,4-7,7	18,0	162
	6,7	0	100	24,25	0,052	5,8-7,5	33,75	149
ЦКО исходное ЦКО + HCl	5,0	0	100	48,0	0,098	8,4	48	100
	5,0	0	100	60	0,229	6,3-7,2	60	120
Активированный уголь из фильтра Родник 4М	8,0	0-1,3	56-100	5,5	0,019	6,2-7,2	17,25	90
Кварцевый песок	8,00	0-1,3	83,7-100	3,0	0,0035	7,2-7,6	6,5	239

опока в естественном состоянии обладает низкой катионообменной способностью (29,48 мг-экв.) по сравнению с природным цеолитом, у которого суммарная катионообменная способность составляет 66,65 мг-экв. (см. табл. 13). Кварцевый песок почти не очищает воду от ионов Fe^{3+} . По степени очистки питьевой воды от ионов Fe^{3+} активированные сорбенты можно расположить в следующий ряд:



Таким образом, природные цеолиты, опоки и цеолитсодержащие кремнистые образования могут с успехом заменять применяемые в настоящее время для очистки воды активированный уголь и кварцевый песок.

3.2. Осушка воздуха с использованием природных и активированных сорбентов

Осушка воздуха в настоящее время является необходимой и важной стадией многих технологических процессов [46]. Результаты экспериментальных данных, приведенных в разд.1 и 2, обосновали возможность улучшения качества природных сорбентов путем достаточно простых и доступных методов активации. Изменение адсорбционных характеристик природных сорбентов в процессе активации применительно к процессу осушки воздуха оценивается по изотермам адсорбции воды. Для правильной оценки сорбционных характеристик для каждого образца установлена температура полной дегидратации. Эти температуры определены по эндотермическому эффекту на кривых ДТА, соответствующей полному удалению адсорбированной воды (см. разд. 2.3). Перед измерением адсорбции паров воды образцы сорбентов прокаливаются при этих температурах. В табл. 21 показаны результаты адсорбции паров воды природными и

активированными сорбентами. Для цеолита характерен крутой подъем изотермы в начальной области относительного давления от 0,05 до 0,11, что связано с его микропористостью, т.е. в основном адсорбционная емкость цеолита заполняется парами воды при низких давлениях.

Таблица 21

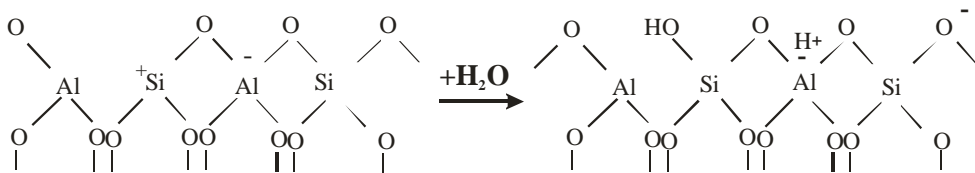
Статическая влагоемкость природных сорбентов

Адсорбент, активатор	Относительное давление паров p/p_s , %									
	0,05	0,11	0,33	0,47	0,53	0,65	0,75	0,84	0,92	0,98
O1	0,86	1,5	3,9	4,6	4,9	6,2	10,1	11,3	14,1	16,1
O1+ HCl	1,23	1,96	4,8	5,6	5,8	9,4	12,4	18,4	20,2	24,5
O1+NaOH	1,16	1,73	4,5	5,5	5,2	7,8	11,2	16,2	19,8	23,60
Ц	3,1	6,0	7,0	8,5	7,9	7,1	9,1	9,2	10,2	12,9
Ц + HCl	4,6	7,8	8,3	9,1	9,0	8,9	10,2	10,7	15,3	20,7
ЦКО	1,96	2,16	3,75	4,25	5,3	8,0	10,1	14,9	18,6	20,6
ЦКО + HCl	2,11	2,50	4,76	5,80	7,2	9,2	12,6	18,3	22,3	27,30
ЦКО+NaOH	2,0	2,07	4,11	4,35	6,2	8,4	11,9	16,7	19,4	22,3

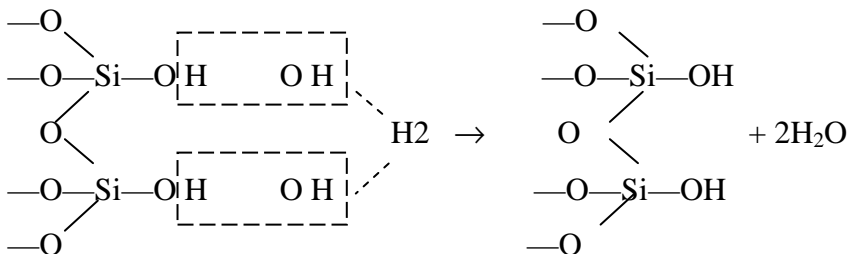
Наиболее мелкие поры цеолита соизмеримы с молекулами воды (см. введение, табл. 2). При p/p_s от 0,11 до 0,9 рост замедляется, далее в области высоких значений $p/p_s=0,9-0,98$ адсорбция довольно резко увеличивается, происходит капиллярная конденсация во вторичных порах. По величине статической влагоемкости исходный и активированный цеолиты отвечают требованиям, предъявляемым к искусственным цеолитам,

согласно которым величина статической влагоемкости (СВ) при $p/p_s=0,11$ должна быть не ниже 6 [71]. У активированного цеолита происходит повышение статической влагоемкости. Особенно резко это повышение отмечено при $p/p_s=0,84$.

У опоки и цеолитсодержащего кремнистого образования наблюдается противоположный характер адсорбции. Если при низких значениях p/p_s отмечается незначительная поглощающая способность, то по мере роста парциальных давлений происходит заметная адсорбция воды, которая увеличивается после активации. В целом механизм сорбции воды на цеолите и опоках можно представить в следующем виде. При сорбции воды природным цеолитом происходит взаимодействие протона стабилизирующего центра AlO_4 и гидроксильной группы на электроноакцепторном центре SiO_3^+ :



В случае опоки при сорбции воды происходит отщепление протона с образованием молекулы воды, которая адсорбируется в порах:



Динамическая влагоемкость цеолита и опоки в исходном состоянии (при начальном содержании паров воды в воздухе

порядка 10-15 г/см³) невысокая и составляет ~ 4%, обеспечивая глубину осушки до точки росы 57-59°С. Довольно высокие значения по парам воды имеет исходное цеолитсодержащее кремнистое образование. Динамическая влагоемкость равна 5,4%, точка росы - порядка 64°С (табл. 22).

Таблица 22

Динамическая влагоемкость по парам воды природных сорбентов

Адсорбент, активатор	Динамическая влагоемкость, % (Снач.=10-15 г/см)	Точка росы, °С
О1	4,0	-57
О1 + HCl	4,7	-65
О1 + NaOH	4,3	-59
Ц	3,9	-59
Ц + HCl	4,2	-62
ЦКО	5,4	-64
ЦКО + HCl	5,5	-68

Таким образом, на основании вышеизложенного рассмотренные сорбенты можно предложить для загрузки на компрессорных установках газоперерабатывающих заводов для предварительной осушки газа до точки росы – 58 - 62°С либо в качестве защитного слоя для предотвращения разрушения искусственных адсорбентов. Для глубокой осушки нефтяных газов и воздуха необходимо проведение дополнительных исследований по комбинированным методам модифицирования, например кислотно-солевым или щелочно-солевым.

4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ АКТИВАЦИИ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ

На основании полученных данных разработаны технологические схемы активации природных минеральных сорбентов. Технология активации сорбентов проста и хорошо воспроизводима.

В условиях реального производства переработка природных сорбентов разбита на два основных этапа:

1) первичная переработка природных минеральных сорбентов, включающая операции добычи, транспортировки, дробления и классификацию сырья;

2) вторичная переработка природных сорбентов, состоящая в их химической и термической активации с последующей классификацией, упаковкой и получением модифицированных продуктов.

Осуществление данных операций возможно только на соответствующем химическом производстве, оборудованном рядом необходимых емкостных приборов с обвязкой трубопроводами и насосами, при наличии соответствующих очистных сооружений. В составе стоков данного производства будут как щелочные, так и кислые отходы. Производство активированных сорбентов аналогично производству сульфоуглей. Стоимость отечественных синтетических цеолитов с аналогичными технологическими характеристиками составляет от 200 \$ за тонну и выше. На стоимость активированных сорбентов влияет удаленность месторождений от пунктов переработки, поэтому целесообразно строить перерабатывающие заводы непосредственно на месторождениях. На рис. 35 – 36 приведены технологические схемы кислотной и комплексной (кислотно-щелочной) активации природных минеральных сорбентов.

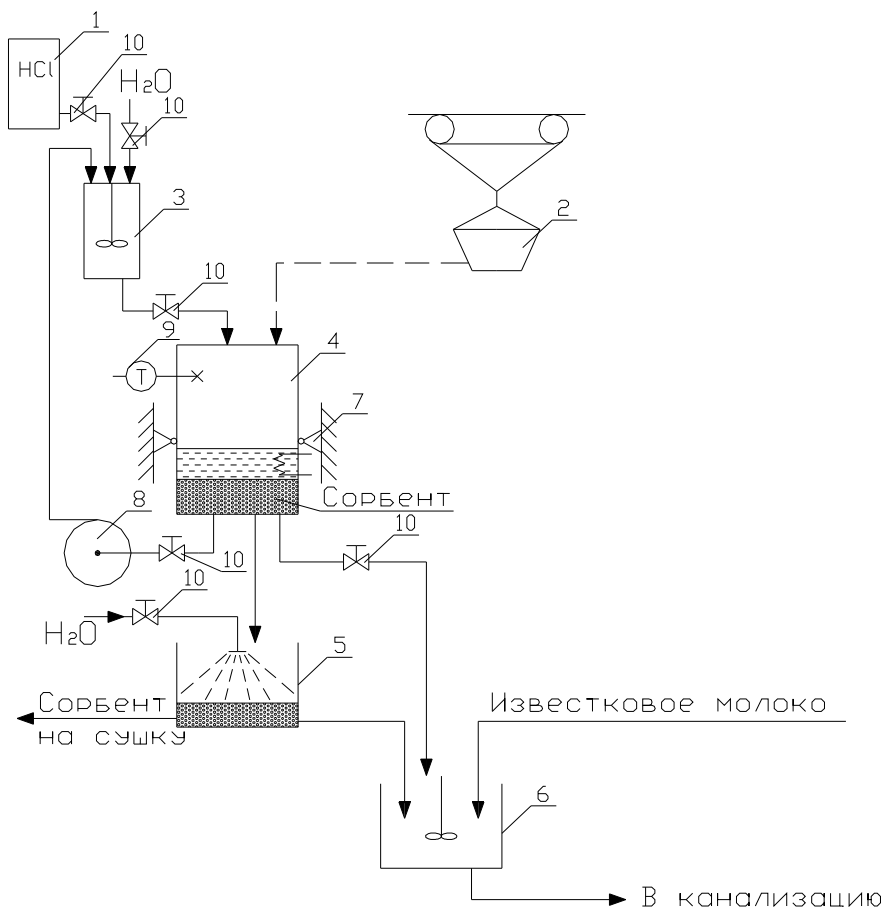


Рис. 35. Технологическая схема кислотной активации природного минерального сырья:

- 1 - емкость с концентрированной кислотой; 2 - тельфер;
3 - узел приготовления растворов; 4 - реактор; 5 - узел промывки; 6 - узел нейтрализации кислых стоков;
7 - нагреватель; 8 - насос; 9 - термопара; 10 - краны.*

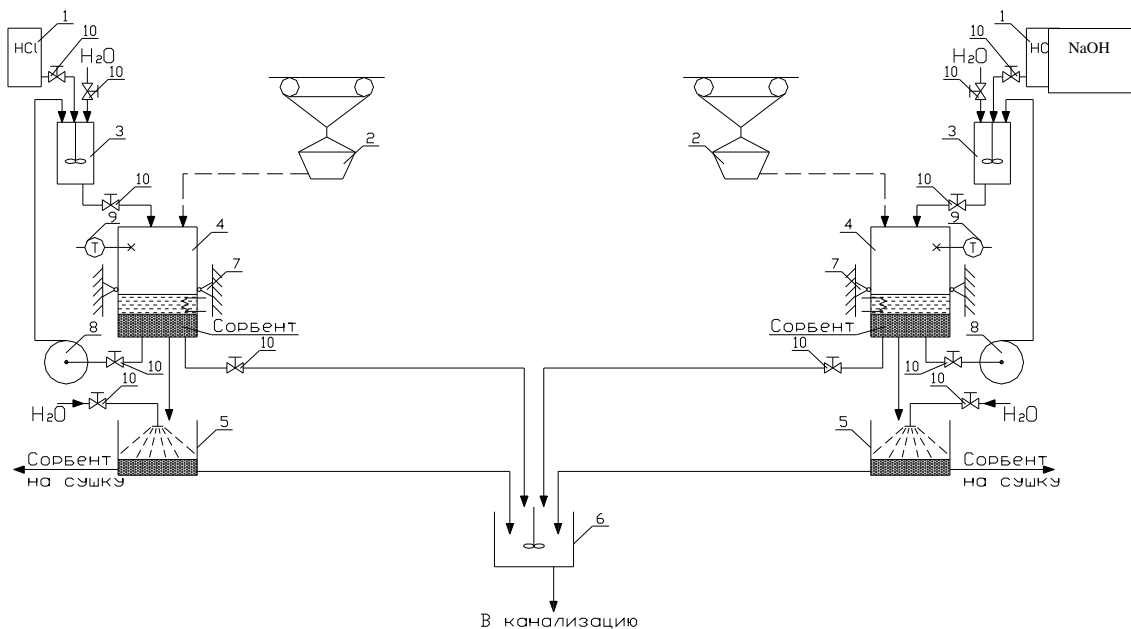


Рис. 36. Технологическая схема комплексной активации природного минерального сырья:

*1 - емкости с концентрированной кислотой и щелочью; 2 – тельфер;
3 - узлы приготовления растворов; 4 – реакторы; 5 - узлы промывки;
6 - узел нейтрализации кислых стоков; 7 – нагреватели; 8 – насосы;
9 – термомпары; 10 - краны*

Установка представляет собой технологическую линию, состоящую из реактора с эмалевым покрытием для агрессивных сред, обогреваемого нагревателями, емкости хранения и приготовления растворов кислоты, узла промывки и нейтрализации кислых стоков.

Активация цеолита проводится 7% раствором соляной кислоты в течение двух часов при массовом соотношении Т: Ж=1:2 в режиме кипения. Процесс активации цеолита происходит по ионообменному механизму в результате замещения ионом H^+ (протоном) части катионов обменного комплекса (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Вследствие активации цеолит частично переводится в водородную (Н-форму). При этом удельные затраты активатора соляной кислоты (HCl) на единицу массы сорбента определяются уменьшением суммы содержания катионов обменного комплекса (табл. 13). По экспериментальным данным остаточная концентрация соляной кислоты в растворе после завершения активации составляет 4,48%, а удельные затраты соляной кислоты собственно на процесс активации 5,04 г/100 г цеолита.

После активации происходит фильтрация (отделение) раствора активатора от сорбента. При этом часть раствора активатора, насыщающая сорбент, попадает на стадию промывки. С учетом параметра водопоглощения активированного сорбента (36,05%) удельное количество соляной кислоты, выводимое на стадию промывки, составит 1,615 г/100 г сорбента. Общие затраты HCl составляют 4,135 г/100 г сорбента, или 41,35 кг/т. Удельные потери соляной кислоты с промывными водами составят 1,615 г/100 г сорбента, или 0,443 моль/100 г сорбента.

Технологическая схема щелочной активации природных сорбентов аналогична кислотной. Активация опоки проводится 5,5% раствором гидроксида натрия в течение 2,75 ч при массовом соотношении Т:Ж=1:2 в режиме кипения. NaOH, взаимодействуя с опокой, расходуется в основном на

растворение аморфного кремнезема, содержание которого в исходной пробе О1 составляет 61,18%, в активированном образце - 53,04%. Таким образом, остаточная концентрация гидроксида натрия - 0,0825%. С учетом того, что водопоглощение активированной опоки составляет 129,75%, а также с учетом малой концентрации активатора отделение активатора для повторного использования не имеет смысла. Следовательно, удельные затраты NaOH составляют 11 г/100 г сорбента, или 110 кг/т. Удельные потери гидроксида натрия с промывными водами составят 0,165 г/100 г сорбента. Кроме того, в промывных водах содержится силикат натрия 0,135 моль/100 г сорбента. Образовавшийся в результате щелочной активации силикат натрия может использоваться в качестве сырья для производства жидкого стекла.

Для снижения затрат на производство активированных сорбентов рекомендуется проводить одновременно кислотную и щелочную активацию.

Смешение промывных вод процессов активации опоки и цеолита (при соотношении количества промывных вод, полученных от активации 163 массовых частей опоки и 100 массовых частей цеолита) приведет к их полной нейтрализации, а после отделения кремнегеля (H_2SiO_3) к возможности повторного использования или к сбросу в канализацию.

Калькуляция затрат на первичную и вторичную переработку неорганических природных минеральных сорбентов приведена в табл. 23, 24. Переработка сорбентов проводится непосредственно на месторождении. По сравнению с производством синтетических цеолитов с аналогичными технологическими характеристиками, стоимость которых составляет от 200 \$ за тонну и выше, себестоимость активированных природных минеральных сорбентов составляет порядка 5000 руб. за тонну, что приводит к значительному экономическому эффекту.

Приведенные технологические схемы активации природных сорбентов позволяют целенаправленно изменять химическую природу поверхности, улучшать физико-механические показатели и адсорбционно-текстурные свойства. Это важно с позиций значительного расширения сфер применения природных сорбентов в различных технологических процессах.

Таблица 23

Калькуляция затрат на стадии первичной переработки
(на 1т карьерного сырья)

№ п/п	Наименование статьи затрат	Единица измере- ния	Цена, руб.	Расход	Стои- мость, руб.
1	2	3	4	5	6
1	Сырье: цеолит, опока	т	50	1	50
2	Электро энергия на технологические цели	кВт. час	2,283	240	547
3	Основная заработная плата производственных рабочих (рабочий день)	руб.	8000	0.5	180
4	Дополнительная заработная плата производственных рабочих	руб.	632	7,9% от п.3	14

Окончание табл.23

1	2	3	4	5	6
5	Отчисления на социальное страхование	руб.	2261	26,2% Σ от п.3,4	51
6	Общепроизводственные расходы	руб.	-	10% Σ от п.1-5	84
7	Общехозяйственные расходы	руб.	-	10% Σ от п.1-5	84
8	Затраты на вспомогательное производство	руб.	-	15% Σ от п.3-4	29
9	Себестоимость	руб.	-	Σ от п.1-8	1039
10	Прибыль	руб.	-	14% Σ от п.1-8	145
11	НДС	руб.	-	18% Σ от п.9	213
12	Цена	руб.	-	Σ от п.1-11	1397

Таблица 24

Калькуляция затрат на производство 1т модифицированных сорбентов

№ п./ п.	Наименование статьи затрат	Едини- ца измере- ния	Цена, руб.	Расход	Стои- мость, руб.
1	2	3	4	5	6
1	Сырье	т	1397	1т	1397
2	Соляная кислота (37%)	т	1834	0,15	275
3	Электра энергия на технологические цели	кВтч	2,289	240	549
4	Вода	м ³	20,73	10	207,3
5	Основная заработная плата производственных рабочих	руб.	8000	1 день	360
6	Дополнительная заработная плата производственных рабочих	руб.		7,9% от п.5	28

Окончание табл. 24

1	2	3	4	5	6
7	Отчисления на социальное страхование	руб.		26.2% Σот п.5-6	102
8	Общепроизводственные расходы	руб.		10% Σот п.1-7	292
9	Общехозяйственные расходы	руб.		10% Σот п.1-7	292
10	Затраты на вспомогательное производство	руб.		15% Σот п.5-6	58
11	Себестоимость	руб.	-	Σ п.1-10	3560
12	Прибыль	руб.	-	14%	498
13	НДС	руб.	-	18%	730
14	Цена	руб.	-		4788

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии предложены простые и доступные способы активации сорбентов (кислотная и щелочная обработка). Показано, что основными факторами, регулирующими полезные свойства цеолита при кислотной активации, являются мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и степень сохранности кристаллической структуры.

Для опок важными параметрами для выбора условий щелочной активации являются текстурные показатели, которые определяются по матрице планирования двухфакторного эксперимента. Выбор режима кислотной активации опок проводится по изменению показателя диоксида кремния (SiO_2). Для ЦКО важным показателем является содержание SiO_2 и CaO .

По указанным факторам обосновано, что для цеолитовой породы наиболее эффективным способом активации является обработка 7% соляной кислотой в режиме кипения в течение 2 ч при соотношении фаз Т:Ж 1:2.

Оптимальными способами активации кремнистых образований (опок) выбраны обработка 5,5% NaOH в течение 2,75 ч для получения сорбционно-фильтрующего материала для очистки воды и обработка 20% HCl в течение 2 ч для процессов осушки воздуха. Для ЦКО оптимальной признана обработка 7% HCl в течение 20 мин.

В монографии рассмотрен комплекс физико-химических и адсорбционных методов испытаний природных сорбентов и установлено, что химическая активация приводит к изменению не только химических и минеральных составов, но и структурных характеристик сорбентов. Это позволяет моделировать их свойства.

В монографии указано, что в формировании микро-, мезо- и макропористого пространства природных сорбентов определяющую роль играет основной породообразующий компонент: у цеолита – клиноптилолит; у опоки – опал -

кристобалит; у цеолитсодержащего кремнистого образования – суммарное влияние содержания двух фаз. Цеолит характеризуется микро- и мезопористостью, опоки и цеолитсодержащее кремнистое образование в основном мезопористые. Варьируя типом активирующего агента, возможно формировать пористую структуру природных сорбентов в широком диапазоне микро–, мезо–, и макропор для последующей избирательной сорбции различных молекул. Таким образом, зная химические и минеральные составы, текстурно-структурные особенности природных минеральных сорбентов и их изменения в процессе химической активации, можно получать новые эффективные адсорбенты из природного минерального сырья.

В монографии также приведены опыты по очистке питьевой воды от ионов Fe^{3+} и осушке воздуха и газов, на основании которых сделано заключение, что активированные сорбенты могут с успехом заменять применяемые в настоящее время для этих целей дорогостоящие искусственные цеолиты, такие как NaA и активированный уголь.

На основании полученных результатов испытаний разработаны технологические схемы активации природных сорбентов, которые позволяют целенаправленно изменять химическую природу поверхности, улучшать физико-механические показатели и адсорбционно-текстурные свойства. Это важно в плане значительного расширения сфер применения природных сорбентов в различных технологических процессах

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Алыков, Н.Н. Опоки Астраханской области / Н.Н. Алыков, Т.В. Алыкова, Н.М. Алыков. - Астрахань.: Издательский дом Астраханский университет, 2005. -140 с.
2. Аринов,Э.А. Модифицирование клиноптилолита уксусной кислотой / Э.А. Аринов, С.З.Муминов, А.М. Мирсалимов // Узбекский химический журнал. - 1977. - №5. - С.27-29.
3. Ахлестина, Е.Ф. Атлас кремнистых пород мела и палеогена Поволжья /Е.Ф.Ахлестина, А.В. Иванов. - Саратов: Государственный учебно-научный центр Колледж, 2000. - 166 с.
4. Беренштейн, Б.Г. Термоустойчивость цеолитов группы гейландита-клиноптилолита / Б.Г. Беренштейн // Методы исследований в области технологии редкометального сырья и охраны окружающей среды. - М.: Недра, 1982. - 25-31 с.
5. Богданова, В.И. Относительная кислотоустойчивость цеолитов как диагностический признак и качественная характеристика /В.И. Богданова, И.А. Белицкий // Материалы всесоюзного семинара Сиб. отд. АН СССР Институт геологии и геофизики. – Новосибирск, 1985. - С.64-79.
6. Богданова, В.И. Устойчивость природных цеолитов в соляной кислоте /В.И. Богданова, И.А. Белицкий // Геология и геофизика. - 1986. - №4. - С.44-53.
7. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек.- М.: Мир, 1976. - 782 с.
8. Быков, В.Г. Природные сорбенты / В.Г. Быков, Н.Е. Щербатюк. - М.: Наука, 1967.
9. Василенко, Л.В. Закономерности декатионирования синтетического морденита / Л.В. Василенко // Химия и технология топлив и масел. - 1982. - №6. - С.10-11.
10. Власов, В.В. Рентгенографический количественный минералогический анализ цеолитовых (клиноптилолитовых)

- вых) пород / Власов, В.В., Волкова С.А // Рентгенография минерального сырья. М.: Недра, 1979. -№10.-С.25-33.
11. Горбачев, Б.Ф. Зависимость физико-химических и адсорбционных свойств природных цеолитов промышленного типа от режима кислотной активации / Б.Ф. Горбачев, Г.И. Розинберг, Р.Ш Харитоновна // Труды Советско-Болгарского симпозиума по исследованию физико-химических свойств природных цеолитов. Природные цеолиты. - Тбилиси.1979. - С.72-214.
 12. Грановский, Р.Р. Влияние вибрационного воздействия на свойства синтетических цеолитов, сформированных с цеолитным связующим / Р.Р. Грановский // Журнал прикладной химии. -1975. - №8. – С.1696-1699.
 13. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С.Грег, К М., Синг. - М.: Мир, 1984. - 306 с.
 14. Грязев, Н.Н. Об адсорбционно-структурной классификации осадочных кремнистых пород / Н.Н. Грязев., В.А. Копейкин // Реферативный сборник ВИЭМС, сер. Геология. – М., 1972. - №4.
 15. Дистанов, У.Г. Кремнистые породы СССР / У.Г. Дистанов. - Казань Тат. кн. изд-во, 1976. – 412 с.
 16. Дистанов, У.Г. Минеральное сырье. Опал-кристобалитовые породы / У.Г. Дистанов. Справочник. - М.: Геоинформмарк, 1998. -28 с.
 17. Дистанов У.Г. Минеральное сырье. Сорбенты природные / У.Г., Дистанов, Т.П. Конюхова. - М.: Геоинформмарк, 1999. -42 с.
 18. Дистанов, У.Г. Природные сорбенты СССР / У.Г. Дистанов., А.С. Михайлов, Т.П. Конюхова. - М.: Недра, 1990. - 208 с.
 19. Дубинин, М.М. Поверхность и пористость адсорбентов / М.М. Дубинин // Труды конференции по вопросам геологии и применения природных цеолитов. – Тбилиси, 1985. -С.79-88.

20. Жданов, С.П. Химия цеолитов / С.П.Жданов, Е.Н. Егорова. - Л.: Наука, 1968. -158 с.
21. Карнаухов, А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухов. - Новосибирск: изд-во Наука, 1999. - 470 с.
22. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. - М.: Химия, 1984. - 512 с.
23. Мдивнишвили, О.М. Кристаллические основы регулирования свойств природных сорбентов. / О.М Мдивнишвили. - Тбилиси: Мецниереба, 1983. -150 с.
24. Мелконян, Р.Г. Аморфные горные породы и стекловарение / Р.Г. Мелконян. - М.: изд-во НИИ Природа ООО Хлебинформ, 2002. -266 с.
25. Мирсалимов, А.М. Модифицирование клиноптилолита органическими веществами / А.М. Мирсалимов, С.З. Муминов // Регулирование поверхности и свойств минеральных дисперсий. - Ташкент: Фан, 1984. - 125 с.
26. Михайлов, А.С. Минеральное сырье. Цеолиты. Справочник / А.С. Михайлов, У.Г. Дистанов. - М.: изд-во Геоинформмарк, 1999. -30 с.
27. Неметаллические полезные ископаемые СССР. Справочное пособие / Под редакцией В.П. Петрова. - М.: Недра, 1984. - 407 с.
28. Нетрадиционные виды минерального сырья / Под редакцией У.Г.Дистанова, А.С. Филько. - М.: Недра, 1990. - 261 с.
29. Петров, В.П. Сырьевая база кремнистых пород СССР и их использование в народном хозяйстве / В.П. Петров. - М.: Недра, 1976. -105 с.
30. Плаченков, Т.Г. Порометрия / Т.Г Плаченков, С.Д. Колосенцев. - Л.: Химия, 1988. -176 с.
31. Природные цеолиты в народном хозяйстве // Всесоюзное совещание: тезисы докладов. - Новосибирск. 1990. - С.229.

32. Пряников, В.П. Система кремнезема / В.П. Пряников. - Л.: Стройиздат, 1971. -224 с.
33. Рабо, Д. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Д. Рабо Т.1. - М.: Мир, 1980. - 93 с.
34. СанПин 2.1.4. 1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды центрального водоснабжения. Контроль качества. - М.: Минздрав, 2002. - 103 с.
35. Саутин, С.Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии / С.Н. Саутин. - Л.: Химия, 1975. - 50 с.
36. Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии // Труды X международной конференции. - М.: Граница, 2006. - 436 с.
37. Технологическая оценка качества на разных стадиях ГРП исходных и активированных цеолитсодержащих кремнистых пород для использования в нетрадиционных направлениях (для очистки питьевых и сточных вод, осушки нефтяных газов и воздуха, для производства агрохимических материалов и жидкого стекла) / сост. Т.П. Конюхова [и др.]; ЦНИИГеолнеруд. - Казань. 2002.- 103 с.
38. Технологическая оценка качества природных и активированных цеолитов и опок на разных стадиях ГРП для использования в нетрадиционных областях (для очистки питьевых и сточных вод, осушки нефтяных газов и воздуха, очистки дымовых газов ТЭЦ, сероочистки углеводородного сырья, для производства жидкого стекла и агрохимических удобрений) / сост. Т.П. Конюхова [и др.]; ЦНИИГеолнеруд.- Казань. 1997. -180 с.
39. Труды конференции по вопросам геологии, физико-химических свойств и применения природных цеолитов. - Тбилиси: Мецниереба, 1985. -381 с.
40. Фенелонов, Б.В. Введение в физическую химию формирования супро-молекулярной структуры адсорбентов

- и катализаторов / Б.В. Фенелонов. - Новосибирск: изд-во СО РАН, 2004. -442 с.
41. Цеолитсодержащие породы Татарстана и их применение / Под редакцией А.В.Якимова. - Казань: изд-во Фен, 2001. - 176 с.
 42. Цицишвили, Г.В. Природные цеолиты / Г.В. Цицишвили - М.: Химия, 1985. -224 с.
 43. Челищев, Н.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья / Н.Ф. Челищев, Б.Г Беренштейн, В.Ф. Володин. - М.: Недра, 1987. -176 с.
 44. Челищев, Н.Ф. Ионообменные свойства высококремнистых природных цеолитов / Н.Ф.Челищев, В.Ф.Володин, В.Л. Крюков. - М.: Наука, 1988. - 129 с.
 45. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt.1, Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem., 31, 1972. P.578.
 46. Патент 2143311 РФ,. МКИ В 01D 53/28, ВО1 J 20/18. Способ осушки воздуха и нефтяных газов / Т.П.Конюхова, Д.А.Кикило, О.А.Михайлова, Т.Н.Чуприна; заявитель и патентообладатель ЦНИИГеолнеруд. -№97120004/12; заявл. 02.12.97; опубл. 22.12.99.
 47. Патент 2255926 РФ, МКИ G 3 / 04, С 05 F. Способ биологической активации природных цеолитов./ М.Г.Меркушева, Е.Г.Инешина; заявитель и патентообладатель ИОЭБ СО РАН, ВСТТУ.-№ 2004109978/15; заявл, 01.04.2004; опубл. 10.07.2005.
 48. Патент 2141374 РФ, МКИ ВО1 J 20/10. Способ получения сорбента / А.А.Данилов, В.С.Коромыслов, А.В.Сентяков; заявитель и патентообладатель А.А.Данилов, В.В.Сериков. - №98122486/12; заявл, 15.12.98; опубл. 20.11.99.
 49. Патент 2141375 РФ, МКИ ВО1 J 20/10. Способ получения адсорбента / А.А.Данилов, В.В.Сериков, А.В.Сентяков; заявитель и патентообладатель А.А.Данилов, В.В.Сериков. - .№98122487/12; заявл, 15.12.98; опубл. 15.12.98.

Условные сокращения

Ц – цеолит

ЦКО – цеолитсодержащее кремнистое образование

O1 – опока месторождения Килачево

O2 – опока месторождения Сингелей

ОКТ – опал-кристобалит-тридимитовая фаза

РЦФ – рентгеноаморфная цеолитовая фаза

РАМ – рентгеноаморфная фаза

ММ – монтмориллонит

Пш – полевые шпаты

Сл – слюда

СВ – статическая влагоемкость

Т – твердая фаза

Ж – жидкая фаза

ОЕ – обменная емкость

РКФА - рентгенографический фазовый анализ

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	5
1. ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ АКТИВАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ	17
1.1. Кислотные методы активации	19
1.1.1. Активация в режиме кипения	21
1.1.2. Активация методом пропитки	30
1.2 Щелочной метод активации	36
2. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВОВ, МИКРОСТРУКТУРЫ, ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НЕОГРАНИЧЕСКИХ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СОРЕБЕНТОВ	42
2.1. Изменение химического состава при активации природных сорбентов	43
2.2. Изменение минерального состава при активации природных сорбентов	48
2.3. Термические характеристики исходных и активированных форм природных сорбентов	55
2.4. Изучение химии поверхности природных сорбентов	62
2.5. Результаты исследований сорбентов методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на протонах (ПМР)	67
2.6. Анализ текстурных характеристик природных сорбентов	75
2.7. Морфологические особенности природных минеральных сорбентов (электронная микроскопия)	85
3. ЛАБОРАТОРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ НЕОГРАНИЧЕСКИХ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СОРЕБЕНТОВ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ И	90

ОСУШКИ ВОЗДУХА	
3.1 Очистка питьевой воды от ионов железа природными сорбентами и их активированными формами	92
3.2. Осушка воздуха с использованием природных и активированных сорбентов	96
4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ АКТИВАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	109
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	111
УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ	116