

Т. З. Лыгина, А. М. Губайдуллина, И. Н. Ваганов,
О. А. Михайлова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ ПРИРОДНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ключевые слова: материалы, сорбционные, методы, анализ

Комплексом методов анализа, включающих низкотемпературную сорбцию азота, ртутную порометрию, гелиевую пикнометрию и рентгенографический анализ были изучены природные минеральные соединения. В результате анализа опубликованных материалов и проведенных экспериментальных исследований предложены перспективные природные объекты для получения сорбционных материалов.

Keywords: sorption materials, methods, analysis

Complex methods of analysis, including the low-temperature nitrogen sorption, mercury porosimetry, helium pycnometry and X-ray analysis, were studied natural mineral compound. An analysis of published materials and conducted experimental studies proposed perspective natural objects for for receiving sorption materials.

Введение

Природные неорганические соединения относятся к числу наиболее востребованных различными отраслями промышленности материалов. Они отличаются разнообразием составов, текстурных и структурных особенностей, физико-механических показателей, а некоторые из них обладают ярко выраженными адсорбционными и ионообменными свойствами. В связи с этим их можно отнести к объектам многоцелевого назначения.

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

Качество природных сорбентов в общем случае определяется их химическим и минеральным составом, природой поверхности, характером пористой структуры, прочностными и другими свойствами [1]. Важным свойством неорганических природных сорбентов является возможность улучшения их качества путем применения различных методов активации и модифицирования, а также сочетанием в готовом продукте нескольких видов природных сорбентов [2]. Это дает возможность создавать новые материалы с заданными физико-химическими и технологическими свойствами применительно к решению конкретных задач.

Экспериментальная часть

Задачей нашей работы был анализ опубликованных материалов и результатов проведенных нами исследований с целью обоснования выбора перспективных природных объектов для получения сорбционных материалов.

Комплексом методов, включающих низкотемпературную сорбцию азота, ртутную порометрию и гелиевую пикнометрию были изучены раз-

меры и количество пор в природных минеральных соединениях. Для определения структурного состояния был использован метод рентгеновской дифрактометрии.

Результаты и их обсуждение

В результате все исследованные объекты были разделены на три группы (табл.1). 1 группа - это сложные алюмосиликаты (глауконитовые пески, бентониты и цеолиты), обладающие ярко выраженной кристаллической структурой; 2 группа - кремнистые и биоминеральные соединения (диатомиты, опоки и трепела, верховые торфа), относящиеся к аморфным гелево-пористым структурам; 3 группа представлена алюмосиликатными природными сорбентами, в которой сочетаются минеральные фазы с кристаллической и полностью разупорядоченной (аморфной) структурой. К этой группе относятся цеолитсодержащие кремнистые породы. Как видно из таблицы, все выделенные группы характеризуются различным типом пористости.

В настоящее время Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC) официально принята классификация твердых пористых тел, в основу которой положен размер пор [3]. Согласно этой классификации и полученных нами результатов природные сорбенты подразделяются на микропористые с размером пор $< 20\text{\AA}$, мезопористые от $(20-500\text{\AA})$ и макропористые $(>500\text{\AA})$. Размеры микропор изученных природных сорбентов соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул, поэтому систему микропористый адсорбент + адсорбат можно рассматривать как однофазную. Нижним пределом радиуса микропор можно считать значение $\approx 1\text{\AA}$, соответствующее критическому диаметру молекулы гелия (2\AA), проникающего практически во все пустоты природных сорбентов. Адсорбция в микропорах, как правило, протекает по механизму объемного заполнения пор [4]. Мезопоры природных сорбентов обладают развитой удельной поверхностью, на которой последовательно протекает вначале мономолекулярная, а затем полимолекулярная адсорбция, завершаемая заполнением пор по механизму капиллярной конденсации.

Таблица 1 - Группы минеральных сорбентов

Группы	Минеральный вид сорбента	Структурный состав	Тип структуры	Тип пористости	Текстурные характеристики				Характер преобладающей адсорбции
					Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Объем пор, см ³ /г суммарный	Истинная плотность, г/см ³	Пористость, %	
I	Цеолит <i>исходный активиров.</i>	Ярко выраженная кристаллическая структура	Каркасные цеолитового типа	Микропористость (размер пор < 20Å)	15-60 40-100	0,045-0,3 0,1-0,4	2,0-2,5 2,0-2,4	8-40 15-30	Молекулярная адсорбция, катионный обмен
	Бентонитовые глины <i>исходные активиров</i>		Слоистые и ленточно-слоистые разбухающие глинистого типа	Микро- и мезопористость (размер пор < 20 до 500Å)	35-160 40-180	0,2-0,4 0,25-0,5	2,1-2,8 2,0-2,7	5-38 10-60	Катионный обмен, в меньшей степени молекулярная адсорбция
	Глауконит <i>исходный активиров.</i>		Слоистые неразбухающие глинистого типа	Макро- и микропористость (размеры пор < 20 Å и >500Å)	15-40 20-60	0,025-0,2 0,05-0,3	2,6-2,9 2,4-2,8	8-30 10-40	Катионный обмен
II	Диатомит, <i>исходный активиров</i> (опока, трепел), верховой торф <i>исходный активиров</i>	Аморфные	Силикатные опалового типа,	Мезо- и макропористость, реже микропористость (диаметр пор от 20-500Å и выше)	30-180 45-210	0,9-1,3 1,0-2,5	2,2-2,5 2,0-2,4	55-90 65-95	Молекулярная адсорбция
			Органо-минеральный тип		60-150 70-180	0,2-0,7 0,25-0,5	2,2-2,7 2,3-2,5	30-55 30-80	
III	Цеолитсодержащие кремнистые природные соединения <i>исходные активир.</i>	Сочетание кристаллических и аморфных фаз	Каркасные цеолитового и ленточно-слоистого типа, кремнистые разупорядоченные соединения	Мезо- и макропористость, микропористость (размер пор от 20-500Å и выше)	50-120 60-140	0,15-0,20 0,23-0,35	2,3-2,6 2,2-2,4	20-50 30-60	Молекулярная адсорбция

Величиной адсорбции наиболее крупной разновидности пор природных сорбентов – макропор обычно пренебрегают. Сорбция на мезо- и микропорах играет важную роль для активированных природных сорбентов, однако, для нативных природных образцов ее значения очень низки, при этом макропоры являются своеобразной транспортной артерией для доставки адсорбата в микро- и мезопоры сорбента. Этот факт был установлен многими исследователями для синтетических сорбентов [5,6,7].

Как видно из таблицы 1 все выделенные группы природных сорбентов имеют широкие вариации текстурных параметров, характеризующих их сорбционную активность. Нами были проведены эксперименты по сорбции нефтепродуктов для глаукони-

та (1 группа природных сорбентов), трепела (2 группа природных сорбентов), цеолитсодержащей кремнистой породы (3 группа природных сорбентов) и смеси природных сорбентов, состоящей из торфа (70 %) и трепела (30 %). В качестве сравнения приведены данные по образцам, прошедшим различные стадии активации (табл. 2). В модельные растворы объемом 500 мл насыпалось 25 г минерального сорбента. Затем смесь перемешивалась на магнитном перемешивающем устройстве ПЭ-6100 в течение 1 часа с диапазоном вращения якоря 800 об/мин. Сорбционная емкость по нефтепродуктам определялась по отношению массы впитавшегося нефтепродукта к массе адсорбента (г нефтепродукта на 1 г адсорбента).

Установлено, что активация природных неорганических соединений сопровождается повышением удельной поверхности, объема пор, пористости и снижением истинной плотности, что приводит к повышению сорбционной емкости практически для всех сорбентов 1 и 3 группы, а также их смесей приблизительно на 30% (табл. 2).

Таблица 2 - Сорбционная емкость по нефтепродуктам для природных сорбентов

Наименование нефтепродукта	Масса поглощенного вещества, г на 1 г сорбента		
	группы		
	1	2	3
Бензин ¹	4,5	5,1	4,2
Дизельное топливо ²	5,1	5,5	4,9
Минеральное моторное масло ³	5,3	5,8	5,2
Активированные формы			
Бензин ¹	5,2	6,3	5,1
Дизельное топливо ²	6,4	6,6	6,2
Минеральное моторное масло ³	6,8	7,0	6,4

¹ГОСТ 51313-99 Бензины автомобильные Общие технические требования.

²ГОСТ 305-82.Технические условия

³Лукойл-супер SAE 15W-40 API CF4/SG

Таким образом, для успешного внедрения в промышленность природных неорганических соединений необходимо детальное изучение адсорб-

ционно-структурных характеристик, а также поиск новых путей повышения полезных свойств современными технологическими методами и приемами. Варьируя типом активирующего агента, возможно формирование пористой структуры природных сорбентов в широком диапазоне микро-мезо-макропор для последующей избирательной сорбции различных молекул.

Литература

1. М.Л. Левченко, А.М. Губайдуллина, Т.З. Лыгина., Вестник Казанского технологического университета, **4**, 45-49(2009).
2. М.Л., Левченко, А.М. Губайдуллина., Т.З.Лыгина **4**, Вестник Казанского технологического университета, с.58-61(2009).
3. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt.1, Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem., **31**, P.578 (1972).
4. О.М. Мдивнишвили, Кристаллические основы регулирования свойств природных сорбентов. Мецниереба, Тбилиси., 1983. 150 с.
5. С.П. Жданов, С.П. Жданов, Е.Н. Егорова, Химия цеолитов. Наука, Л., 1968. 158 с.
6. А.П. Карнаузов, Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов, Наука - Новосибирск., 1999. 470 с.
7. С. Грег, М. Синг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Мир - Москва, 1984. 306с.

© **Т. З. Лыгина** – д-р геол.-мин. наук, проф., зам. дир. по науке, ФГУП "ЦНИИгеолнеруд", проф. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ, ; lygina@geolnerud.net; **А. М. Губайдуллина** – канд. техн. наук, зав. отделом аналитических исследований ФГУП "ЦНИИгеолнеруд", доц. каф. ТНВиМ КНИТУ, alfgub@mail.ru; **И. Н. Ваганов** - нач. Бронницкой геолого-геохимической экспедиции ФГУП «ИМГРЭ»; **О. А. Михайлова** - канд. техн. наук, ст. науч. сотр. отдела технологических испытаний ФГУП "ЦНИИгеолнеруд".

