

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 составами, 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 размеры 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 полученным 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 ($2\text{\AA}$), 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 минеральных сорбентов	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, %	Активированный											
I	Цеолит исходный	Каркасные цеолитового типа	Микропористость (размер пор $20\text{\AA}$)	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 исходные	Активированные	Слоистые и ленточно-слоистые разбухающие глинистого типа	Микро- и мезо-пористость (размер пор 20 до $500\text{\AA}$)	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 исходный	Активированный	Слоистые неразбухающие глинистого типа	Макро-и микропористость (размеры пор $20\text{\AA}$ и $>500\text{\AA}$)	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, исходный	Активированный (опока. трепел), верховой торф исходный	Активированный	Аморфные силикатные опалового типа, Органо-минеральный тип	Мезо- и макро-пористость, реже микропористость (диаметр пор от $20-500\text{\AA}$ и выше)	30-180	45-210	60-150	70-180	0,9-1,3	1,0-2,5	0,2-0,7	0,25-0,5	2,2-2,5	2,0-2,4	2,2-2,7	2,3-2,5	55-90	65-95	30-55	30-80	Молекулярная адсорбция
III	Цеолитсо-держателе кремнистые природные соединения	Исходные активированные	Сочетание кристаллических и аморфных фаз	Каркасные цеолитового и ленточно-слоистого типа, кремнистые разупорядоченные соединения	Мезо- и макро-пористость, микропористость (размер пор от $20-500\text{\AA}$ 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 глауконита (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

ГОСТ 51313-99 Бензины автомобильные Общие технические требования. 2 ГОСТ 305-82. Технические условия 3 Лукойл-супер SAE 15W-40 AP1 CF4/SG Таким образом, для успешного внедрения в промышленность природных неорганических соединений необходимо детальное изучение адсорбционно-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.