



УДК 549.678:54.414

## Использование механохимической переработки цеолитсодержащих пород для получения высокоэффективных сорбентов

Дабижа О.Н., Хатькова А.Н., Дербенева Т.В.

*Забайкальский государственный университет, Чита*

Поступила в редакцию 21.03.2012 г.

### Аннотация

Изучено влияние механической активации на фазовый и химический состав высококремнистых цеолитсодержащих пород. Найдено, что механизм преобразования энергии при механохимической переработке цеолитов соответствует модели тепловой теории. Выявлено повышение статической обменной емкости образцов в результате их предварительной механоактивации на воздухе при 25°C.

**Ключевые слова:** цеолиты, механическая активация, статическая обменная емкость, сорбенты.

The effect of mechanical activation of high-silicon zeolite rocks on their phase and chemical composition was studied. We found that the mechanism of energy conversion in the mechano-chemical processing of zeolites follows the model of the thermal theory. It was observed that static exchange capacity of the samples increases as a result of preliminary mechanical activation in air at 25°C.

**Keywords:** zeolites, mechanical activation, static exchange capacity, sorbents

### Введение

В настоящее время актуальной является задача получения экологически чистых сорбентов с достаточно высокими эксплуатационными характеристиками. Цеолиты, обладающие уникальной кристаллической структурой и ионообменными свойствами [1], широко используются для решения этой проблемы. Интенсивные исследования в направлении химической и термической модификации, радиационного облучения [2] цеолитов подтверждают возможность направленного изменения их структуры, а значит и физико-химических свойств. Все большее распространение для активации поверхности получает механохимическая переработка минерального сырья [3-5]. Для этого, как правило, применяют измельчительные аппараты дискретного и непрерывного действия: вибрационные центробежные и планетарные мельницы, дезинтегратор и др. [6]. Процессы диспергирования носят активационный характер [7], а глубина структурных преобразований при этом зависит от вида и интенсивности внешнего воздействия. Известно, что механическая активация способствует генерированию дефектов [8] и может быть эффективным инструментом улучшения свойств кварц- и

лигниносодержащих материалов [9, 10]. Путем подбора различных методов предварительной обработки кристаллов можно изменять концентрацию дефектов и осуществлять направленное регулирование реакционной способности твердых веществ [8, 11].

Литературный анализ показывает, что клиноптилолит имеет отчетливое субслоистое строение и часто оказывается пригодным для практического применения только в тонкодисперсном состоянии [12]. Исходя из этого, перспективным представляется разработка механохимического способа модификации цеолитных сорбентов с целью повышения их эксплуатационных свойств, а именно, сорбционной ёмкости.

Цель настоящей работы – изучение химического и фазового состава механоактивированных природных цеолитов и определение возможности их использования в качестве эффективных сорбентов.

## Эксперимент

В качестве объектов исследования использовали природные цеолитсодержащие породы (ЦСП) Холинского (образец I) и Шивыртуйского (образец II) месторождений (Забайкальский край) и механоактивированные, полученные на их основе (образцы III и IV, соответственно). Механоактивацию (МА) природного минерального сырья проводили в течение 30 минут на воздухе при 25°C в механической агатовой ступке. Оптимальные время и среда для МА установлены нами ранее с помощью метода инфракрасной спектроскопии (ИКС) [13]. Фазовый состав образцов устанавливали методом порошковой рентгенографии. Рентгенограммы регистрировали с помощью дифрактометра ДРОН-3 на медном излучении ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1,54178 \text{ \AA}$ ) при напряжении 25 кВ и токе 20 мА в диапазоне углов от 5 до 60° при скорости сканирования 1°/мин. Оценку относительной интенсивности пиков приводили по отношению интенсивности каждой линии к интенсивности самой сильной линии на дифрактограмме. Интенсивность отражения определяли по ее максимальному значению. Содержание клиноптилолита оценивали по интенсивности его базовых дифракционных отражений со значениями межплоскостных расстояний  $d = 8,90; 7,97; 3,95; 2,97 \text{ \AA}$ . Состояние решеточных колебаний Si-O-Al связей в тетраэдрических позициях элементарной ячейки, а также содержание катионов и молекул воды во внекаркасной подсистеме цеолитов до и после МА изучали методом (ИКС). ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре FTIR-8400S в диапазоне частот от 400 до 4000  $\text{см}^{-1}$  на образцах в виде таблеток, прессованных с KBr. Степень кристалличности образцов рассчитывали по отношению интенсивности полосы поглощения при 520  $\text{см}^{-1}$  к интенсивности полосы поглощения при 463  $\text{см}^{-1}$ . Химический состав исходных и механоактивированных образцов изучали методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрофотометре Optima 5300 DV. Статическую обменную емкость (СОЕ) по ионам  $\text{Na}^+$  определяли по следующей методике: к 0,2 г сорбента приливали по 20  $\text{см}^3$  10<sup>-3</sup> М NaOH, перемешивали и выдерживали 24 часа. Далее отбирали 10  $\text{см}^3$  раствора над сорбентом, титровали его 0,01 М  $\text{HNO}_3$  и рассчитывали общую концентрацию функциональных групп. Гигроскопическую влажность образцов I-IV определяли в соответствии с ГОСТ 28268-89.

## Обсуждение результатов

Результаты рентгенофазового анализа позволяют заключить, что исследуемые образцы содержат, в основном, клиноптилолитовую фазу и примеси иллита, кальцита, кварца. Обнаружено, что МА ЦСП влияет, прежде всего, на глинистые минералы, имеющие отражения в малоугловой области дифрактограмм, а именно, исчезают отражения со значениями  $d=13,93 \text{ \AA}$  (образец III) и  $d=18,64$  и  $12,52 \text{ \AA}$  (образец IV). Монтмориллонит имеет меньшую твердость по шкале Мооса, чем клиноптилолит (табл. 1), и менее устойчив к механическим воздействиям. Как и следовало ожидать, более твердые минералы способствуют быстрой аморфизации минералов с меньшей твердостью.

Таблица 1. Корреляция между твердостью минералов и их взаимным влиянием на процесс механоактивации

Минералы	Кристаллографическая формула	Твердость по шкале Мооса	Очередность аморфизации при МА ЦСП
Клиноптилолит	$(K_2Na_2Ca)[Al_2Si_7O_{16}] \times 6H_2O$	3.5 - 4.0	3
Монтмориллонит	$Al,Mg[Si_4O_{10}](OH)_2 \times nH_2O$	1.0 - 2.0	1
Кальцит	$CaCO_3$	2.7 – 3.5	2
Кварц	$SiO_2$	7.0	4

Таким образом, МА приводит к удалению нецеолитных компонентов и, следовательно, увеличивает концентрацию клиноптилолитовой фазы в образцах. Дифрактограмма механоактивированного образца III по внешнему виду аналогична дифрактограмме исходной ЦСП (образец I). При сравнении спектров не обнаружено сдвигов интерференционных максимумов и искажений их формы. Различия в дифрактограммах связаны с изменением интенсивности линий базисных отражений (табл. 2). Снижение интенсивности некоторых характеристических линий свидетельствует об увеличении дефектности решетки клиноптилолита.

Таблица 2. Базовые линии клиноптилолита

$d, \text{ \AA} (I/I_0, \%)$						
Клиноптилолит (Patagonia) ICPDS 24-319 [12]	ЦСП Холинского месторождения			ЦСП Шивыртуйского месторождения		
	Образец I	Образец III	$\Delta I, \%$	Образец II	Образец IV	$\Delta I, \%$
8.94 (90)	8.91 (37)	8.99 (48)	11	8.99 (19)	8.99 (52)	33
7.92 (80)	7.92 (28)	7.92 (18)	-10	7.79 (12)	7.92 (23)	11
5.25 (20)	5.25 (18)	5.25 (18)	0	5.22 (21)	5.27 (19)	-2
4.63 (60)	4.64 (22)	4.66 (23)	1	4.64 (12)	4.66 (26)	14
4.34 (60)	4.36 (13)	4.28 (19)	6	4.32 (16)	4.32 (17)	1
3.93 (100)	3.96 (100)	3.98 (100)	0	3.95 (100)	3.96 (100)	0
3.55 (50)	3.55 (20)	3.56 (16)	-4	3.55 (23)	3.57 (29)	6
3.42 (70)	3.41 (42)	3.44 (37)	-5	3.41 (32)	3.43 (42)	10
3.17 (50)	3.18 (34)	3.18 (37)	3	3.20 (29)	3.17 (46)	17
2.96 (70)	2.97 (46)	2.98 (51)	5	2.97 (26)	2.98 (57)	31
2.78 (60)	2.80 (32)	2.80 (33)	1	2.79 (14)	2.73 (19)	5

При этом разрушаются аквакомплексы металлов, свободно плавающие внутри полостей каркаса. Освободившиеся катионы мигрируют в разные кристаллографические места цеолитовой решетки и жестко связываются с кислородными атомами алюмокремниевых тетраэдров. Наблюдаемые изменения совпадают с результатами термомодификации нанопорошка природного клиноптилолита, описанными в литературе [12]. Следовательно, при механохимической обработке ЦСП энергия преобразуется в тепло, выделяющееся на контакте трения [6], что соответствует модели тепловой теории. ЦСП Шивыртуйского месторождения в результате МА изменяется аналогичным образом, но в большей степени, чем аналог Холинского месторождения. Обнаруженные изменения интенсивностей линий в дифрактограммах механоактивированного образца IV являются следствием перемен в катионной подсистеме минерала.

Методом ИКС изучено влияние времени МА на степень кристалличности клиноптилолита на примере образца I. Полученные данные представлены в табл. 3. Найдено, что проведение МА образца в воде и этаноле в течение 30 минут приводит к уменьшению степени кристалличности клиноптилолита на 18 %, тогда как вода не способствует аморфизации минерала. Таким образом, МА ЦСП на воздухе при 25 °С в течение 30 мин считали оптимальными условиями для подготовки образцов.

Таблица 3. Зависимость степени кристалличности клиноптилолита от времени и среды механоактивации

t, мин	Среда механоактивации		
	Воздух	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
5	0.84	0.84	0.80
10	0.82	0.79	0.81
30	0.69	0.81	0.66

ИК-спектры образцов I и II характеризуются типичным набором полос: максимум при 3619 см<sup>-1</sup> связан с колебаниями О-Н связей на поверхности каркаса; при 3433 и 1628 см<sup>-1</sup> – с валентными и деформационными колебаниями О-Н связей молекул воды; при 1045 см<sup>-1</sup> – с валентными колебаниями Si-O связей; при 787 и 521 см<sup>-1</sup> – с колебаниями связей Si-O-Al; и полоса поглощения при 602 см<sup>-1</sup> относится к колебаниям связей Si-Si, Si-Al. О наличии карбонатов в образцах I и III свидетельствуют полосы поглощения при 1427 и 725 см<sup>-1</sup> (колебания С-О связей), которые не обнаруживаются в образцах II и IV. Это отличие объясняет разную степень дефектности исследуемых образцов III и IV, так как кальцит имеет меньшую твердость, чем клиноптилолит (см. табл. 1). В ИК-спектре механоактивированного образца III изменяется форма полосы поглощения при 1045 см<sup>-1</sup> и увеличивается интенсивность максимума при 463 см<sup>-1</sup>. Наблюдаемые изменения указывают на увеличение соотношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и передачу электронного возбуждения по силоксановым связям. В то же время наблюдается снижение интенсивности полос поглощения, относящихся к валентным и деформационным колебаниям связей О-Н (образцы III и IV). Это связано с уменьшением содержания сорбционной воды в исследуемых образцах в результате МА, что подтверждается определением гигроскопической влажности (см. рис. 1). Легко увидеть уменьшение гигроскопической влажности образцов III и IV по сравнению с образцами I и II на 0,38-0,42 %.

В ИК-спектре образца IV по сравнению с образцом II имеет место «голубой сдвиг» - смещение характеристических полос на 5-10 см<sup>-1</sup> в сторону более высоких частот (табл. 4). «Голубой сдвиг» объясняется влиянием квантоворазмерного

эффекта, наблюдение которого возможно только при достаточно малых размерах кристаллов. Он свидетельствует об изменении силовых взаимодействий между элементами кристаллической структуры. Согласно литературным данным, водно-катионные подсистемы цеолитов могут рассматриваться как ансамбли Н-связанных комплексов, слабо взаимодействующих с каркасом [14] и в первую очередь, именно они подвержены изменениям под влиянием МА.

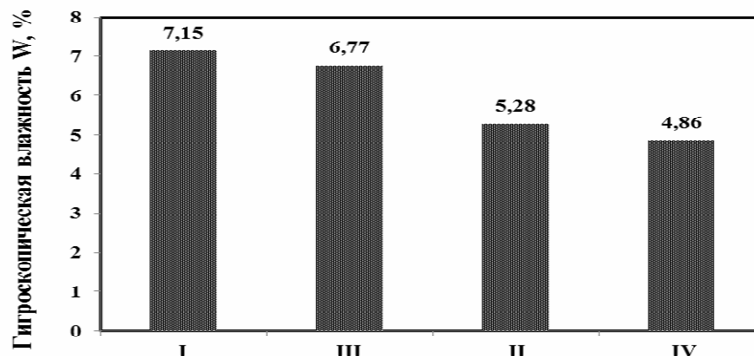


Рис. 1. Сравнение гигроскопической влажности образцов: I – исходная ЦСП Холинского месторождения; III – механоактивированная ЦСП Холинского месторождения; II – исходная ЦСП Шивыртуйского месторождения; IV – механоактивированная ЦСП Шивыртуйского месторождения

Таблица 4. Сравнение максимумов характеристических полос в ИК-спектрах образцов

Образец	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$
II	3610; 3414; 1628; 1041; 795; 721; 671; 601; 447
IV	3619; 3441; 1636; 1049; 787; –; –; 594; 463

Увеличение интенсивности полосы поглощения сдвоенных колец кристаллической структуры указывает на повышение силикатного модуля, что является следствием процесса деалюминирования природных ЦСП. Этот вывод согласуется с результатами атомно-эмиссионного анализа исследуемых образцов, представленными в табл. 5. Известно, что при деалюминировании цеолита внеструктурные соединения алюминия удаляются [15]. Литературный анализ также подтверждает возможность освобождения, миграции и встраивания в кристаллическую структуру клиноптилолита ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и др. [12]. Полученные данные убедительно свидетельствуют об уменьшении содержания следующих компонентов:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на 0,91 и 0,65 масс. % и  $\text{K}_2\text{O}$  на 0,38 и 0,30 масс. % для образцов Холинского и Шивыртуйского месторождения, соответственно.

Таблица 5. Изменение химического состава цеолитсодержащих пород после механической активации

Компонент	Месторождение, среднее содержание компонентов, масс. %			
	Холинское		Шивыртуйское	
	Образец I	Образец III	Образец II	Образец IV
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13.20	12.29	12.50	11.87
$\text{CaO}$	2.84	2.88	2.05	2.17
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.33	2.36	0.88	0.87
$\text{K}_2\text{O}$	3.31	2.92	3.91	3.61
$\text{MgO}$	0.98	0.94	0.37	0.35
$\text{TiO}_2$	0.42	0.40	0.11	0.11

Выявленные изменения цеолитсодержащих пород химического, фазового и структурного характера должны способствовать также изменению их сорбционной активности. Экспериментально определена СОЕ исследуемых образцов по сумме вытесненных ионов  $\text{Na}^+$  и представлена на рис. 2.

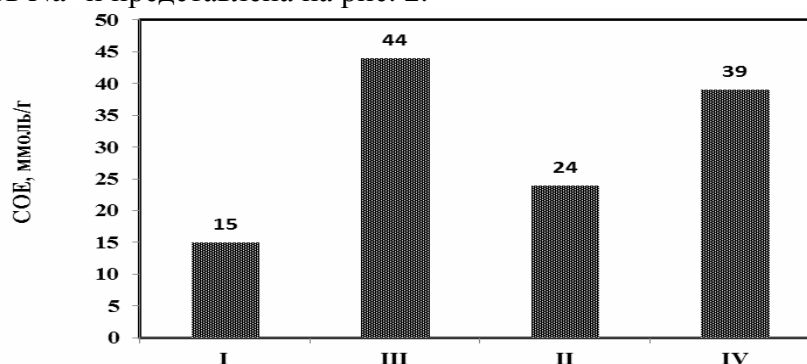


Рис 2. Сравнение статической обменной емкости образцов по ионам  $\text{Na}^+$ : I – исходная ЦСП Холинского месторождения; III – механоактивированная ЦСП Холинского месторождения; II исходная ЦСП Шивыртуйского месторождения; IV – механоактивированная ЦСП Шивыртуйского месторождения

Обнаружено, что в результате МА СОЕ природных ЦСП повышается в 2,9 и 1,6 раза для образцов Холинского и Шивыртуйского месторождения, соответственно.

## Заключение

По результатам рентгенографического и ИК-спектроскопического исследования установлено, что в результате механического воздействия в образцах ЦСП сохраняется высокий уровень кристалличности клиноптилолитовой фазы. Имеющие место изменения интенсивностей линий дифракционных отражений и трансформация полос поглощения свидетельствуют о реорганизации, происходящей в процессе механического воздействия в водно-катионной подсистеме клиноптилолита, не затрагивающей его алюмокремниевого каркаса. Ранее в литературе такого типа корреляция отмечалась для термомодификации цеолитсодержащих пород, что позволило сделать вывод о соответствии механизма преобразования энергии при механоактивации модели тепловой теории. Установлена ожидаемая связь между твердостью минералов и подверженностью их механохимическим воздействиям.

Механохимическая обработка цеолитсодержащих пород на воздухе при  $25^\circ\text{C}$  позволяет регулировать их физико-химические свойства и повышает их статическую обменную емкость.

## Список литературы

1. Кубасов А.А. Цеолиты – кипящие камни // СОЖ. 1998. № 7. С. 72.
2. Хачатрян Ш.В., Геворгян Т.А. Характер диэлектрических свойств природных, модифицированных и облученных цеолитов // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 5. С. 140-142.

3. Прокопец В.С., Бердин Е.А. Механоактивационная технология получения минерального вяжущего на основе кислых золь ТЭЦ. Омск, 2003. С. 15.
4. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. М., 1993. 176 с.
5. Луханин М.В., Павленко С.И., Аввакулов Е.Г., Гусева А.А. Теоретические основы создания новых малоэнергоемких огнестойких строительных материалов из вторичных минеральных ресурсов с использованием механохимии. М., 2007. 150 с.
6. Чайкина М.В. Механохимия природных и синтетических апатитов. Новосибирск, 2002. С. 19.
7. Саркисов Ю.С., Горленко Н.П., Наумова Л.Б., Кудяков А.И., Копаница Н.О. Физико-химические особенности процессов активации и модифицирования торфа в технологии строительных материалов // Вест. ТГПУ. 2008. Т. 78. Вып. 4. С. 26-30.
8. Болдырев В.В. Управление химическими реакциями в твердой фазе // СОЖ. 1996. № 5. С. 50.
9. Прокопец В.С., Надыкто Г.И. Получение активированного минерального порошка из кварцевых песков по дезинтеграторной технологии // Сб. тр. СибАДИ. Омск, 1997. Ч. 1. Вып. 1. С. 114-121.
10. Лесив Е.М. Механохимическая активация каолиновых и бентонитовых глин для формовочных смесей и противопожарных красок. Автореф. Дис. ... канд. техн. наук. Челябинск, 2007. 20 с.
11. Иванов А.А. Химические и структурные превращения органических компонентов торфов после механоактивации. Дисс... канд. хим. наук. Томск, 2005. 154 с.
12. Дикий Н.П., Медведева Е.П., Федорец И.Д., Хлапова Н.П., Луцай Н.С., Ляшко Ю.В., Медведев Д.В., Гаврик А.П. Термомодификация нанопорошка природного клиноптилолита // Вісн. Харків. Ун-ту. № 880. Сер. Фізична «Ядра, частинки, поля». 2009. Т. 44. Вып. 4. С. 84-90.
13. Дербенева Т.В. Влияние среды механоактивации на физико-химические изменения цеолитсодержащей породы Забайкальского края // Матер. регион. заочно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых МОЛОДЕЖЬ И НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ПРОГРЕСС. Владивосток. 2011. С. 357 – 359.
13. Мороз Н.К., Сереткин Ю.В., Афанасьев И.С., Баканин В.В. Строение и диффузионная подвижность внекаркасной подсистемы в гидратированных аммонийных формах цеолитов клиноптилолита и шабазита // ЖСХ. 2002. Т. 43. № 4. С. 642-648.
14. Кубасов А.А., Китаев Л.Е., Ющенко В.В., Тихий Я.В. Изменение природы адсорбционных комплексов на поверхности цеолита Y под воздействием малых количеств воды и аммиака // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 2005. Т. 46. № 4. С. 236-242.

---

**Дабига Ольга Николаевна** – к.х.н., доцент кафедры химии Забайкальского государственного университета, Чита, тел. (3022)417122

**Хатькова Алиса Николаевна** – профессор, д.т.н., профессор кафедры химии Забайкальского государственного университета, Чита, тел. (3022)417122

**Дербенева Татьяна Владимировна** – аспирант кафедры химии Забайкальского государственного университета, Чита

**Dabizha Olga N.** – candidate of chemical sciences, lecturer of department of chemistry, Transbaikal State University, Chita, e-mail: [dabiga75@mail.ru](mailto:dabiga75@mail.ru)

**Khatkova Alisa N.** – doctor of technical sciences, professor of department of chemistry, Transbaikal State University, Chita

**Derbeneva Tatiana V.** – postgraduate student of chemistry department of Transbaikal State University, Chita