

ТЕРМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ

Худойбердиев Ш.Ш.

*Доцент кафедры химии и нефтегазовых технологий
Бухарского государственного университета.*

Электронная почта: s.s.xudoyberdiyev@buxdu.uz

Аннотация: В статье проведён анализ литературных данных о влиянии термической активации на химическое состояние поверхности природных минеральных сорбентов, таких как каолин, бентонит и клиноптилолит. Показано, что с повышением температуры происходит удаление адсорбированной и гидратной воды, дегидроксилирование и изменение кристаллической структуры, что приводит к изменению удельной поверхности, пористости и кислотности поверхности.

Ключевые слова: термическая активация, природные минеральные сорбенты, каолин, бентонит.

Введение. Каолин, бентонит и клиноптилолит широко применяются в сорбционных процессах благодаря высокой пористости, способности к ионному обмену и высокой активности поверхностных функциональных групп.

Кальциевый бентонит, содержащий 65 % Са-монтмориллонита и 35 % опала-СТ, был исследован методами термогравиметрического (ТГА), дифференциально-термического анализа (ДТА) и адсорбции азота. Установлено, что энергии активации процессов дегидратации и дегидроксилирования составляют соответственно 33 и 59 кДж/моль. Удельная поверхность и объём микро- и мезопор до температуры 700 °С изменялись по «зигзагообразной» зависимости, тогда как при дальнейшем повышении температуры наблюдалось их резкое снижение. Для исходного необработанного образца удельная поверхность составляла 43 м²/г, а объём микро- и мезопор — 0,107 см³/г [1].

В работе [2] бентонит подвергали термической обработке в диапазоне температур 100–900 °С и исследовали кислотность его поверхности методом адсорбции н-бутиламина. Установлено, что до 450 °С удельная поверхность (98 м²/г), поровый объём и общая кислотность практически не изменяются, тогда как при дальнейшем повышении температуры наблюдается их снижение. При этом в процессе дегидратации и дегидроксилирования количество наиболее сильных кислотных центров увеличивается, а максимальная кислотная сила поверхности достигается примерно при 600 °С.

Белый кальциевый бентонит подвергали термической обработке в диапазоне температур 100–1100 °С. Установлено, что удаление адсорбированной и гидратационной воды происходит до 300 °С, процесс дегидроксилирования протекает в интервале 300–750 °С, тогда как полное

разрушение слоистой структуры 2:1 наблюдается при температурах выше 900 °C [3].

Термогравиметрический анализ клиноптилолита выявил двухстадийное эндотермическое снижение массы: до 100 °C происходит удаление физически адсорбированной воды, тогда как в интервале до 800 °C удаляется прочно связанная вода и происходит дегидроксилирование, сопровождающееся выделением гидроксильных групп [4].

Экспериментальная часть

Недра Узбекистана богаты неметаллическими ископаемыми, как бентонитовые, каолиновые, опоковидные, палыгорскитовые глины, цеолиты, цеолитсодержащие породы и др. Они объединены под общим названием природные минеральные сорбенты – ПМС и состоят из первичных (кристаллиты) и вторичных (криптоструктуры, частицы и агрегаты) структур.

В табл. 1 приведён химический состав щучаемых образцов каолиновой бентонитовой глин до и после термической активации. Видно, что термическая активация каолиновой глины при 1023K почти не влияет на содержание основных окислов в глинистом минерале. Она приводит к удалению адсорбированной влаги и частично конституционной воды, вследствие чего уменьшается потеря массы при прокаливании (ППП) термоактивированного образца каолиновой глины. Поэтому отношение SiO_2 к R_2O_3 для каолиновой глины после термической активации практически не меняется.

Сильное изменение в кристаллической структуре наблюдается и при активации образцов азкамарского бентонита. Об этом свидетельствуют приведённые данные (табл.1) химического состава исходных и активированных при 1023K глин.

Таблица 1

Химический состав ангреновского каолина и азкамарского бентонита после термической активации.

Наименование образца	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	ППП	Σ	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}_3}$
	в %										
Каолин, исходный	59,01	27,20	0,88	0,67	0,12	0,18	1,13	сл	11,11	100,30	3,69
Каолин, термоактивированный	64,48	30,75	0,88	0,45	0,36	0,24	1,25	сл	1,79	100,20	3,51
Азкамарский бело-серый бентонит, исходный	54,85	17,35	3,99	0,51	2,96	3,01	0,31	сл	16,09	99,06	5,10
Азкамарский											

бело-серый бентонит, ак- тивированный при 1023К	56,66	16,38	5,42	1,46	1,12	3,02	0,82	сл	15,01	100,89	4,22
--	-------	-------	------	------	------	------	------	----	-------	--------	------

Изотермы адсорбции паров воды на термоактивированных образцах каолина (рис. 1) и бентонита (рис. 2) имеют S-образную форму по классификации БЭТ, что обусловлено капиллярной конденсацией в области $P/P_s=1,0$. Все изотермы характеризуются наличием петли гистерезиса во всём интервале относительных давлений. Причину появления гистерезисной петли в случае сорбции паров воды связывают с набуханием глин в паровой фазе.

Термическая активация приводит к резкому уменьшению адсорбции паров воды на бентоните во всём интервале относительного давления, а на каолиновой глине такой явное влияние температуры не наблюдается, так как сам исходный каолин мало адсорбирует воду ($a_s=1,0$ ммоль/г).

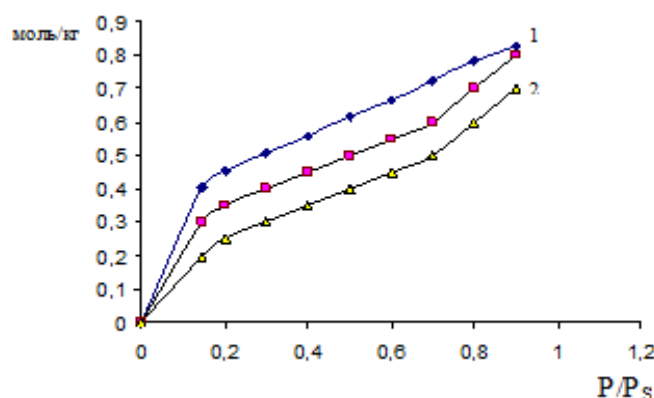


Рис. 1 Изотермы адсорбции и десорбции паров воды на исходном (1) и термоактивированном при 1023К (2) каолине.

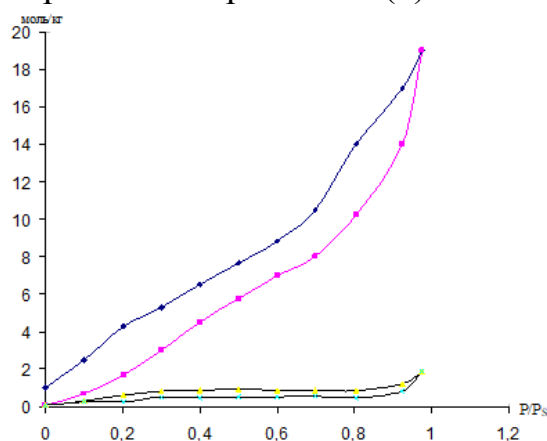


Рис. 2 Изотермы адсорбции паров воды на исходном (1) и термоактивированном при 1023К (2) бентоните.

Таким образом, термическая активация обеих глин при температуре 1023К приводит к снижению всех структурно-сорбционных характеристик во всем

интервале относительных давлений. Так, для бентонитовой глины наблюдается уменьшение вышеуказанных величин в 5-10 раз, а для каолина – в 1,5-2 раза. Это связано с тем, что бентонитовая глина при этой температуре теряет и адсорбционную, и конституционную влагу. Каолиновая глина, также, как и бентонитовая теряет адсорбционную и конституционную влагу, но приданной температуре активации кристаллическая структура минерала каолина аморфизуется и поэтому она сохраняет адсорбционную способность.

В оптимальных условиях термоактивации ПМС при температуре 473 К получают адсорбенты с постоянной пористостью. Активация ПМС при 1023 К приводит по существу к высвобождению пор и дегидратации исходных глин. В соответствии с этим имеет место увеличение адсорбционных параметров каолиновой глины, в случае же бентонитовой глины эти характеристики уменьшаются.

В табл. 2 приведены пористые характеристики ПМС в зависимости от условий термической активации. Объекты исследования – ангренский каолин и азкамарский бело – серый бентонит.

Сравнительную сорбционную способность образцов характеризовали сопоставлением их суммарной пористости и статической активности по воде.

Таблица 2.

Зависимость пористых характеристик ПМС от условий термической активации

Наименование образца	Удельный вес, г/см ³		V _{Σ(пор)} =1/δ- 1/d	Пористость Р, %
	истинный (d)	кажущийся (σ)		
Ангренский каолин				
Исходный	1,88	0,86	0,62	54,5
Термообработанный при 1023 К	1,75	0,59	1,10	66,5
Азкамарский бело-серый бентонит				
Исходный	1,81	0,64	1,00	64,0
Термообработанный при 1023 К	1,67	0,71	0,80	57,0

На основании вышесказанного и данных таблиц можно заключить, что при термической активации ПМС происходят процессы, связанные с дегидратацией и дегидроксилированием, что приводит к изменению пористости, удельного веса, общего объема пор.

Выводы

Таким образом, термическая активация является эффективным способом направленного изменения поверхностно-химических свойств природных минеральных сорбентов. Установлено, что повышение температуры приводит к удалению адсорбированной и структурно связанной воды,

дегидроксилированию, изменению удельной поверхности, пористой структуры, поверхностного заряда и количества активных сорбционных центров. При оптимальных температурах эти процессы способствуют повышению доступности активных центров и улучшению сорбционной способности минералов, тогда как чрезмерная термическая обработка может вызвать разрушение кристаллической структуры, спекание и снижение сорбционной активности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сарикая Ю., Ональ М., Баран Б., Алемдароглу Т. Влияние термической обработки на некоторые физико-химические свойства бентонита. Глины и глинистые минералы. 2000. Т. 48, № 5. С. 557–562. DOI:10.1346/ccmn.2000.0480508
2. Нойан Х., Ональ М., Сарикая Ю. Влияние нагревания на удельную поверхность, пористость и поверхностную кислотность бентонита. Глины и глинистые минералы. 2006. Т. 54, № 3. С. 375–381. DOI:10.1346/CCMN.2006.0540308
3. Байрам Х., Ональ М., Йылмаз Х., Сарикая Ю. Термический анализ белого кальциевого бентонита. Журнал термического анализа и калориметрии. 2010. Т. 101, № 3. С. 873–879. DOI: 10.1007/s10973-009-0626-y
4. Круль М., Дечник Я., Шимчак П., Хандке Б., Шумера М., Стох П. Термическое поведение клиноптилолита. Кристаллы. 2024. Т. 14, № 7. Ст. 646. DOI:10.3390/cryst14070646.