

ОПЫТ ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ СОСТАВА

В. К. Бартенев, Л. И. Бельчинская*, А. В. Жабин, Н. А. Ходосова*

Воронежский государственный университет

* Воронежская государственная лесо-техническая академия

Поступила в редакцию 15 октября 2008 г.

Аннотация: изучена сорбционная способность монтмориллонита, клиноптиллолита, палыгорскита в отношении токсичного компонента производственных выбросов – формальдегида. Установлено, что наиболее активным сорбентом является клиноптиллолит.

Ключевые слова: монтмориллонит, клиноптиллолит, палыгорскит, формальдегид.

Abstract: it is studied sorption ability montmorillonite, clinoptilolite, palygorskit in respect of toxic component production surge – a formaldehyde. It is installed by that the most active sorbent is clinoptilolite.

Key words: montmorillonite, clinoptilolite, palygorskit, formaldehyde.

Сорбционные свойства твердых минеральных фаз в значительной степени зависят от их удельной поверхности и особенностей строения кристаллических структур, которые формируются в процессе генезиса пород, содержащих эти образования [1]. Основная идея данной работы заключалась в определении сорбционных свойств палыгорскита, монтмориллонита и клиноптиллолита, являющихся активными сорбентами.

Палыгорскит – слоисто-ленточный минерал, в основе структуры которого лежат сдвоенные кремнекислородные цепочки амфиболового типа. Два повернутых друг к другу вершинами тетраэдров кремнекислородных элемента соединяются в ленты катионами Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , имеющими октаэдрическую координацию [2], при этом в образованной структуре остаются не заполненные атомами каналы по типу цеолитных. В поперечном сечении каждая лента имеет талькоподобную структуру, ограниченную по ширине амфиболовой цепочкой. Генезис палыгорскита связывается с переходными обстановками от прибрежно-морских к лагунным, в условиях аридного климата [3]. Адсорбционные свойства этого минерала обусловлены наличием цеолитных каналов и пористым пространством агрегатов, которые формируются из игольчатых или волокнообразных частичек [4].

Монтмориллонит – представитель слоистых силикатов с разбухающей структурой. В слоистых силикатах типа 2:1, к которым относится монтмо-

риллонит, двумерная сетка Me^{3+} или Me^{2+} -октаэдров расположена между двумя двумерными сетками кремнекислородных тетраэдров. Факторами, определяющими образование монтмориллонита, являются щелочные условия среды и отсутствие калия в осадке [5], что соответствует мелководно-морским и нормально-морским обстановкам.

На поверхности слоистых глинистых минералов количество положительно заряженных центров значительно меньше общего отрицательного заряда [6]. Активными основными центрами монтмориллонита, способствующими приобретению адсорбционных свойств, являются обменные катионы, располагающиеся в межслоевых промежутках, гидроксильные группы, а также координационно-ненасыщенные ионы Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} [4].

Клиноптиллолит относится к группе цеолитов, первичной структурной единицей которого является тетраэдр. В центре последнего расположены атомы кремния или алюминия, а в вершине – четыре атома кислорода. Каждый атом кислорода является общим для двух тетраэдров [7]. Отрицательный суммарный заряд атомов кислорода не скомпенсирован положительным суммарным зарядом атомов кремния и алюминия, поэтому кристаллическая структура несет в себе избыточный отрицательный заряд. Генезис клиноптиллолита связывается с высокой щелочностью и значительным превышением содержания кремнезема по отношению к глинозему. Такая обстановка реализуется в достаточно глубоководных, удаленных от источников сноса областей морского бассейна [5].

© Бартенев В. К., Бельчинская Л. И., Жабин А. В., Ходосова Н. А., 2008

Активными сорбционными центрами цеолитов могут быть неэкранированные (или частично экранированные) катионы, комплексы из многозарядного катиона и гидроксильных групп, бренстедовские и льюисовские кислотные центры, мостиковые атомы кислорода, дефекты кристаллической структуры [8].

Образцы для исследований взяты из некоторых месторождений Мира, поставляющих добываемое сырье для производства различных сорбентов. Минеральный состав и морфологические особенности пород определялись с помощью рентгенофазового и электронномикроскопического анализов.

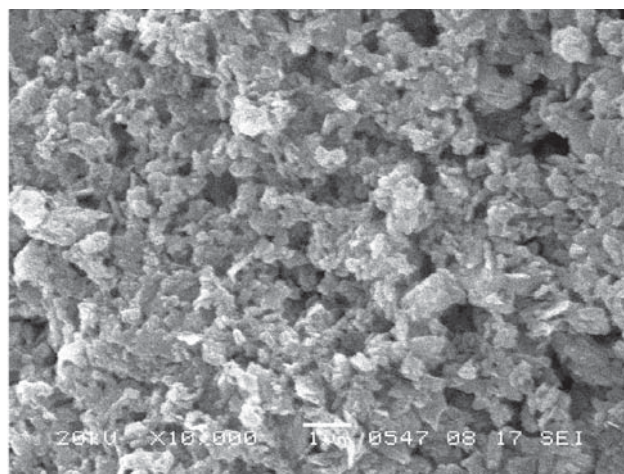
Минеральный состав сорбентов представлен в таблице 1.

Отличительной особенностью исследуемых пород является значительное (часто преобладающее) содержание основного породообразующего компонента. При этом количество клиноптиллолита в сравниваемых образцах практически одинаково, а монтмориллонит и палыгорскит содержатся в разных пропорциях. Палыгорскитовые образцы содержат значительные количества минеральных примесей, не обладающих сорбционными свойствами.

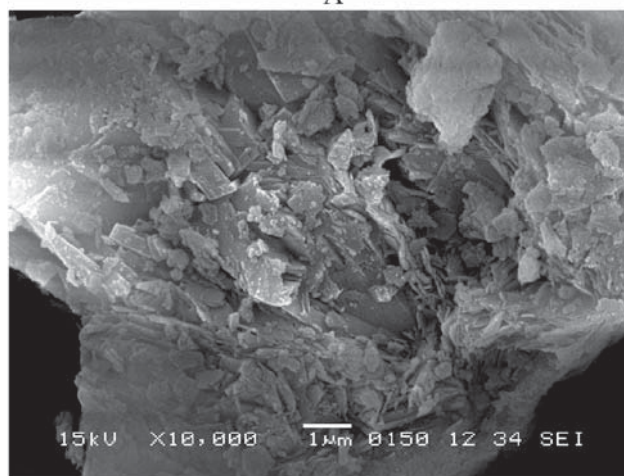
С помощью сканирующего электронного микроскопа получены фотографии поверхности изучаемых сорбентов.

Клиноптиллолит (рис. 1) представлен частицами чешуйчатой или таблитчатой форм размером около 0,001 мм и меньше. Образец K_c по сравнению с K_b более пористый, содержит значительно меньше агрегатов частиц.

На первый взгляд фотографии поверхностей образцов монтмориллонитов (M_m) и (M_p) достаточно схожи (рис. 2), несмотря на то, что в первом из них содержание палыгорскита достигает сорока



А



Б

Рис. 1. Поверхность природного клиноптиллолита: А – Словакия (K_c), Б – Болгария (K_b)

Т а б л и ц а 1

Минеральный состав исследуемых пород

Компоненты, %	Страна, месторождение					
	Болгария K_b	Словакия K_c	Марокко M_m	Россия M_p	Украина P_y	Америка P_a
Клиноптиллолит	100	95	-	-	-	-
Монтмориллонит	-	-	60	95	-	-
Палыгорскит	-	-	40	-	50	80
Гидролюда	-	5	-	5	-	-
Кварц, слюда, полевой шпат	-	-	-	-	50	20

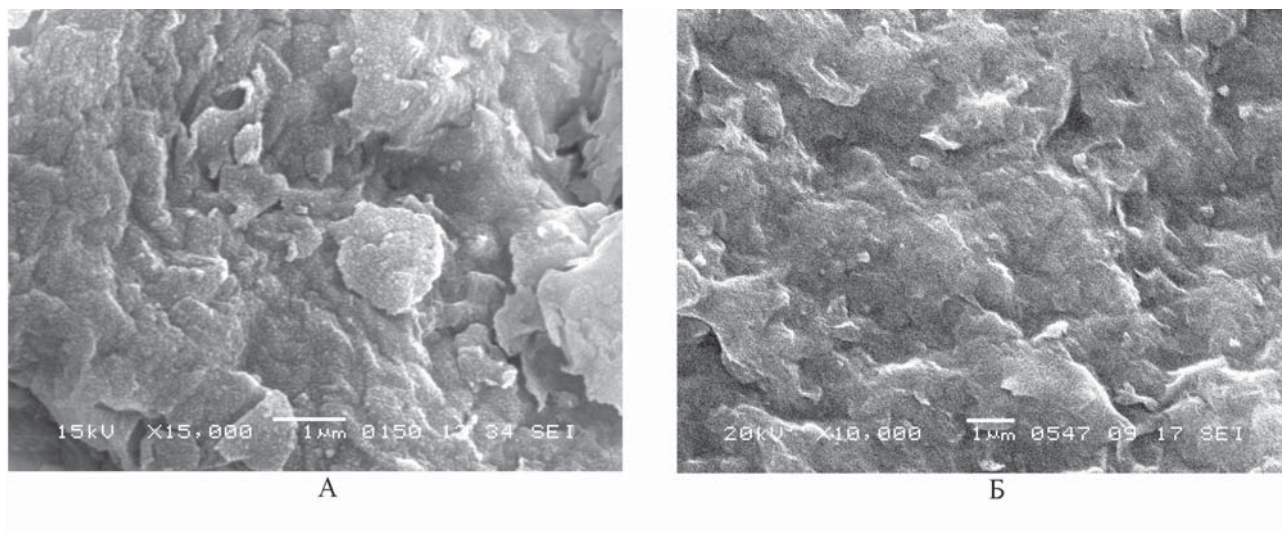


Рис. 2. Поверхность природного монтмориллонита: А – Марокко (M_M), Б – Россия (M_P)

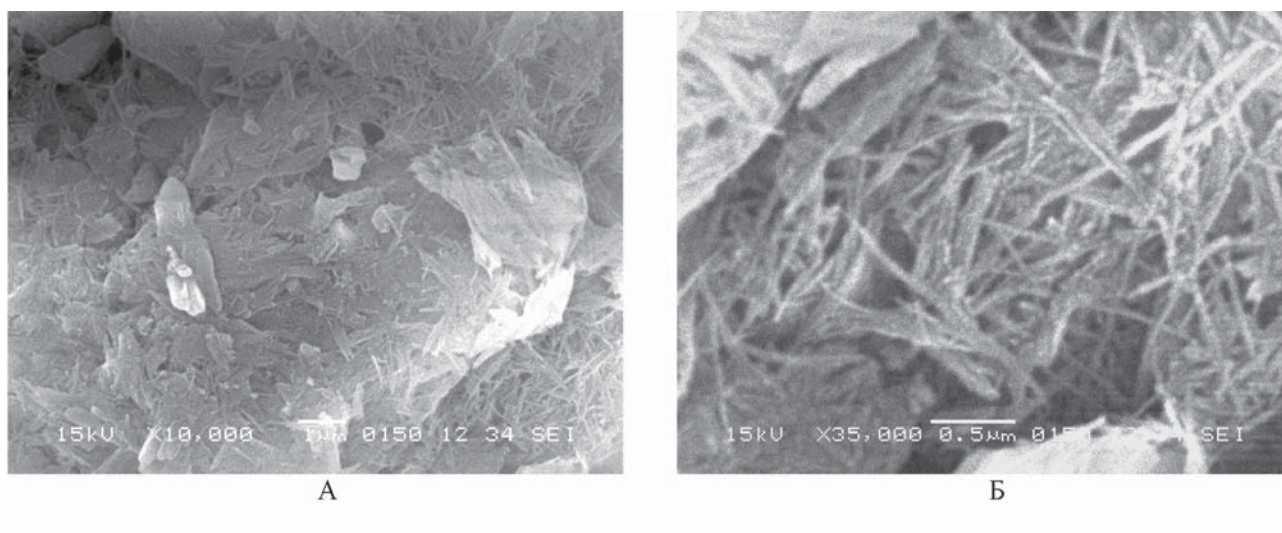


Рис. 3. Поверхность природного палыгорскита: А – Америка, Б – Украина

процентов. Отсутствие в этом случае характерных для палыгорскита игольчатых и волокнообразных форм можно объяснить лишь широким развитием агрегатизации его частиц на фоне их закамуфлированности ультрадисперсными чешуйками монтмориллонита.

На снимках пород с преобладанием палыгорскита явственно выражены характерные для этого минерала игольчатые формы (рис. 3).

Адсорбцию определяли с помощью классической гравиметрии в эксикаторе, насыщенном парами сорбата. В качестве последнего использовали формальдегид – токсичный компонент, содержащийся в воздухе промышленных предприятий и попадающий в атмосферу в результате выбросов автотранспорта [9]. Его получали из параформа нагреванием последнего в течение

двух часов при температуре 353 К. Образцы подвергали предварительной термической обработке при наиболее эффективных [6, 10, 11] температурах (373 К, 433 К, 453 К). Известно, что при тепловом воздействии в исследуемом диапазоне температур не происходит структурных изменений и расходуемая тепловая энергия достаточна для десорбции адсорбционно-связанной воды, что способствует освобождению внутрикристаллического пространства от молекул воды. Термообработка ведет к изменению соотношения активных центров на поверхности сорбентов. При этом создаются благоприятные условия для реализации активности большего количества сорбционных центров и подавления других, что является одной из основных причин эффективности проведения термообработки [7].

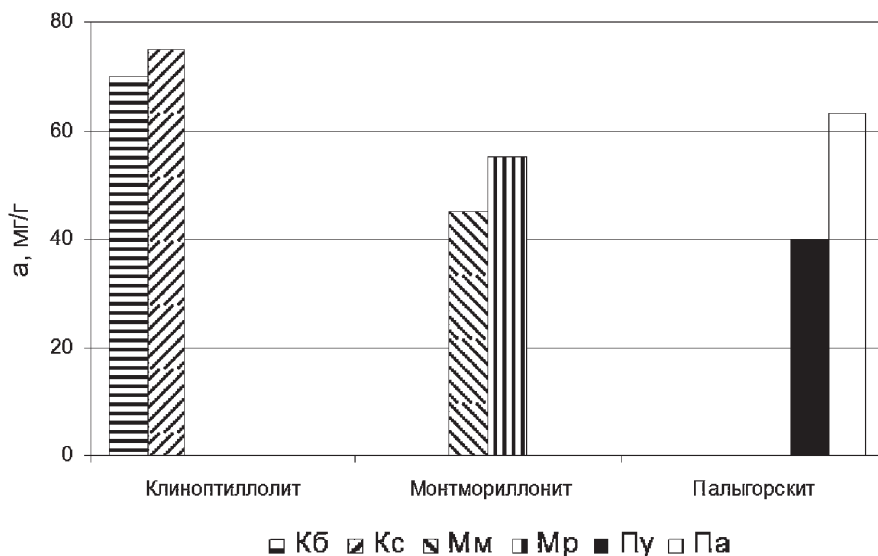


Рис. 4. Диаграмма сорбционной емкости термообработанных минералов: температура предварительной термообработки клиноптиллолита – 453 К, монтмориллонита – 433 К, палыгорскита – 373 К

Величина сорбционной емкости термообработанных минералов (a , мг/г) представлена на рис. 4.

Из группы монтмориллонита большее влияние термообработки сказывается на образце M_p . С увеличением содержания порообразующего компонента в составе образца на 35 %, рост адсорбции происходит на 17 %. На палыгорските наиболее заметно влияние большего количества порообразующего компонента на сорбционную способность. При увеличении на 30 % палыгорскитовой составляющей способность к адсорбции паров формальдегида увеличивается на 33 %. Величина поглотительной способности клиноптиллолитов двух месторождений по парам формальдегида практически одинакова.

Анализ полученных данных, отраженных в табл. 1 и на рис. 4, показывает, что минералы – сорбенты по степени снижения сорбционной активности в отношении формальдегида образуют ряд: клиноптиллолит – палыгорскит – монтмориллонит.

Отсюда следует, что для целей очистки производственных выбросов от формальдегида наиболее лучшим сорбентом является клиноптиллолит.

Бартенев Владимир Кирилович – старший научный сотрудник, Воронежский государственный университет. Тел.: 8 (4732) 226-512

Бельчинская Лариса Ивановна – заведующая кафедрой общей химии, Воронежская государственная лесо-техническая академия, chem@vglta.vrn.ru

Жабин Александр Васильевич – старший научный сотрудник, Воронежский государственный университет, zhabin@geol.vsu.ru

Ходосова Наталья Анатольевна – преподаватель кафедры общей химии, Воронежская государственная лесо-техническая академия, chem@vglta.vrn.ru

ЛИТЕРАТУРА

1. Муминов С. З. Исследования в области термодинамики и термохимии адсорбции на глинистых минералах / С. З. Муминов, Э. А. Арипов. – Ташкент : Фан, 1987. – 144 с.
2. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / под ред. Г. Брауна. – М. : Мир, 1965. – 599 с.
3. Окороков В. А. Литология фаменских отложений Воронежской антеклизы / В. А. Окороков, А. Д. Савко. – Воронеж, 1998. – 121 с.
4. Тарасевич Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. – Киев : Наукова думка, 1975. – 350 с.
5. Жабин А. В. Эволюция ассоциаций глинистых минералов в фанерозойских (донеогеновых) отложениях Воронежской антеклизы : автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук / А. В. Жабин. – Воронеж, 2007. – 23 с.
6. Грим Р. Е. Минералогия глин / Р. Е. Грим. – М. : Иностран. лит., 1959. – 452 с.
7. Челищев Н. Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья / Н. Ф. Челищев, Б. Г. Беренштейн, В. Ф. Володин. – М. : Недра, 1987. – 176 с.
8. Цицишвили Г. В. Природные цеолиты / Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. Н. Киров, Л. Д. Филизова. – М. : Химия, 1985. – 224 с.
9. Огородников С. К. Формальдегид / С. К. Огородников. – Л. : Химия, 1984. – 280 с.
10. Овчаренко Ф. Д. Коллоидная химия палыгорскита / Ф. Д. Овчаренко. – Киев : Изд-во АН УССР, 1961.
11. Бельчинская Л. И. Влияние термообработки клиноптиллолита на процесс сорбции формальдегида из газовой фазы / Л. И. Бельчинская, Н. А. Ходосова // Сорбционные и хроматогр. процессы. – 2007. – Т. 7. – Вып. 4. – С. 564–570.

Bartenev Vladimir Kirilovich senior scientific employee, Voronezh State University. Tel.: 8 (4732) 226-512

Belchinskaya Larisa Ivanovna, managing faculty of the general chemistry, VSFTA, chem@vglta.vrn.ru

Zhabin Aleksandr Vasilevich, the senior scientific employee, Voronezh State University, zhabin@geol.vsu.ru

Hodosova Natalia Anatolevna, the teacher of faculty of the general chemistry of VSFTA, chem@vglta.vrn.ru