

УДК 544+549

C.B. ЕФРЕМОВА

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД

Показано, что, варьируя условия обработки исходной минеральной части шунгитовых пород, можно получать алюмосиликатные материалы, проявляющие хорошие сорбционные и катализитические свойства.

На протяжении ряда лет в научном мире не ослабевает интерес к выполнению исследований, направленных на создание силикатных материалов различного назначения (сорбентов, катализаторов, носителей катализаторов и др.) на основе нетрадиционного сырья, что вполне объяснимо рядом объективных причин (растущими потребностями промышленности в них, решением экологических задач, касающихся вопросов экономии природных ресурсов, переработки производственных отходов, и т.д.).

Потенциальным сырьевым источником для получения указанных материалов могут явиться отходы, образующиеся в результате флотационного обогащения шунгитовых пород по углероду.

В предыдущих работах [1] нами было показано, что минеральная часть казахстанских шунгитовых пород (Восточно-Казахстанской обл.) представляет смесь неглинистых и глинистых минералов: кварца, слюды (глауконита), присутствующей в ассоциации с хлоритом и каолинитом, полевых шпатов, железосодержащих минералов (гематита и магнетита), – и содержит в своем составе более 60,0% диоксида кремния, ~18,0% и ~9,0% оксидов алюминия и железа, в значительно меньшей степени – оксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Содержание остаточного углерода не превышает 5-8%.

Для получения сорбентов и катализаторов, как правило, исходное минеральное сырье подвергают активированию. Исследование с помощью комплекса физико-химических методов (рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии) влияния различных способов активации позволило выявить [1], что наиболее существенное изменение химического и минералогического составов минеральной части шунгитовых пород

вызывает обработка серной кислотой: в раствор вымываются оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, значительно уменьшается содержание оксида железа, за счет чего содержание SiO_2 увеличивается,dealюминирования силикатной системы не происходит. Кроме того, под действием H_2SO_4 наблюдаются структурные изменения частиц слюды (образование гидратированной формы, перекристаллизация в каолинит). Последующее прокаливание при 650°C, как и термическая обработка исходного образца в интервале 500-900°C, приводят к выгоранию углерода, дегидратации слюды, сопровождающейся растрескиванием поверхности ее зерен. Высокотемпературный нагрев (1000°C) вызывает деструкцию глинистой составляющей минеральной части шунгитовой породы с приобретением зернами оплавленного рельефа.

Что касается адсорбционных характеристик полученных материалов, то следует отметить, что все способы активации в целом оказывают на них положительное влияние (таблица 1): увеличиваются пористость, удельная поверхность, сорбционная емкость.

Изучение сорбционной способности исходной и активированной минеральной части шунгитовых пород проводили на примере поглощения аммиака из газовой фазы - модельной аммиачно-воздушной смеси (методика эксперимента подробно изложена в [2]) при следующих условиях ведения процесса: скорость подачи воздуха – 132 см³/мин, объем сорбента в реакторе – 10 см³, высота слоя сорбента в реакторе – 15 см.

Как показали результаты исследований (рисунок 1), в отношении аммиака наибольшую сорбционную активность проявляют образцы, прокаленные при температурах 500 и 600 °C. Они обеспечивают 100% очистку газовой смеси в

Таблица 1. Физико-химические свойства исходной и активированной минеральной части шунгитовой породы

Условия активации	Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	Пористость по ацетону, %	Площадь удельной поверхности, м ² /г	рН	Сорбционная емкость	
					по метиленовому синему, мг/г	по йоду, %
Исходный	0,15	34,5	7	7,9	н/о	1,1
300 °C	0,16	н/о	8	6,5	н/о	1,7
400 °C	0,17	н/о	15	5,8	н/о	1,5
500 °C	0,18	н/о	13	5,9	н/о	1,5
600 °C	0,18	н/о	14	6,9	н/о	1,4
700 °C	0,23	н/о	12	6,9	1,8	1,3
800 °C	0,17	н/о	10	6,8	н/о	1,1
900 °C	0,21	н/о	8	7,3	н/о	0,9
H ₂ SO ₄ , 10%, Ж:T=4:1*	0,10	42,7	17	6,5	4,0	н/о
H ₂ SO ₄ , 10%, Ж:T=6:1*	0,20	43,0	14	6,5	5,6	н/о
H ₂ SO ₄ , 10%, Ж:T=10:1*	0,20	43,0	15	6,2	8,5	н/о
H ₂ SO ₄ , 20%, Ж:T=4:1*	0,20	43,6	17	6,2	4,7	н/о
H ₂ SO ₄ , 20%, Ж:T=6:1*	0,20	43,5	17	6,2	5,1	н/о
H ₂ SO ₄ , 20%, Ж:T=10:1*	0,20	45,5	18	6,2	5,3	н/о
H ₂ SO ₄ , 30%, Ж:T=4:1*	0,20	46,1	28	6,2	13,3	н/о
H ₂ SO ₄ , 30%, Ж:T=6:1*	0,20	43,3	18	6,2	5,2	н/о
H ₂ SO ₄ , 30%, Ж:T=10:1*	0,20	43,3	18	6,2	5,2	н/о

* После кипячения в H₂SO₄ в течение 6 ч образцы, отмытые дистилированной водой до нейтральной реакции промывных вод, подвергались термообработке при 650 °C.

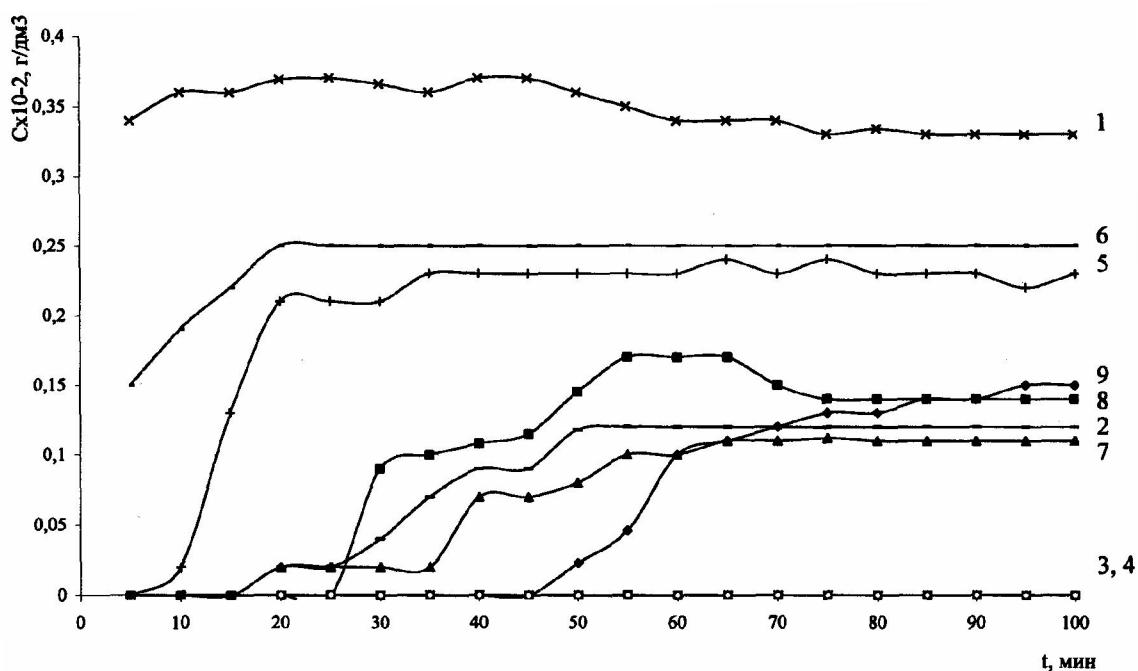


Рис. 1. Сорбция аммиака исходной и активированной минеральной частью шунгитовой породы в сравнении с холостым опытом: 1 – холостой опыт; 2 – исходный образец; 3 – 500 °C; 4 – 600 °C; 5 – 800°C; 6 – 1000 °C; 7, 8, 9 – H₂SO₄, соответственно 10 %, 20 %, 30 % при Ж:T = 10:1, 6 ч кипяч., 650°C

течение всего времени эксперимента (100 мин.). Образцы, обработанные растворами серной кислоты, эффективно работают на начальной стадии процесса: в зависимости от условий проведения активации проявляют 100% степень поглощения аммиака в течение первых 15-45 мин. К концу эксперимента (при превышении объема пропущенной через сорбент аммиачно-воздушной смеси над объемом самого сорбента в 1320 раз) степень поглощения ими аммиака снижается до 60-70 %.

Адсорбция газообразного аммиака используется в качестве тест-метода для сравнения кислотности поверхности и каталитической активности катализаторов на основе природных и синтетических алюмосиликатов [3]. Из этого следует, что наибольшей кислотностью обладают образцы, подвергнутые термической обработке при 500-600 °C. Повышение кислотности силикатов вследствие того или иного способа активации их поверхности происходит за счет расширения слоев, которое обнажает внутренние, недоступные ранее кислотные центры. Поэтому проявления большей кислотности следовало бы ожидать у образцов, характеризующихся более высокими значениями межплоскостного расстояния d_{001} и соответственно имеющих менее совершенную структуру.

Как видно из сопоставления данных, представленных на рисунке 1 и в таблице 2, корреляции между значениями d_{001} слюды, присутствие которой во многом определяет сорбционные свойства минеральной части казахстанских шунгитовых пород, и адсорбционной способностью рассматриваемых образцов по отношению к NH_3 , не наблюдается.

Данный факт позволяет предположить, что высокая сорбционная способность термообработанных при температурах 500 и 600 °C образцов

связана не с только с упорядоченностью структуры слюды и обуславливаемой ею кислотностью, сколько с природой обменных катионов. Главнейшей после кремнезема составной частью слюдистого минерала глауконита, входящего в состав минеральной части шунгитовой породы, являются оксиды железа (II и III). Известно [3], что слюды, слои которых интеркалированы железом (III), проявляют высокую сорбционную способность по отношению к аммиаку. Причем, уменьшение количества интеркалирующего агента Fe (III) путем его замены в процессе модификации глинистого минерала другими многозарядными металлами способствует резкому снижению его активности как сорбента.

Следовательно, вымывание в раствор катионов железа, имеющее место в процессе кислотной активации исходной минеральной части шунгитовых пород, отрицательно сказывается на сорбционной способности получаемого материала в отношении аммиака. Однако в данном случае правомерно возникает вопрос: почему исходный образец или, например, полученный при температурной обработке при 800 °C имеют меньшую емкость по сравнению с образцами, подвергнутыми термической обработке при 500 и 600 °C, несмотря на равное в составе содержание катионов железа и практически равную, а в случае образца, полученного при 800 °C, существенно меньшую степень кристалличности слюды (таблица 2)?

Повышенная активность термообработанных при 500 и 600 °C образцов, скорее всего, вызвана образованием в момент удаления части OH-групп тонких прослоек аморфного силикагеля между полуразрушенными или частично разрушенными элементами первичной структуры, что приводит к неупорядоченному смещению пакетов слюды относительно друг друга и создает

Таблица 2. Характеристика слюды в составе исходной и активированной минеральной части шунгитовой породы

Образец	Характеристика слюды		
	содержание, %	d_{001} , нм	степень кристалличности
Исходный	27	1,0094	15
500 °C	22	1,0094	14
800 °C	20	1,0117	4
H_2SO_4 , 30%, Ж:Т = 10:1, при кипяч. 6 ч	14	1,0187	9
H_2SO_4 , 30%, Ж:Т = 10:1, при кипяч. 6 ч, 650°C	17	1,0117	5,4

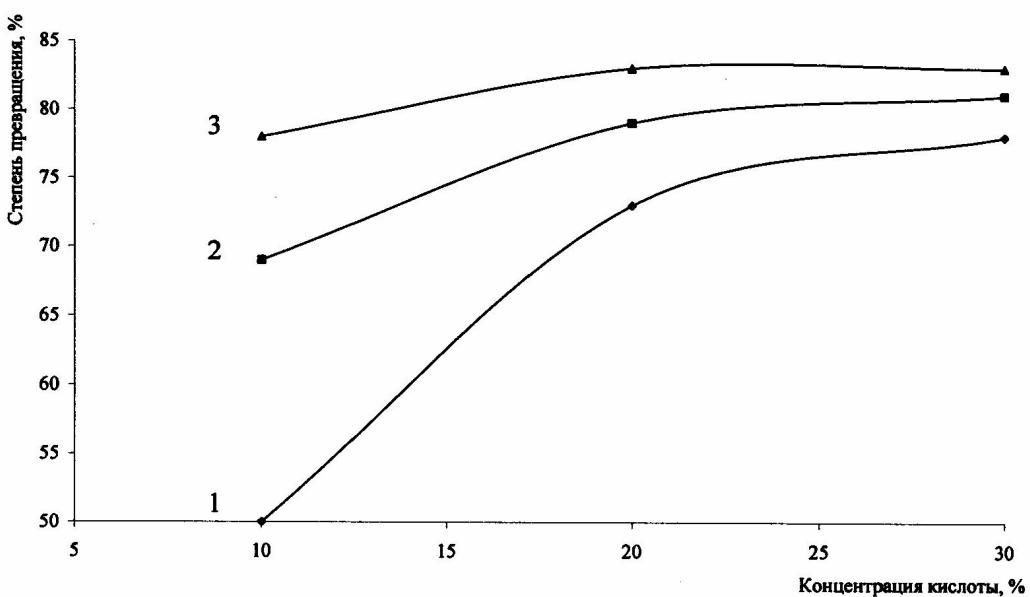


Рис. 2. Зависимость степени превращения циклогексанола от концентрации активирующего агента:
1 - Ж:Т = 4:1; 2 - Ж:Т = 6:1; 3 - Ж:Т = 10:1

более открытую систему пор, увеличивая сорбционную способность изучаемых материалов. При более высоких температурах (800°C) происходит полное удаление ОН-групп, обусловливающих емкость обмена, и оплавление частиц сорбента, вызывающее закрытие пор [4].

Представленные данные хорошо согласуются с результатами, полученными в ходе изучения каталитических свойств рассматриваемых материалов, которое осуществляли на модельной реакции дегидратации циклогексанола. Последняя, помимо того, что является основой большинства реакций поликонденсации, получения индивидуальных авиатоплив, ценных фармацевтических препаратов, используется для оценки кислотно-основных свойств поверхности катализаторов, т.к. кислотные оксиды и сложные оксидные системы способствуют дегидратации спиртов в то время, как на основных катализаторах протекает преимущественно их дегидрирование или одновременно и дегидрирование, и дегидратация [5].

Конверсию циклогексанола осуществляли в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении. Активность образцов количественно оценивали по степени превращения циклогексанола при 280°C .

Исходная минеральная часть шунгитовых пород и термообработанные образцы оказались абсолютно инертными при их апробировании в качестве катализаторов в указанной реакции,

активированные же серной кислотой показали достаточно высокую каталитическую активность. Как видно из рисунка 2, с ужесточением условий кислотной активации исходной минеральной части шунгитовой породы происходит рост степени превращения циклогексанола при 100 % селективности. Максимальную степень превращения (83 %) обеспечивают образцы, обработанные 20 и 30 % растворами серной кислоты при соотношении Ж:Т=10:1. Эти образцы (при изучаемой температуре процесса 280°C) работают лучше промышленного катализатора SiO_2 (КСК, $S_{\text{уд}} = 72 \text{ м}^2/\text{г}$), степень превращения циклогексанола на котором достигает только 70%, и несколько уступают промышленному катализатору $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{уд}} = 69,7 \text{ м}^2/\text{г}$), на котором дегидратация циклогексанола протекает со степенью превращения 95% [6].

Основываясь на общепринятом механизме воздействия кислот на алюмосиликатные материалы, можно было предположить, что улучшение каталитических свойств изучаемых образцов вызвано благодаря увеличению размеров их удельной поверхности. Однако, судя по данным таблицы 1, увеличение площади поверхности кислотообработанных материалов является не единственным условием повышения их активности. Скорее всего, значительную роль играют изменения кислотно-основных свойств поверхности, реализуемые в появлении различных по силе кислотных центров.

Как отмечалось выше, под действием серной кислоты из минеральной части шунгитовых пород происходит вымывание катионов кальция, магния и железа. Катионы же алюминия, как более сильные, вытесняют их с обменных позиций и вместе с ионами водорода создают обменную кислотность ($H^+ + Al^{3+}$) поверхности материалов, что и обеспечивает улучшение каталитических свойств кислотообработанных образцов минеральной части.

На основании результатов проведенных экспериментов можно сделать вывод, что, варьируя условия обработки исходной минеральной части шунгитовых пород, можно получать силикатные материалы, проявляющие хорошие сорбционные и каталитические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ефремова С.В. Влияние условий модифицирования на фазовый состав минеральной части шунгитовой породы и структуру составляющих ее минералов // Вестник КазНГУ. 2006. № 2. С. 79-90.
2. Ефремова С.В., Коцюбинская О.И., Волкова М.В., Наурызбаев М.К. Очистка воздуха от аммиака алюмоシリкатным сорбентом на основе минеральной части шунгитовых пород // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: Материалы Всероссийской конференции с международным участием (Белгород, 11-14 октября 2004 г.). Москва-Белгород. 2004. С. 56-60.
3. Панасюгин А.С. // ЖПХ. 2004. Т. 77. Вып. 5. С. 851-852.
4. Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. Киев: Наукова Думка. 1966. 131 с.
5. Приходько Р.В., Энхболд Т., Астрапин И.М., Сычев М.В. Приготовление и свойства слоистых алюмоシリкатов, содержащих катионы кобальта (II), никеля (II), оксид хрома и сульфиды этих металлов // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 6. С. 461-467.
6. Бельская Р.И. Каталитические свойства шунгитов в реакциях разложения вторичных спиртов // Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск. 1984. С. 124-131.

Резюме

Шунгит қазындыларының бастапқы минералды бөліктерін өңдеу жағдайларын өзгерте отырып, каталитикалық және сорбциялық қасиеттері жақсы алюмоシリкатты материалдарды алу мүмкіндігі қарастырылды.