

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЛИНОПТИЛОЛИТА ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

А. Г. Бебия, П. Ю. Гуляев, И. В. Милюкова

Работа выполнена частично при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (задание № 2014/505) и РФФИ (грант № 15-42-00106).

Введение

Природные цеолиты, благодаря своим каталитическим, адсорбционным и ионообменным свойствам, которые обусловлены особенностями кристаллической структуры, находят все больше сфер применения и являются относительно дешевым сырьем по сравнению с использованием синтетических материалов. Благодаря строго определенным размерам пор и внутренних полостей, цеолиты широко используют как сорбенты для многих органических и неорганических веществ. В связи с этим, исследование физико-химических свойств клиноптилолита промысловой толщи Саранпаульского месторождения (п. Саранпауль, Березовского района Ханты-Мансийского автономного округа – Югры) становится актуальным.

Результаты исследования и их обсуждения

Механическая активации проводилась с применением высокоэнергетической планетарной мельницы АГО-3 и вибрационной конусной дробилки ВКМД-6. Размол в мельнице АГО-3 был проведен методом удвоения времени помола – через промежутки времени, равные 40 с, 80 с, 160 с, 320 с, 640 с. Режим дробления в ВКМД-6 был проведен методом кратного увеличения числа размолов (1, 2, 4, 8).

Измерение площади удельной поверхности частиц по методу Кармана-Козени показало, что с ростом времени механоактивации и с увеличением кратности размолы величина удельной поверхности частиц быстро растет, а максимумы относятся ко времени механоактивации 640 секунд на АГО-3 и к режиму «8» на ВКМД-6 [1].

Поверхность частиц полученного мелкодисперсного порошка клиноптилолита исследовали электронно-микроскопическим методом (рис. 1, 2).

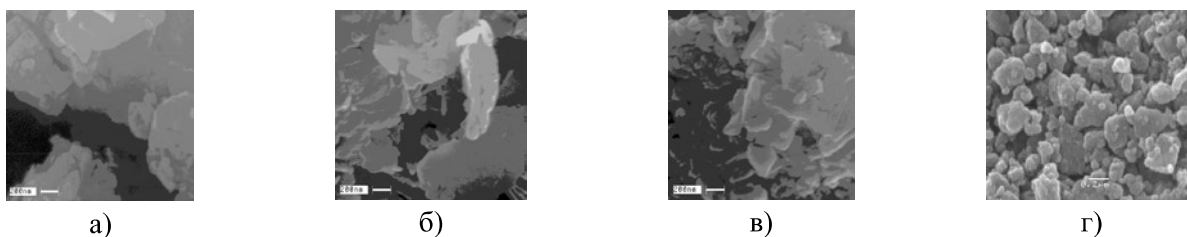


Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности порошков образца № 1 в режиме механоактивации на АГО-3:
а) 40 с; б) 80 с; в) 160 с; г) 320 с



Рисунок 2 – Микрофотографии поверхности порошков в режиме размолы «8» на ВКМД-6 : а) исходный образец; в) образец после размолы;

Микрофотографии исследуемых объектов дают представление о неоднородности поверхности, частицы чешуйчатой формы и мало меняются при небольших механических нагрузках. С увеличением нагружения частицы приобретают форму пластинчатого габитуса с размерами пластинок от 300–400 нм при механоактивации 160 с до 50–150 нм при 320 с. Измельчение на максимальном режиме на ВКМД-6 так же приводит к появлению мелких пластинок, но в гораздо меньших объемах. При этом поверхность порошка становится наиболее развитой, а, значит, имеет большую удельную поверхность.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что положения основных дифракционных линий измельченных порошков не претерпевают значительных изменений до времени механоактивации 320 секунд, что свидетельствует о стабильности цеолитной структуры до этого режима [2]. При механическом воздействии в мельнице АГО-3, равном 320 секунд, на рентгенограмме исчезают линии отражения от плоскостей системы {100}, {131}, а также от плоскостей (330), (350). Это связано с измельчением частиц до наноразмерного состояния, при котором происходит рассеяние рентгеновского излучения в большем угловом диапазоне.

Как известно [3], на сорбционные свойства влияет такой фактор, как степень кристалличности. Определение данной характеристики для механоактивированных образцов проводили по формуле 1, в области малоугловых пиков $2\theta = 23\text{--}25^\circ$ [4]. Полученные значения для механоактивированных порошков представлены в таблице 1.

$$k = \frac{\sum I_{i1}}{\sum I_{i2}} * 100\%, \quad (1)$$

где: k – степень кристалличности, %;

I_{i1} – интенсивность пика исходного исследуемого образца;

I_{i2} – интенсивность пика механоактивированного образца.

Таблица 1

Степень кристалличности механоактивированных порошков образца № 1

Характеристика цеолита	Степень кристалличности, %
режим «8» в ВКМД-6	91
режим 160 с механоактивации в АГО-3	95.6
режим 320 с механоактивации в АГО-3	109

Установлено, что образцы различаются по степени кристалличности, и максимальному режиму 320 с на АГО-3 соответствует большее значение этого коэффициента. Можно сказать, что экспериментально установлено, что удельная поверхность и степень кристалличности находятся в прямой зависимости друг с другом: чем больше удельная поверхность, тем больше степень кристалличности.

По представленным на рисунке 3 инфракрасным спектрам образцов ничего нельзя сказать о полосах поглощения, которые соответствуют колебаниям структур, образующих входные отверстия в полостях цеолита вследствие того, что эти полосы находятся в области спектра меньше 400 см^{-1} [4], которая в работе не изучалась.

Для ИК-спектров активированных цеолитов характерно небольшое (в пределах допустимых диапазонов) смещение ряда основных полос по сравнению со спектрами исходных образцов.

Основываясь на литературных данных [5], можно заключить, что полосы поглощения в диапазоне частот $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ соответствуют основным колебаниям алюмокремниевых тетраэдров каркасной структуры цеолитов. Наблюдаемые полосы поглощения отнесены к двум типам колебаний: первый, это колебания, характеризующие первичные структурные единицы – TO_4 , где Т-катионы Si^{4+} , Al^{3+} , а второй – колебания тетраэдров по внешним связям. Второй тип колебаний зависит от характера сочленения тетраэдров во вторичные структурные единицы и особенностей полостей цеолитов. Присутствие всех характерных полос поглощения для цеолитов на спектрах говорит о том, что метод механоактивации не влияет на тип и характер связи.

Изменение площади полосы поглощения, характерной для деформационных колебаний связи O-Si-O и Si-O-Si в тетраэдрах, связано с механоактивацией клиноптилолита. С увеличением времени механического воздействия, т.е. повышением степени нагруженности, уменьшается интенсивность пропускания вплоть до исчезновения полос поглощения. Это связано с изменениями в структуре кристаллической решетки, предположительно, с изменением углов связей O-Si-O в тетраэдрах, что приводит к уменьшению интенсивности дифракционных пиков и к их частичному исчезновению.

Отсутствие полосы поглощения на частоте 960 см^{-1} свидетельствует о высокой кристалличности и отсутствии в составе всех цеолитов примеси аморфной фазы. Отсутствие полосы поглощения $3720\text{--}3740\text{ см}^{-1}$, соответствующей аморфной SiO_2 , также указывает на высокую кристалличность и фазовую чистоту всех образцов [6].

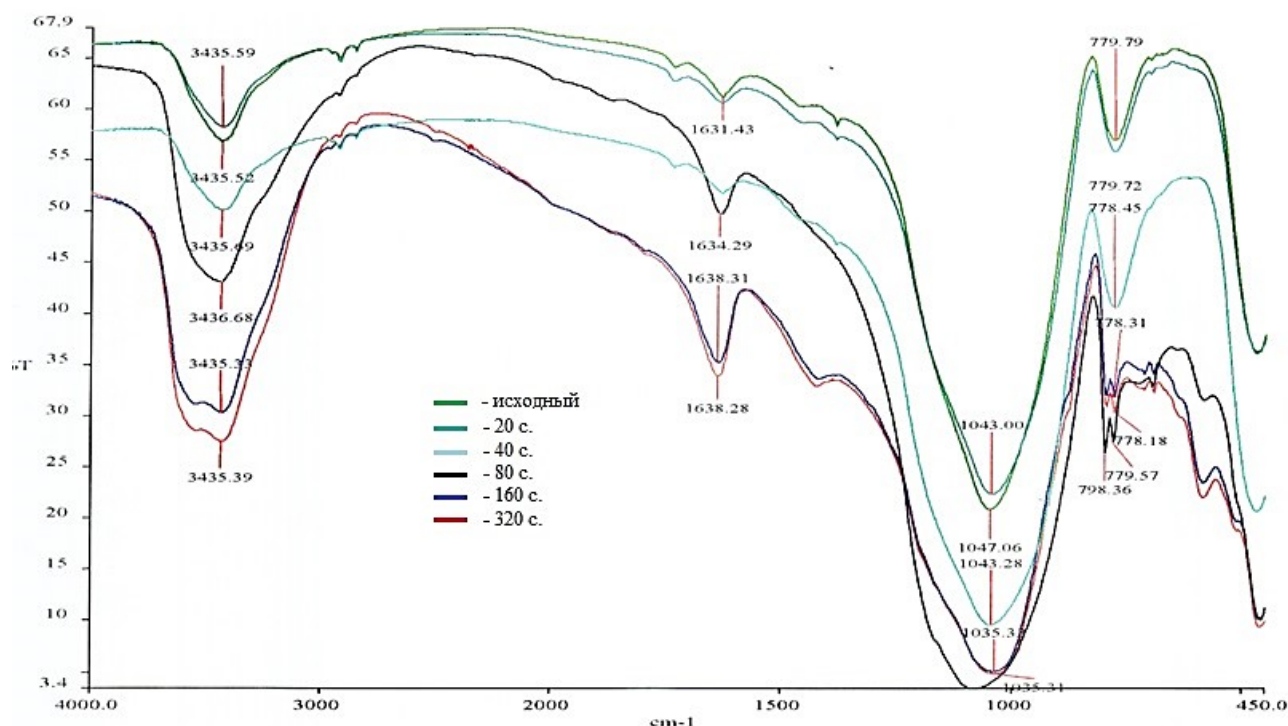


Рисунок 3 – ИК-спектры клиноптилолита в различных режимах на АГО-3

Исследования сорбционных свойств полученных порошков проводили по отношению к нефти [2]. Как известно, на сорбционные свойства влияет такой фактор, как степень кристалличности, которую определили в области малоугловых пиков $2\theta = 23\text{--}25^\circ$ [6]. Можем говорить об имеющейся прямой зависимости удельной поверхности и сорбционных свойств [8–10]. С увеличением механического воздействия степень кристалличности порошков возрастает и достигает 95 % при режиме размол до 320 с на АГО-3.

Выводы

1. При механическом воздействии в мельнице АГО-3 в течение 320 секунд на рентгенограмме исчезают линии отражения от указанных в работе систем плоскостей, что связано с измельчением частиц до наноразмерного состояния, при котором происходит рассеяние рентгеновского излучения в большом угловом диапазоне.

2. С увеличением времени механического воздействия, уменьшается интенсивность пропускания вплоть до исчезновения полос поглощения. Это связано с изменениями в структуре кристаллической решетки, предположительно, с изменением углов связей O-Si-O в тетраэдрах, что приводит к уменьшению интенсивности дифракционных пиков и к их частичному исчезновению.

3. Установлено, что адсорбционные свойства цеолитов связаны со степенью кристалличности. Для образцов с большей степенью кристалличности с течением времени адсорбционные свойства выше, чем для образцов с меньшей степенью кристалличности.

4. Механоактивация на планетарной мельнице АГО-3 является эффективным способом измельчения и методом повышения сорбционных свойств клиноптилолита [2].

Литература

5. Бебия, А. Г. Контроль удельной поверхности цеолита методом Кармана – Козени в процессе механической активации [Текст] / А. Г. Бебия, И. В. Милюкова, Л. Ю. Атюцкая // Ползуновский альманах. – 2013. – № 1. – С. 95–97.

6. Бебия, А. Г. Исследование сорбционных свойств цеолитов разноуровневого залегания в зависимости от удельной поверхности частиц [Текст] / А. Г. Бебия, П. Ю. Гуляев, И. В. Милюкова // Вестник Югорского государственного университета. – 2014. – № 2(33). – С. 15–24.

7. Агапьятова, О. А. Структурный аспект физико-химических свойств In-, Ga- высококремнеземных цеолитов : дисс. ... к. физ.-мат. н. [Текст] / О. А. Агапьятова ; Дальневост. гос. ун-т путей сообщ. – Благовещенск, 2007. – 119 с.

8. Коваль Л. М. Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов [Текст] / Л. М. Коваль, Л. Л. Коробицина, А. В. Восмерилов. – Томск : ТомГУ, 2001. – 50 с.

9. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений [Текст] / К. Накамото ; [пер. с англ.] – М. : Мир, 1991. – 536 с.

10. Breck, D. W. Molecular Sieves / D. W. Breck, E. M. Flanigen // Society of Chemical Industry. – London, 1968. – P. 47.

11. ИК-спектроскопическое исследование и определение удельной поверхности ВК-цеолитов с наночастицами [Текст] / С. С. Павлов, Е. С. Астапова // Asian School-Conference on Physics of Nanostructures and Nanomaterials : Proceedings. – Vladivostok, 2010. – С. 155–160.

12. Photothermal effects of laser heating iron oxide and oxide bronze nanoparticles in cartilaginous tissues / P. Y. Gulyaev, M. K. Kotvanova, S. S. Pavlova [et al.] // Nanotechnologies in Russia. – 2012. – V. 7. – № 3–4. – P. 127–131. – DOI: 10.1134/S1995078012020097

13. Гуляев, П. Ю. Кластерный анализ и оптимизация параметров механоактивации в процессах СВ-синтеза [Текст] / П. Ю. Гуляев, И. В. Милюкова // Информационные системы и технологии. – 2009. – № 3. – С. 93–99.

14. Gulyaev, P. Yu. Hybrid catalytic zeolite – Ni₃Al cermet filter materials // Сборник научных трудов Sworld. – 2013. – Т. 12. – № 3. – С. 59–61.