

УДК 549.676

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ КАЛЬЦИЙ- И ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

© 2019 г. А. И. Хацринов^{1, *}, А. В. Корнилов², Т. З. Лыгина², Ж. В. Межевич¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015 Россия

²Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых,
ул. Зинина, 4, Казань, 420097 Россия

*e-mail: khatsrin@mail.ru

Поступила в редакцию 12.11.2018 г.

После доработки 11.04.2019 г.

Принята к публикации 06.06.2019 г.

Изучены нетрадиционные виды сорбционного сырья смешанного состава: природные кальций-алюмосиликаты (цеолитсодержащие кремнистые породы) и железоалюмосиликаты (цеолитсодержащие глины). Показано, что механическая переработка сырья в режиме трибоэлектрического образования газопылевой “плазмы” позволяет получать сорбенты более высокого качества: с улучшенной структурой и большим содержанием (на 4–12%) полезных компонентов. Их отбеливающая способность при освещении растительного и дизельного масел значительно выше — на 21–42% и в 1.2–5.8 раза соответственно. Установлено, что улучшение свойств сорбентов связано с изменением характеристик исходных алюмосиликатов в результате их электромагнитной классификации.

Ключевые слова: электромагнитная классификация, сорбенты, цеолитсодержащие кремнистые породы

DOI: 10.1134/S0002337X1911006X

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее известными природными минеральными сорбентами являются цеолитовые породы, которые обладают высокой адсорбционной и ионообменной способностью [1]. Природные цеолиты являются водными каркасными алюмосиликатами щелочных и щелочноземельных металлов с обобщенной эмпирической формулой: $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$, где M — катион (катионы) с валентностью n , z — число молекул воды, отношение $y : x$ обычно находится в пределах от 1 до 5. Области их применения разнообразны: очистка питьевых вод, осушка и очистка газов, промежуточных и конечных продуктов органического синтеза в системах катализа; сорбция токсичных веществ в жидких и газовых средах; сорбция радионуклидов; производство цемента и т.д. [2].

В качестве альтернативного цеолитам природного сырья рассматриваются породы, сложенные преимущественно опалом (опоки, диатомиты, трепелы) [3]. В последние годы особое внимание обращено на различные цеолитсодержащие породы, в частности на цеолитсодержащие кремнистые образования, в состав которых входят как

цеолитовая, так и кремнистая фаза [4, 5]. По своим характеристикам — текстурным, физико-химическим и физико-механическим — во многих случаях они соответствуют цеолитам, а благодаря присутствию кремнистой составляющей (аморфного кремнезема) эти природные образования обладают универсальным набором потребительских свойств. Например, перспективно их применение для получения широкого спектра строительных материалов (керамических, вяжущих, теплоизоляционных и др.).

Для улучшения свойств низкокачественных природных сорбентов применяют различные физические и химические способы их активации. Физические способы активации сорбентов сводятся к их термообработке [6], обработке в коллоидной мельнице, в условиях вакуума и нагревания (вакуумная сушка), высокого давления и температуры (гидротермальная обработка), а также к воздействию ультразвуковых колебаний, радиации и токов высокой частоты. Химические способы заключаются в воздействии на природные сорбенты химических реагентов. В зависимости от химического реагента подразделяют кислотную, щелочную, солевую и комбинированную активации [7]. Однако не всегда применение из-

вестных способов активационного воздействия позволяет решить задачи по получению высококачественных сорбентов. Кроме того, отдельные технологии являются сложными, оказывают негативное воздействие на окружающую среду.

Эффективным способом переработки природных сорбентов может быть их механическая активация, которая приводит к коренному преобразованию структуры, сопровождающемуся существенным изменением состава и химических свойств [8]. При этом упрощается технология сорбентов, по сравнению с химическими способами решаются экологические вопросы за счет исключения из технологического процесса операций подготовки проб органических растворителей, кислот и др. [9].

Целью настоящей работы является получение сорбентов из модифицированного механическим способом сырья недостаточно высокого качества: природных кальцийсодержащих (цеолитсодержащие кремнистые породы Татарско-Шатрашанского месторождения Республики Татарстан) и железосодержащих (цеолитсодержащие глины Кушкувайского проявления Республики Татарстан) алюмосиликатов. В кальцийсодержащих алюмосиликатах после оксидов алюминия и кремния следующим по содержанию является оксид кальция, в железосодержащих — оксид железа.

Перспективы использования алюмосиликатов напрямую связаны с их катионообменными свойствами, которыми обладают слагающие их цеолиты (Ц), опал-кristобалит-тридимитовая (ОКТ) фаза и глинистая составляющая — монтмориллонит (ММ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбционная способность кальцийсодержащих алюмосиликатов характеризуется суммарным содержанием в породе ОКТ + Ц + ММ (по группе порошковых материалов) и ОКТ + Ц (по группе зернистых материалов). По минералоготехнологической классификации кальцийсодержащие алюмосиликаты по группе порошкового адсорбционного сырья объединены в три качественные группы: высококачественные (суммарное содержание ОКТ + Ц + ММ не менее 70%, глинистого минерала <15%, кальцита <20%); среднекачественные (ОКТ + Ц + ММ >60%, глинистый минерал 15–20%, кальцит <25%); низкокачественные (ОКТ + Ц + ММ 55–60%, глинистый минерал до 30%).

Природный кальцийсодержащий алюмосиликат содержит 59.09% SiO₂, 6.91% Al₂O₃, 12.64% CaO, 2.11% Fe₂O₃, 1.31% K₂O, 0.12% Na₂O (химический анализ проведен на атомно-эмиссионном спектрометре с ИСП Optima 2000 DV). Следует отме-

тить в алюмосиликате среднее содержание оксида кремния и высокое количество оксида кальция.

Рентгенофазовый анализ на дифрактометрах D8 ADVANCE (фирма Bruker) и ДРОН 4-07 (фирма ЛОМО) показал наличие в алюмосиликате следующих основных минералов: ОКТ-фаза — 31% (при норме 30–40), кальцита — 17% (при норме не более 25), цеолита — 19%, глинистых минералов — 27% (при норме 15–20). Содержание ММ-компонента в кальцийсодержащем алюмосиликате составляет 21%, суммарное количество Ц + ММ + ОКТ — 71% (при норме 60–70%).

Природный железосодержащий алюмосиликат (ЖА) содержит 62.43% SiO₂, 14.72% Al₂O₃, 4.84% Fe₂O₃, 1.67% CaO, 2.59% K₂O, 0.57% Na₂O. Его минеральный состав: ОКТ-фаза — 15%, Ц — 19%, глинистые минералы — 55% (в том числе ММ-компонента 50%), кварц — 7%, слюда и полевой шпат — по 2%. Суммарное содержание Ц + ММ + ОКТ в железосодержащем алюмосиликате значительно выше (84%), чем в кальцийсодержащем алюмосиликате.

В соответствии с минералоготехнологической классификацией, изученные природные кальций- и железосодержащий алюмосиликаты относятся к среднекачественному (содержание полезных компонентов ОКТ + Ц + ММ составляет более 70%) порошковому адсорбционному сырью.

При оценке качества и технологических свойств сырья для сорбентов (порошковых адсорбентов) важнейшими являются следующие адсорбционно-структурные показатели: удельная площадь поверхности, предельный объем сорбционного пространства по парам бензола, предельный сорбционный объем по парам воды при разных парциальных давлениях ($p/p_s = 0.47$ и 0.98), объем или доля микропор, объем мезо- и макропор, характеризующие как структурную особенность, так и адсорбционную способность. Предельный сорбционный объем по парам воды при указанных относительных давлениях определяется при проведении предварительной оценки качества адсорбционных материалов.

Сущность метода определения удельной площади поверхности заключается в том, что изотерма адсорбции толуола из его раствора в изооктане проходит через максимум, соответствующий 30–40% концентрации толуола. Принимается, что при максимальной адсорбции толуола в адсорбированном объеме содержится чистый толуол и что весь этот толуол покрывает поверхность адсорбента мономолекулярном слоем.

Изменение концентрации толуола в его растворе в изооктане после адсорбции, как и концентрация исходного раствора в смеси, определяется путем измерения коэффициента рефракции растворов n_D^{20} .

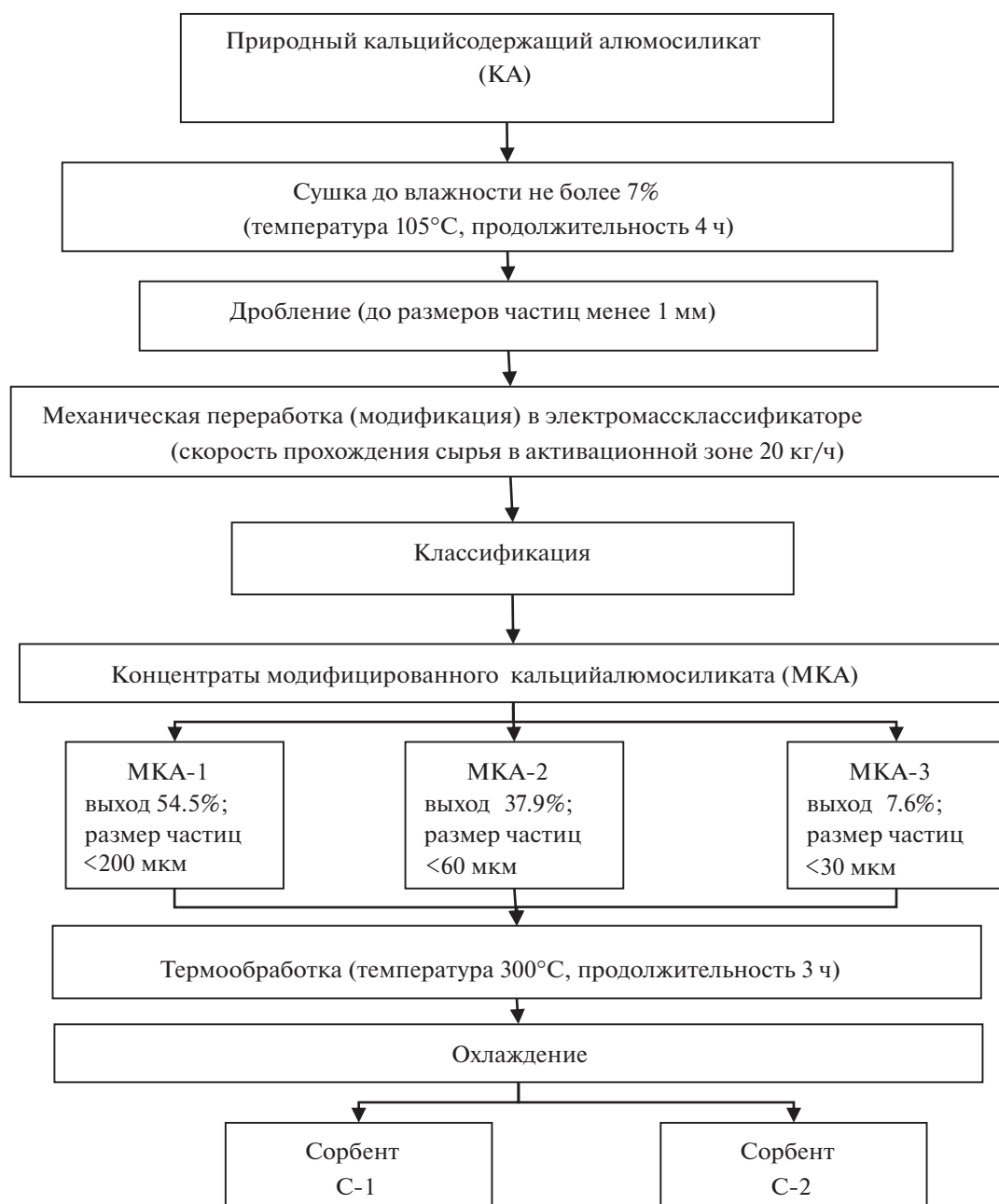


Рис. 1. Технологическая блок-схема получения сорбентов из кальцийсодержащего алюмосиликата.

Метод определения предельного объема сорбционного пространства по парам бензола основан на поглощении адсорбентом паров бензола, сильно адсорбирующегося диоксидом кремния. Пары бензола, налитого на дно эксикатора, вытесняют воздух из пор адсорбента, адсорбируясь в них до полного насыщения. Опасность перенасыщения паров бензола (конденсация паров с образованием жидкой пленки) на поверхности адсорбента устраняется путем добавления к бензолу (200 мл) *n*-бутилового спирта (4–5 мл), имеющего низкую величину давления насыщенного пара

и слегка снижающего парциальное давление паров бензола в эксикаторе.

Определение отбеливающей способности сорбентов проводилось методом контактной очистки растительного и дизельного масел с последующей оценкой степени очистки по изменению цветности очищаемого материала (дизельного масла – на колориметре ЦНТ по ГОСТ 28582, растительного масла – по шкале стандартных растворов йода по ГОСТ 5477).

Испытуемый сорбент измельчали до прохождения через сито № 0071 и вводили в количестве

Таблица 1. Адсорбционно-структурные параметры сорбентов из модифицированных алюмосиликатов

Шифр сорбентов	Предельный объем сорбционного пространства (по парам бензола), см ³ /г	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Суммарный объем пор (по парам воды), см ³ /г	Пористость, %	Предельный сорбционный объем по парам воды, см ³ /г при p/p_s		Доля микропор, %	Объем мезо- и макропор, см ³ /г
					0.47	0.98		
С-1	0.168	98	0.570	81	0.0466	0.1591	28.03	0.1145
С-2	0.174	101	0.680	88	0.0466	0.1717	27.14	0.1251
КАС	0.163	95	0.560	77	0.0466	0.1630	28.59	0.1164
С-3	0.129	47	0.480	73	0.0554	0.1724	32.13	0.1170
С-4	0.130	68	0.620	87	0.0593	0.1797	33.00	0.1204
ЖАС	0.126	30	0.480	72	0.0576	0.1710	33.68	0.1134

20% к массе нерафинированного растительного масла с начальным цветом порядка 2.5 ед. ЦНТ и плотностью 0.910 г/см³ или дизельного масла марки 10Г2К с начальным цветом 3.25 ед. ЦНТ и плотностью 0.814 г/см³. Масло с сорбентом перемешивали в реакторе с пропеллерной мешалкой при температуре 90°C в течение 30 мин, затем масло отфильтровывали и определяли отбеливающую способность и маслосъемность.

Маслосъемность определялась по количеству льняного масла, которое нужно прибавить к сорбенту до начала его растекания по поверхности полученного теста (ГОСТ 19609.15).

Основной операцией получения сорбентов из модифицированных кальций- и железосодержащих алюмосиликатов является механическая переработка сырья (после операций сушки и дробления) в электромассклассификаторе типа СМГ-ЭМК-005-1 в режиме трибоэлектрического образования газопылевой "плазмы". В электромассклассификаторе реализован способ активации и улучшения качественных характеристик материала, основанный на использовании совокупности электрофизических и инерционных характеристик частиц.

На рисунке представлена технологическая блок-схема получения сорбентов из кальцийсодержащего алюмосиликата.

Высушенный до влажности не более 7% (температура 105°C, время 4 ч) и измельченный на дробилке до размеров частиц менее 1 мм природный кальцийалюмосиликат обрабатывали в электромассклассификаторе. Скорость прохождения сырья через активационную зону аппарата составила 20 кг/ч. После процесса активации одна часть измельченного продукта с размером частиц менее 200 мкм выводилась в приемный бункер крупной фракции (концентрат МКА-1). Другая часть, с размером частиц менее 60 мкм – в прием-

ный бункер тонкой фракции (концентрат МКА-2). Выход концентрата МКА-1 (с размерами частиц менее 200 мкм) составляет 54.5%, концентрата МКА-2 (с размерами частиц менее 60 мкм) – 37.9%.

Можно дополнительно получать и супертонкую фракцию (концентрат МКА-3), однако получение данного концентрата малоэффективно вследствие очень низкого выхода (7.6%).

Для использования концентратов в качестве адсорбционных материалов их подвергали термообработке при температуре 300°C в течение 3 ч, затем сорбенты С-1 и С-2 охлаждали.

Отличие технологии концентратов модифицированных железосодержащих алюмосиликатов (МЖА) для получения сорбентов (С-3 и С-4) заключается в изменении параметров сушки (температура 80°C, продолжительность 2 ч) и дроблении исходного сырья до размеров частиц менее 1.5 мм. Выход концентрата МЖА-1 составил 45.4%, концентрата МЖА-2 – 54.6% (с учетом того, что тонкодисперсная фракция входит в состав данного концентрата).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Адсорбционно-структурные свойства сорбентов, полученных из модифицированных алюмосиликатов, представлены в табл. 1.

Сравнительный анализ с сорбентами из исходных алюмосиликатов (из кальцийалюмосиликатов (КАС), из железоалюмосиликатов (ЖАС)) показал, что наиболее существенные структурные изменения отмечаются в сорбентах С-2 и С-4 и в меньшей степени в сорбентах С-1 и С-3. В первых двух сорбентах пористость повысилась на 14% (от 77 до 88%) и 21% (от 72 до 87%), суммарный объем пор по парам воды – на 21 (от 0.560 до 0.680 см³/г) и 29% (от 0.480 до 0.620 см³/г), предельный объем сорбционного пространства по парам бензола

Таблица 2. Фазовый состав модифицированных алюмосиликатов

Шифр концентратов	Содержание, %								
	ОКТ	Ц	ГМ (в т.ч. ММ)	ОКТ + ММ	ОКТ + Ц + ММ	Са	Кв	Сл	ПШ
МКА-1	39	20	17 (17)	56	76	12	5	6	1
МКА-2	36	21	26 (24)	60	83	12	2	2	1
МЖА-1	21	22	44 (42)	63	85	1	9	2	1
МЖА-2	16	22	51 (50)	66	88	1	6	2	2

Примечание. ГМ – глинистые минералы, Са – кальцит, Кв – кварц, Сл – слюда, ПШ – полевоы шпат.

увеличился в меньшей степени – на 7 (от 0.163 до 0.174 см³/г) и 3% (от 0.126 до 0.130 см³/г).

Сорбенты С-1 и С-3 практически по всем адсорбционно-структурным параметрам уступают сорбентам С-2 и С-4. Сорбенты С-1 и С-2 имеют следующие значения удельной поверхности: 98 и 101 м²/г соответственно. Для сорбентов С-3 и С-4 этот показатель ниже (47 и 68 м²/г), что связано, по-видимому, с высоким содержанием в последних К₂О (2.64 и 2.55% соответственно).

Определены значения статической влагоемкости сорбентов при относительных давлениях паров воды $p/p_s = 0.47$ и 0.98 . При $p/p_s = 0.47$ данный показатель сорбентов С-1 и С-2 равен соответственно 12.4 и 12.6%, сорбентов С-3 и С-4 – 13.9 и 17.4%. У сорбентов из исходных алюмосиликатов значения несколько выше: 13.9 и 18.0%. При $p/p_s = 0.98$ влагоемкость сорбентов С-1 и С-2 увеличивается до 42.4 и 46.3%, сорбентов С-3 и С-4 – до 43.1 и 52.9%. Влагоемкость сорбентов КАС и ЖАС составляет 45.9 и 53.4% соответственно.

Сорбенты из модифицированных алюмосиликатов имеют более низкие значения насыпной (в 1.2–2.4 раза) и истинной (на 4–25%) плотности. У сорбентов С-1 и С-2 насыпная плотность равна 520 и 320 кг/м³, истинная плотность – 2662 и 2699 кг/м³, у сорбентов С-3 и С-4 соответственно 751 и 375 кг/м³; 2502 и 2942 кг/м³.

Улучшение свойств сорбентов связано с изменением характеристик исходных алюмосиликатов в результате их механической переработки в электромассклассификаторе.

Результаты определения фазового состава полученных концентратов модифицированных алюмосиликатов представлены в табл. 2.

Наибольшее изменение фазового состава в результате электромассклассификации природных алюмосиликатов наблюдается в концентрате МКА-2. Содержание ММ увеличилось с 21 до 24%, ОКТ – с 31 до 36%, суммарное содержание ОКТ + Ц – с 52 до 60% и ОКТ + Ц + ММ – с 71 до 83%. При этом количество кальцита снизилось с 17 до 12%, кварца – с 4 до 2%.

Для МЖА можно отметить лишь незначительное повышение в концентрате МЖА-2 суммарного содержания Ц и ММ (с 69 до 72%) и Ц + ММ + ОКТ (с 84 до 88%). Количество кварца практически не изменилось (снизилось от 7 до 6%).

Химический состав концентратов МКА-1 и МКА-2 (так же как и МЖА-1 и МЖА-2) практически одинаковый. По сравнению с исходными алюмосиликатами состав модифицированных алюмосиликатов также не претерпел заметных изменений.

Гранулометрический состав модифицированных алюмосиликатов улучшился (табл. 3). Из анализа полученных данных следует, что в концентрате МКА-1 содержание фракции <100 мкм составляет 93.22%, в том числе фракции <10 мкм – 54%. В концентрате МКА-2 основной (90.95%) является фракция с размерами частиц <10 мкм. В данной фракции преобладают частицы с размерами 1–5 мкм (65.40%). Концентрат МЖА-1 практически полностью (99.98%) состоит из частиц с размерами <50 мкм. В концентрате МЖА-2 97.78% частиц имеют размеры <20 мкм, причем содержание фракции 1–5 мкм составляет 49.13%.

После переработки исходных алюмосиликатов в электромассклассификаторе дисперсность концентратов тонкой фракции (МКА-2 и МЖА-2) увеличивается. В концентрате МЖА-2 количество частиц размерами менее 10 мкм возрастает на 31%, в концентрате МКА-2 – на 41%. Дисперсность частиц в концентратах крупной фракции (МКА-1 и МЖА-1) практически не отличается от дисперсности исходных алюмосиликатов.

Процессы, протекающие в природных кальций- и железосодержащих алюмосиликатах в результате электромассклассификации, изучались методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Спектры ЭПР модифицированных алюмосиликатов записаны на радиоспектрометре РЭ-1306. Линии ЭПР принадлежат парамагнитным ионам Fe³⁺, Mn²⁺, органическим радикалам. Образцы отличаются концентрацией указанных парамагнитных центров, спектры от ионов Fe³⁺ также неидентичны, что зависит от минерального

Таблица 3. Гранулометрический состав модифицированных алюмосиликатов

Шифр концентратов и исходных алюмосиликатов	Содержание фракции (мм), %						
	<0.001	0.001–0.005	0.005–0.01	0.01–0.02	0.02–0.05	0.05–0.1	>0.1
МКА-1	3.37	29.48	13.93	13.85	20.05	12.54	6.78
МКА-2	6.48	65.40	19.07	6.24	2.26	0.49	0.06
КА	3.86	30.32	16.08	15.90	19.39	9.87	4.58
МЖА-1	3.71	27.01	21.50	27.94	19.82	0.02	–
МЖА-2	6.33	49.13	26.74	15.58	2.22	–	–
ЖА	4.49	28.14	18.92	24.07	21.55	2.49	0.34

Таблица 4. Результаты исследования модифицированных алюмосиликатов методом ЭПР

Шифр концентратов и исходных алюмосиликатов	Fe ³⁺ , у. е.					Mn ²⁺ , у. е.	Органические вещества, у. е.
	g = 9.0	g = 6.0	g = 4.2	g < 3.0	g = 2.0		
МКА-1	5	20	40	–	125	68	82
МКА-2	–	22	38	35	150	77	82
КА	3	–	40	–	140	77	85
МЖА-1	–	31	78	70	266	–	49
МЖА-2	–	38	85	76	313	–	47
ЖА	5	15	53	21	159	–	30

состава исследуемых алюмосиликатов. Результаты представлены в табл. 4.

Для слоистых и каркасных алюмосиликатов (глинистые, кремнистые и цеолитовые образования) величина *g*-фактора для ионов Fe³⁺ находится в пределах 9.0–4.0. Широкие линии (до 1000 Гс) обусловлены трехвалентным железом в составе механических примесей – т.н. “кластерным или агрегатным железом” – это область значений *g*-фактора ~2.0. Изменение интенсивностей линий в результате механических и температурных воздействий может быть следствием процесса окисления двухвалентного железа. Наиболее характерна для структурного трехвалентного железа линия с *g* = 4.2. Нестабильное количество структурного (изоморфного) и неструктурного (агрегатного) трехвалентного железа, определяемого методом ЭПР, в процессе технологического передела сырья является показателем окислительных процессов, протекающих в нем и оказывающих безусловное влияние на качество готовых продуктов.

Из табл. 4 следует, что интенсивность линии Fe³⁺ для исследованных концентратов модифицированных алюмосиликатов находится в пределах 38–85 условных единиц, что может служить своеобразной мерой содержания в них глинистого или кремнистого компонента. Минимальное содержание наблюдается в концентратах кальцийсодержащего алюмосиликата (*g* = 38–40 у. е.), максимальное – в концентратах железосодержа-

щего алюмосиликата (78–85 у. е., т.е. по сравнению с исходным алюмосиликатом увеличилось на 25–32 у. е.).

Анализ полученных спектров показал, что в результате электромагнетизации происходят следующие изменения в составе и структуре исследуемых исходных алюмосиликатов. При обработке железосодержащих алюмосиликатов заметно увеличивается количество (с 159 до 266–313 у. е.) агрегатного (“примесного”) железа. Подобная закономерность наблюдается для органических веществ. После электромагнетизации их содержание также повышается (с 30 до 47–49 у. е.). Ионы марганца не обнаружены.

Следовательно, в процессе механической переработки железосодержащего алюмосиликата в электромагнетизаторе протекают физико-химические процессы, сопровождающиеся окислением двухвалентного железа до трехвалентного (Fe²⁺ → Fe³⁺).

Как уже было отмечено, происходит также пофракционное перераспределение минеральных составляющих. Например, содержание ММ-компонента в полученных концентратах модифицированных алюмосиликатов различной дисперсности отличается от содержания в исходных алюмосиликатах. Причем при обработке кальцийсодержащих алюмосиликатов это различие более заметно. Например, в концентрате МКА-2 количество ММ со-

Таблица 5. Результаты ЯМР-исследований концентратов модифицированных алюмосиликатов

Шифр концентратов и исходных алюмосиликатов	J , у. е. (в-с)	J , у. е. при $p/p_0 = 0.92$	$K = J_{0.92}/J_{в-с}$	$T_{2\text{ кор}}$, мкс (%)	$T_{2\text{ дл}}$, мкс (%)
МКА-1	184	386	2.1	90 (30)	220 (70)
МКА-2	166	365	2.2	82 (35)	230 (65)
КА	219	460	2.1	90 (28)	220(72)
МЖА-1	356	570	1.6	110 (20)	220 (80)
МЖА-2	286	400	1.4	90 (40)	220 (60)
ЖА	392	665	1.7	100 (15)	170 (85)

Примечание. в-с – воздушно-сухое состояние.

ставляет 24% (увеличилось на 3%). Соответственно, изменилось соотношение между основными минералами: ММ, Са, Ц и ОКТ.

При электроклассификации кальцийсодержащего алюмосиликата окислительные процессы наблюдаются в значительно меньшей степени. Количество “агрегатного” железа увеличилось только в концентрате МКА-2 (интенсивность линий спектра возросла всего на 10 у. е. – с 140 до 150). Наблюдается некоторое снижение содержания органических веществ в обоих концентратах (с 85 до 82 у. е.) и двухвалентного марганца в концентрате МКА-1 (с 77 до 68 у. е.). В данных концентратах ионы Mn^{2+} изоморфно замещают ионы Ca^{2+} в структуре кальцита. Следовательно, снижение концентрации Mn^{2+} в модифицированных кальцийсодержащих алюмосиликатах свидетельствует об уменьшении в их составе карбоната кальция.

При исследовании концентратов методом ЯМР была использована методика регистрации сигнала свободной индукции и разложения его на компоненты. Интенсивность сигнала J пропорциональна общему содержанию ядер водорода в объекте (протонов структурной и сорбированной воды). Разложение сигнала на коротко- и длинновременную компоненты позволяет разделить связанную и подвижную фазы протонов. Последняя форма может служить показателем сорбционных свойств сырья. Для анализа поведения воды образцы были отсняты при двух значениях влажности: воздушно-сухом состоянии и при $p/p_0 = 0.92$. Результаты приведены в табл. 5.

В табл. 5 общее содержание протонов J приведено в условных единицах, $T_{2\text{ кор}}$ и $T_{2\text{ дл}}$ – время (или скорость) протон-протонной (спин-спиновой) релаксации ядер водорода, мкс. Вклад каждой из компонент соответствует содержанию (в % относительно общей длительности времени спин-спиновой релаксации $T_2 = T_{2\text{ кор}} + T_{2\text{ дл}}$) структурно связанной и свободной (сорбированной) воды.

Максимальное количество протонов воды отмечено в исходном железосодержащем алюмосиликате (392 и 665 у. е. в воздушно-сухом и при $p/p_0 =$

$= 0.92$ соответственно), минимальное – в концентрате МКА-2 (166 и 365 у. е.). Данный показатель всех исследованных концентратов ниже, чем у исходного сырья. Значения коэффициента K для концентратов МКА находятся в пределах 2.1–2.2 (у природного сырья $K = 2.1$), для концентратов МЖА – в пределах 1.4–1.6 (1.7). Данный коэффициент (K) характеризует величину сорбированной влаги образцом, выдержанным в эксикаторе в течение 10 сут при давлении насыщающих паров $p/p_0 = 0.92$. Влияние модификации (электроклассификации) природных алюмосиликатов на коэффициент K минимально.

По сравнению с природным сырьем доля прочно связанной воды ($T_{2\text{ кор}}$) выше у концентратов МКА на 2–7% (возрастает с 28 до 30–35%), у концентратов МЖА – на 5–25% (увеличивается с 15 до 20–40%). Соответственно содержание свободной воды ($T_{2\text{ дл}}$) снижается: для концентратов МКА с 72 до 65–70%, для концентратов МЖА – с 85 до 60–80%. Самая “медленная” фаза протонов в составе сорбированной воды отмечена в природном железосодержащем алюмосиликате (170 мкс – 85%). Для более подвижной фазы воды характерны значения $T_{2\text{ дл}} = 220–230$ мкс с содержаниями 60–80%.

Доля структурной воды (кратковременная компонента T_2) с увеличением дисперсности исследуемых алюмосиликатов возрастает. Соответственно содержание сорбированной воды снижается.

Применение метода ЯМР на протонах позволило проследить поведение протонных систем в составе концентратов МЖА как по общему содержанию протонов, так и по их разделению по временам релаксации T_2 и T_1 (T_1 – время продольной (спин-решеточной) релаксации протонов, которое описывает взаимодействие не только ближнего, но и дальнего порядка, мс).

Проявление длинновременной компоненты T_1 является важным фактом, так как это наиболее “активная” фаза структурной воды, которая обладает способностью к быстрому обмену энергией (как между молекулами воды, так и с мотивами

Таблица 6. Основные технологические показатели сорбентов из модифицированных алюмосиликатов при осветлении растительного и дизельного масел

Шифр сорбентов	Маслоемкость, г/100 г	Цвет масла, ед. ЦНТ		Отбеливающая способность, %
		до осветления	после осветления	
С-1	59/61	2.5/3.25	0.50/1.75	80/46
С-2	68/73	2.5/3.25	0.40/1.50	85/54
КА	55/53	2.5/3.25	1.00/2.00	60/39
С-3	41/49	2.5/3.25	0.50/2.75	80/15
С-4	55/61	2.5/3.25	0.40/1.75	85/46
ЖА	46/37	2.5/3.25	0.75/3.00	70/8

Примечание. В числителе указаны показатели сорбентов при осветлении растительного, в знаменателе – дизельного масла.

кристаллической структуры) и служит своеобразным показателем определенных технологических свойств сырья (обжиговых, гидрофильных и гидрофобных характеристик). Продолжительность T_1 достигает 10 мс с вкладом в общий сигнал протонного магнитного резонанса 18–25%.

Значение коротковременной составляющей T_1 изменяется от 1.8 мс (концентрат МЖА-2) до 3.5 мс (концентрат МЖА-1), т.е. снижается с уменьшением размеров частиц.

Таким образом, в результате электромагнетизма классификации у концентратов модифицированных алюмосиликатов по сравнению с исходными алюмосиликатами наблюдаются: 1) изменение морфологии микрочастиц, состояния поверхности и точечных дефектов структуры (парамагнитных центров); 2) проявление характерных “скрытых” фаз воды с различной степенью связи со структурой протонсодержащих минералов; 3) окисление двухвалентного железа до трехвалентного.

Показана принципиальная возможность использования полученных сорбентов для осветления растительного и дизельного масел.

При очистке растительного масла значение отбеливающей способности для сорбентов С-1, С-3 и С-2, С-4 составляет 80 и 85% соответственно (табл. 6). По требованиям нормативно-технической документации она должна быть не менее 50% для активированного бентонита марки А и 60 или 70% (в зависимости от методики проведения пробного отбеливания) для кремнистых образований. Исследуемые сорбенты имеют заметно большую отбеливающую способность (на 21–42%).

Маслоемкость сорбентов С-1 и С-2 равна 59 и 68% соответственно (термообработанного природного кальцийсодержащего алюмосиликата – 55%), сорбентов С-3 и С-4 – 41 и 55% (термообработанного природного железосодержащего алюмосиликата – 46%). Согласно ТУ 2163-001-26127152-94, маслоемкость отбеливающих земель не должна превышать 50–55%. С учетом данной характери-

стики более эффективными являются сорбенты С-3 и С-4.

Установлена взаимосвязь адсорбционной способности полученных сорбентов при очистке растительных масел с их минеральным составом и структурными особенностями: с увеличением содержания ОКТ-фазы и удельной поверхности показатели очистки масел улучшаются.

При очистке дизельного масла (табл. 6) на сорбентах С-1, С-2 и С-4 получены средние значения отбеливающей способности (46, 54 и 46% соответственно), но по сравнению с сорбентами из исходных алюмосиликатов они выше в 1.2–5.8 раза. Маслоемкость высокая и находится в пределах 61–73 г/100 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при механической переработке природных кальций- и железосодержащих алюмосиликатов в электромагнетизме происходит их активация с изменением адсорбционных и физико-механических свойств. В концентратах модифицированных алюмосиликатов выявлено пофракционное перераспределение основных минеральных составляющих (цеолита, монтмориллонита, опал-кристобалит-тридимитовой фазы), увеличивается содержание высокодисперсной фракции и, соответственно, удельная площадь поверхности. У термообработанных модифицированных алюмосиликатов (сорбентов) снижаются значения насыпной и истинной плотности, увеличиваются объем пор и пористость.

Модифицированные алюмосиликаты могут быть эффективно использованы для очистки растительных и дизельных масел. Это позволит расширить ассортимент сорбентов, повысить отбеливающую способность масла и улучшить тем самым его качество, упростить технологию получения сорбентов и снизить экологическую нагрузку вследствие исключения из существующих технологий операции активации сорбционного сырья химиче-

скими способами. Свойства полученных концентратов позволяют рекомендовать их для применения в качестве адсорбентов для очистки воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дистанов У.Г., Михайлов А.С., Конюхова Т.П. и др.* Природные сорбенты СССР. М.: Недра, 1990. 208 с.
2. *Никифоров К.В., Коучия М.В., Фолитер Л.И.* // Цемент. 1991. № 3–4. С. 12–13.
3. *Алыков Н.Н., Алыкова Т.В., Алыков Н.М. и др.* Опoki Астраханской области. Астрахань: Издательский дом “Астраханский университет”, 2005. 140 с.
4. *Хардяков А.Э.* Цеолиты Северного Кавказа. Ростов на Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 2005. 223 с.
5. Цеолитсодержащие породы Татарстана и их применение / Под ред. Якимова А.В. Казань: Фен, 2001. 176 с.
6. *Конюхова Т.П., Корнилов А.В., Чуприна Т.Н., Шаманская О.И.* Комплексная (малоотходная) переработка цеолитов, цеолитсодержащих кремнистых пород и опок в широкий ассортимент товарной продукции //Разведка и охрана недр. 2012. № 4. С. 54–55.
7. *Ахметова Р.Т., Корнилов А.В., Бараева Л.Р., Хацринов А.И.* Технология наномодифицированных неорганических композиционных материалов из техногенного и природного сырья: учебное пособие. Казань: Изд-во КНИТУ, 2015. 112 с.
8. *Авакумов Е.Г., Болдырев В.В.* Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 343 с.
9. *Корнилов А.В., Лыгина Т.З., Хацринов А.И.* Активационное измельчение природных алюмосиликатов: монография. Казань: Изд-во КНИТУ, 2017. 152 с.