

УДК 544.032.2:549.678:544.723.212

МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТОВ КАК РЕГУЛЯТОР ИХ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ

© 2021 г. О. Н. Дабига^{1,3,*}, Т. В. Дербенева², Т. В. Хамова³, О. А. Шилова³

¹Забайкальский институт железнодорожного транспорта, ул. Магистральная, 11, Чита, 672040 Россия

²Забайкальское агентство технической экспертизы, ул. Горбунова, 18а, Чита, 672040 Россия

³Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова Российской академии наук,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: dabiga75@mail.ru

Поступила в редакцию 18.03.2020 г.

После доработки 28.11.2020 г.

Принята к публикации 29.11.2020 г.

Исследовано влияние фазового состава клиноптилолитовых пород и и дозы подведенной механической энергии в вибрационном истирателе на их физические свойства и сорбцию нефти. Установлено, что следствиями механоактивации на воздухе являются аморфизация, превращение “цеолитной” воды в “гидроксильную” и перераспределение электронной плотности в Al–O–Si-каркасе клиноптилолита. При дозе механической энергии 2.16 кДж/г образуются молекулярно-плотные агрегаты, что отражается в уменьшении удельной поверхности по БЭТ. Найдено, что для повышения нефтеемкости оптимально применять активацию клиноптилолит-стильбитовой породы в воздушной среде при дозе подведенной механической энергии 5.04 кДж/г.

Ключевые слова: механоактивация, цеолиты, клиноптилолит, сорбция, нефтеемкость

DOI: 10.31857/S0002337X21040035

ВВЕДЕНИЕ

Цеолиты относятся к группе каркасных алюмосиликатов, бесконечный каркас которых образуется при сочленении через общие вершины тетраэдров AlO_4 и SiO_4 [1]. Клиноптилолиты представляют значительный интерес в связи с их практическим использованием в качестве сорбентов [2, 3], катализаторов [4]. Известно о повышении селективности к Sr^{2+} и Cr^{2+} [5], реакционной способности [6], сорбционных свойств [7] посредством предварительной механической обработки цеолитов в вибрационной и планетарной центробежной М-3 мельницах [5], пружинной мельнице [6], планетарной мельнице АГО-3 и вибрационной конусной дробилке ВКМД-6 [7]. Оптимизация процесса активации природных цеолитов и контроль их свойств [8] представляют собой актуальные теоретическую и практическую задачи.

Механоактивация позволяет уменьшить размер частиц порошка в среднем от 60 до 0.250 мкм с наличием значительной доли частиц размерами до 50 нм [9]. Степень механохимической активации характеризуют удельной дозой D (кДж/г) подведенной механической энергии [10]. При дозах механической активации клиноптилолита до 0.5–0.7 кДж/г увеличиваются его удельная по-

верхность и внутренняя пористость [5]. Увеличение адсорбционной способности клиноптилолитовых пород связывают с уменьшением размера пор, увеличением их количества, более высокой степенью заполнения объема пор [11].

Однако в кинетике измельчения минералов имеется вторая стадия – агрегация [12]. Авторы [7] указывают на оптимальные для максимальной удельной поверхности и сорбционной активности порошков клиноптилолита время и режим механоактивации в высокоэнергетической планетарной мельнице АГО-3 и в вибрационной конусной дробилке ВКМД-6: 160 с и 8 размолов соответственно. В работе [13] показано, что измельчение цеолита увеличивает сорбцию NH_4^+ , а аморфизация не приводит к снижению его сорбционных свойств. Выявлено существование взаимосвязи рабочих параметров измельчения и характеристик материала [14]. Клиноптилолиты изучены как сорбенты катионов металлов [2, 5, 13], меньше – как нефтесорбенты [3, 7, 15].

Цель настоящей работы – исследование влияния фазового состава клиноптилолитовых пород и дозы подведенной механической энергии в вибрационном истирателе на воздухе на их физические свойства и сорбцию нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Механоактивацию воздушно-сухих клиноптилолит-стильбитовой (I) и клиноптилолитовой (II) пород (Холинское и Шивиртуйское месторождения) проводили в вибрационном истирателе ИВЧ-3 в течение 3, 5, 7, 10 мин, что в работе обозначено как *a*, *b*, *c*, *d* соответственно. Загрузка минерального порошка в стальной размольный стакан составляла 50 г, частота колебаний – 23.4 Гц, установленная мощность – 1.5 кВт. Величину дозы рассчитывали по соотношению $D = J\tau$, где $J = 12$ Вт/г – энергонапряженность виброистирателя ИВЧ-3, τ – продолжительность измельчения, с. Следовательно, дозы подведенной к минеральным породам механической энергии составляли: 2.16 (*a*), 3.60 (*b*), 5.04 (*c*), 7.20 кДж/г (*d*).

Микроструктуру образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-6510LV JEOL (Япония) с системой микроанализа – энергодисперсионным рентгеновским спектрометром модели INCA Energy 350, Oxford Instruments (Великобритания) на базе Центра коллективного пользования “Прогресс” ФГБОУ ВО ВСГУТУ (г. Улан-Удэ, Бурятия). Тонкий слой платины на непроводящий образец напыляли с применением установки JFC-1600 (Великобритания). Данные рентгеноспектрального анализа приведены за вычетом содержания углерода и платины после пересчета на 100%. Линейные размеры субмикронных частиц на РЭМ-изображениях измеряли с помощью приложения Altami Studio.

Фазовый состав образцов определяли методом порошковой дифракции на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 (излучение $\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр, $U = 25$ кВ, $I = 20$ мА, $2\theta = 3^\circ - 65^\circ$, шаг сканирования 0.05°) и расшифровывали с помощью программы поиска фаз *Diffra^{plus}* (PDF-2, 2007 г.). Относительную степень аморфизации (*x*) клиноптилолита рассчитывали по формуле

$$x = 1 - (\Sigma I/I_0)/(\Sigma I/I_0)_{\text{исх}}, \quad (1)$$

где $\Sigma I/I_0$ – сумма интенсивностей рефлексов клиноптилолита в области $2\theta = 22^\circ - 26^\circ$ [16].

ИК-спектры регистрировали инфракрасным фурье-спектрометром SHIMADZU FTIR-8400S в области $4000 - 400$ см^{-1} , формируя таблетки с KBr. Относительные интенсивности полос поглощения (ПП) вычисляли как отношение их длины до нулевой линии к длине ПП с максимальной интенсивностью при $1040 - 1050$ см^{-1} .

Термогравиметрические (ТГ), дифференциальные термогравиметрические (ДТГ) кривые и кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) регистрировали синхронным термоанализатором STA 449F1 NETZSCH ($m = 20 - 22$ мг, $t = 25 - 800^\circ\text{C}$, Pt-тигли, динамичная атмосфера аргона, скорость нагрева $20^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Насыпную и истинную плотности определяли гравиметрическим и пикнометрическим методами соответственно, используя в качестве рабочей жидкости керосин (ТС-1, $d_{20^\circ\text{C}} = 0.78$ г/см³).

Гигроскопическую влажность измеряли гравиметрическим методом по ГОСТ 28268-89 с помощью весов AR2140.

Удельную площадь поверхности определяли методом низкотемпературной адсорбции азота, используя модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) и Ленгмюра, на установке Quantachrome NOVA 1200e. Минеральные образцы массой 0.12–0.20 г помещали в ячейку и подвергали вакуумированию при 373 К в течение 17 ч. Распределение пор по размерам изучали по изотерме десорбции исходя из модели цилиндрических пор методом Баррета–Джойнера–Халенда (БДХ). Для всех полученных изотерм адсорбции уравнения БЭТ выполняются в интервале p/p_0 от 0.05 до 0.20 с коэффициентами корреляции $R^2 \geq 0.9999$.

Нефтеемкость на твердой поверхности измеряли, помещая 1 г сорбента на чистую сетку. Сорбент внутри сетки погружали в нефть и выдерживали 15 мин. Затем сетку с насыщенным сорбентом вынимали, давая стечь избытку нефти, взвешивали на весах Shimadzu AX200. Принимали во внимание массы самой сетки и удерживаемой на ней нефти.

Нефтеемкость на водной поверхности определяли при $20 \pm 5^\circ\text{C}$, учитывая толщину слоя углеводорода на поверхности воды. Минеральный порошок массой 1 г помещали на сетку с размером ячейки 1 мм, погружали в 50 мл искусственной морской воды (содержание в дистиллированной воде (г/л): 27.5 NaCl, 5.0 MgCl₂, 2.0 MgSO₄ · 7H₂O, 1.0 KCl, 0.5 CaCl₂, 0.001 Fe₂(SO₄)₃) с разлитыми 5 мл нефти на ее поверхности. При этом обеспечивали сохранение плавучести сетки с порошком в пределах емкости. Спустя $24 \text{ ч} \pm 30$ мин, насыщенный сорбент вынимали и выдерживали около 30 ± 3 с, чтобы стекла нефть. Находили среднее значение из трех проведенных опытов. Погрешность вычисляли при доверительной вероятности $\alpha = 0.90$. Сорбционную емкость рассчитывали по формуле

$$K = \frac{m_{\text{н}}}{m_{\text{с}}} = \frac{m_2 - m_3}{m_1}, \quad (2)$$

где $m_{\text{н}}$ – масса собранной нефти, $m_{\text{с}}$ – масса сухого сорбента, m_2 – масса насыщенного сорбента с сеткой, m_3 – масса нефтезагрязненной сетки (холостой опыт), m_1 – масса сухого сорбента с сеткой [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно РЭМ-изображениям (рис. 1), исходная клиноптилолит-стильбитовая порода (I) содержит частицы призматического габитуса с четко очерченными гранями, а клиноптилолитовая

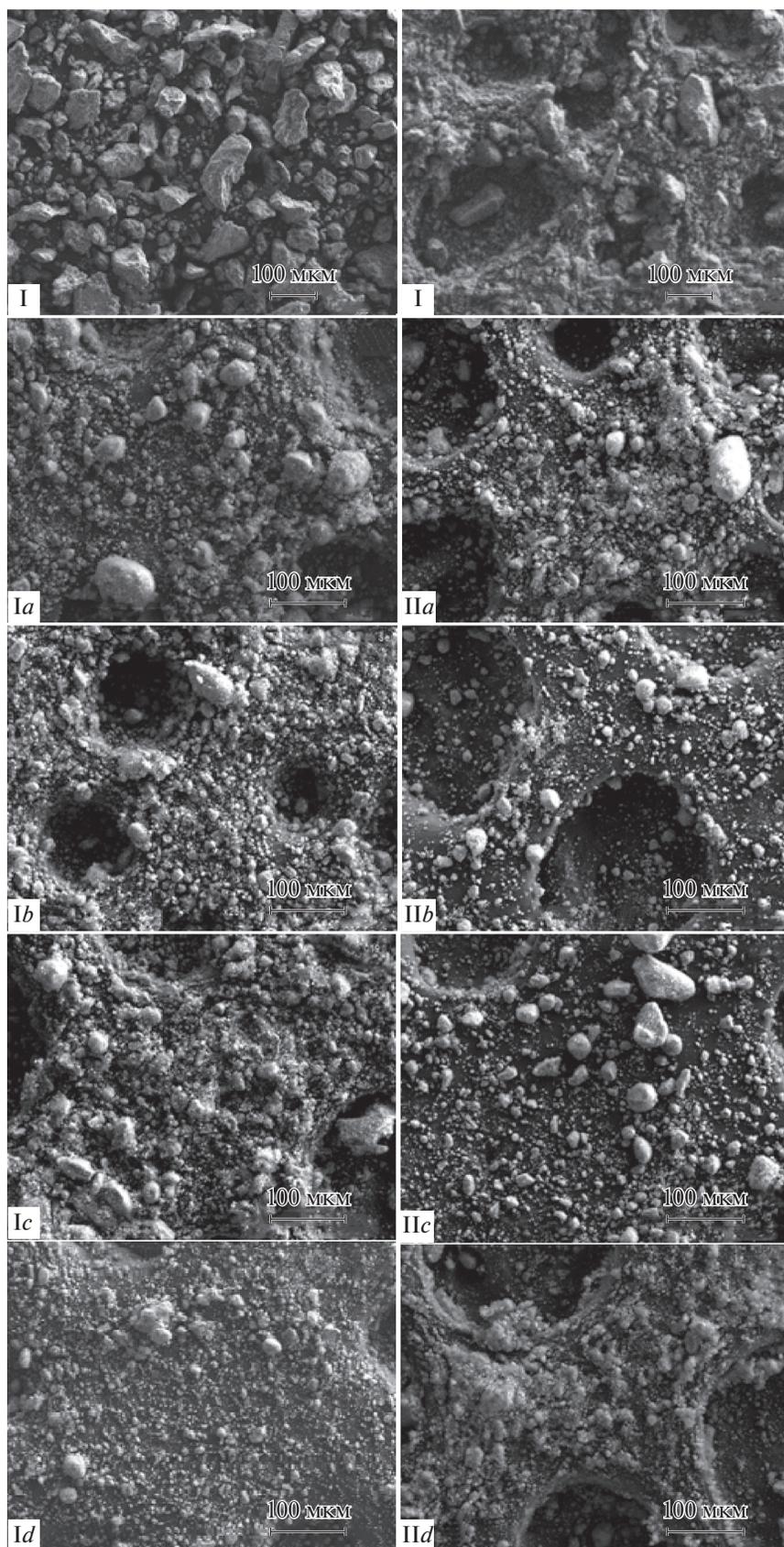


Рис. 1. РЭМ-изображения образцов: I – клиноптилолит-стильбитовая порода, II – клиноптилолитовая порода; *a, b, c, d* соответствуют дозам механической энергии, равным 2.16, 3.60, 5.04, 7.20 кДж/г соответственно.

Таблица 1. Элементный состав исходных и механически активированных клиноптилолитов

Обра- зец	По- рода	w, мас. %								Si : Al
		O	Na	Al	Si	K	Ca	Fe	Mg	
I	Клиноптилолит- стильбитовая	55.67 ± 6.39	1.20 ± 0.11	6.48 ± 1.07	32.21 ± 5.04	3.06 ± 0.07	1.29 ± 0.39	0.56 ± 0.17	0.12 ± 0.11	4.97
Ia		51.72 ± 6.03	1.01 ± 0.28	6.50 ± 0.57	34.86 ± 4.52	3.73 ± 0.78	1.45 ± 0.57	0.74 ± 0.20	—	5.15
Ib		54.66 ± 4.74	1.20 ± 0.21	6.30 ± 0.56	32.66 ± 3.41	3.43 ± 0.64	1.08 ± 0.18	0.50 ± 0.20	0.21 ± 0.02	4.97
Ic		56.28 ± 3.91	1.20 ± 0.19	6.27 ± 0.60	31.72 ± 2.90	3.06 ± 0.49	1.03 ± 0.19	0.43 ± 0.08	—	4.86
Id		53.27 ± 10.36	1.00 ± 0.38	6.10 ± 0.95	33.93 ± 6.74	3.54 ± 2.00	1.64 ± 1.26	0.53 ± 0.20	—	5.35
II	Клинопти- лолитовая	60.70 ± 2.44	0.73 ± 0.09	6.54 ± 0.80	27.14 ± 3.47	1.63 ± 1.12	1.63 ± 0.03	1.07 ± 0.73	0.56 ± 0.07	4.14
IIa		56.19 ± 4.27	0.93 ± 0.12	6.84 ± 0.59	29.86 ± 3.25	2.22 ± 0.37	1.74 ± 0.37	1.61 ± 0.20	0.61 ± 0.07	4.19
IIb		51.57 ± 5.89	0.97 ± 0.22	7.13 ± 0.65	32.36 ± 3.71	2.58 ± 0.43	2.33 ± 0.44	2.48 ± 0.65	0.58 ± 0.02	4.36
IIc		56.12 ± 5.89	0.93 ± 0.13	6.66 ± 0.57	29.71 ± 4.08	2.13 ± 0.50	1.89 ± 0.48	1.91 ± 0.43	0.64 ± 0.11	4.28
IId		61.17 ± 3.67	0.95 ± 0.31	6.25 ± 0.68	26.48 ± 3.09	1.60 ± 0.43	1.45 ± 0.23	1.46 ± 0.18	0.63 ± 0.04	4.07

Примечание. Приведены средние значения пяти спектров и стандартные отклонения.

порода (II) состоит из мелких, с редкими включениями крупных, призматических частиц. Выявлено, что увеличение дозы механической энергии приводит к повышению дисперсности частиц и появлению у них окатанной формы. Начиная с $D = 2.16$ кДж/г на РЭМ-изображениях активированных образцов (Ia–Ic; IIa–IIc) наблюдаются агрегаты квазисферической формы, указывающие на самопроизвольную агрегацию активированных частиц. Это согласуется с данными [18] об образовании молекулярно-плотных агрегатов минералов кварца, корунда и др. Однако эффект самопроизвольной агрегации активированных минеральных частиц становится менее заметным на РЭМ-изображениях образцов Id и IId. Выявлено, что увеличение дозы подведенной механической энергии повышает в клиноптилолитовых породах долю частиц размером от 1 до 20 мкм на 60–80%.

Данные рентгеноспектрального анализа свидетельствуют (табл. 1), что исследуемые образцы относятся к высококремнистым цеолитам. Известно [19], что адсорбционная активность цеолитов увеличивается с ростом отношения Si : Al, которое составляет 5 (Ia–Id) и 4 (IIa–IId).

На дифрактограммах механоактивированных образцов Ia–Ic, IIa–IIc (рис. 2) наблюдаются рентгеноаморфное гало и уменьшение количества и интегральной интенсивности рефлексов клиноптилолита. Относительная степень аморфизации клиноптилолита (табл. 2) увеличивается у образцов Ia–Ic, при этом уменьшаются интенсивности рефлексов фазы клиноптилолита. Однако на рентгенограммах образцов IIa–IIc, напротив, имеет место аморфизация примесной фазы кварца, в результате чего относительная степень аморфизации клиноптилолита уменьшается. Следует отметить,

что после дозы 7.20 кДж/г (образцы Id и IId) степень аморфизации клиноптилолита уже изменяется в обратном по отношению к указанному порядку.

ИК-спектры исходных минеральных пород (рис. 3) содержат в области валентных колебаний OH-групп молекул воды ПП при 3622 (I; II) и 3450 см^{-1} (I, IIa), которые трансформируются в спектрах механоактивированных образцов Ia–Ic, IIb–IId в доминирующую ПП при 3620 см^{-1} . В механоактивированных образцах по сравнению с исходными, как правило, увеличивается относительная интенсивность ПП при 3620 см^{-1} : 0.26 и 0.37, 0.33, 0.46, 0.17 (I и Ia–Id); 0.40 и 0.57, 0.30, 0.36, 0.46 (II и IIa–IId), что указывает на образование дополнительных брэнстедовских кислотных центров. Исчезновение ПП при 3450 см^{-1} (Ia–Ic; IIb, IIc) свидетельствует о разрушении OH-связей ассоциатов молекул воды вследствие механической активации. При этом происходит разрыв дефектных Si–O–Si- и возникновение Si–OH-связей, т.е. превращение “цеолитной” воды в “гидроксильную”. Изменения затрагивают область частот 1200–1100 см^{-1} , относимую к антисимметричным валентным колебаниям внешних связей Si–O–Al [1]. У механоактивированных образцов регистрируется повышение относительной интенсивности этой ПП: 0.69, 0.82, 0.82 (Ia, Ib, Ic); 0.74, 0.57, 0.69 (IIa, IIb, IIc) по сравнению с исходными 0.60 и плечо ~ 0.50 (II и I соответственно). При дозе 7.20 кДж/г в ИК-спектрах образцов наблюдается плечо ~ 0.50 , 0.70 около ПП 1200 см^{-1} (Id, IId). Имеется низкочастотное смещение ПП антисимметричных колебаний Si–O–Al при 1202 см^{-1} (II) на 35 и 29 см^{-1} (IIb и IIc), аналогичное смещение ПП у образцов Ia–Ic.

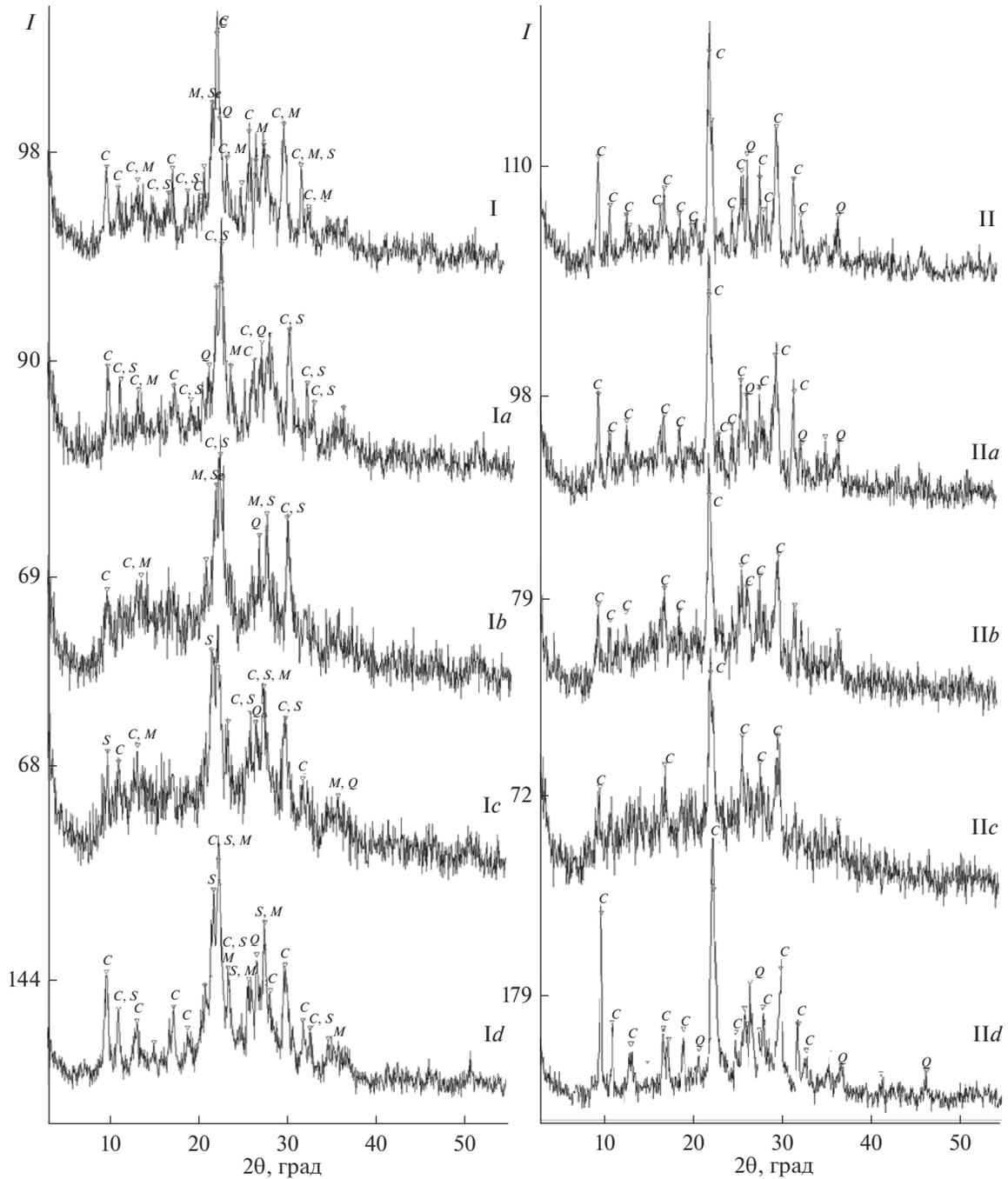


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов: I – клиноптилолит-стильбитовая порода, II – клиноптилолитовая порода; *a, b, c, d* соответствуют дозам механической энергии, равным 2.16, 3.60, 5.04, 7.20 кДж/г соответственно; *C* – клиноптилолит, *M* – микроклин, *S* – стильбит (десмин), *Q* – кварц.

Эти изменения обусловлены перераспределением электронной плотности в Al–O–Si-каркасе клиноптилолита. Выявлено также высокочастотное смещение ПП при 1047 см^{-1} (I, II) на 2–8 (*Ia*–*Id*) и 4–6 см^{-1} (*IIa*–*IId*) вследствие квантоворазмерного эффекта. Повышения сорбционной нефтеемкости можно ожидать у образцов, на ИК-спектрах которых возрастает относительная ин-

тенсивность ПП при 1200 см^{-1} (*Ic, IIa*), что не противоречит данным [3].

Результаты ДСК–ДТГ–ТГ-анализов приведены в табл. 3. Смещения в область более низких температур ДТГ-минимумов на 8–13 и 17–27°C для образцов *Ia*–*Id* и *IIa*–*IId* соответственно указывают на более низкую энергоёмкость процесса дегидратации клиноптилолитов. Эндоэффекты в области 680–730°C у образцов II, *IIa, IIb, IIc, IId*

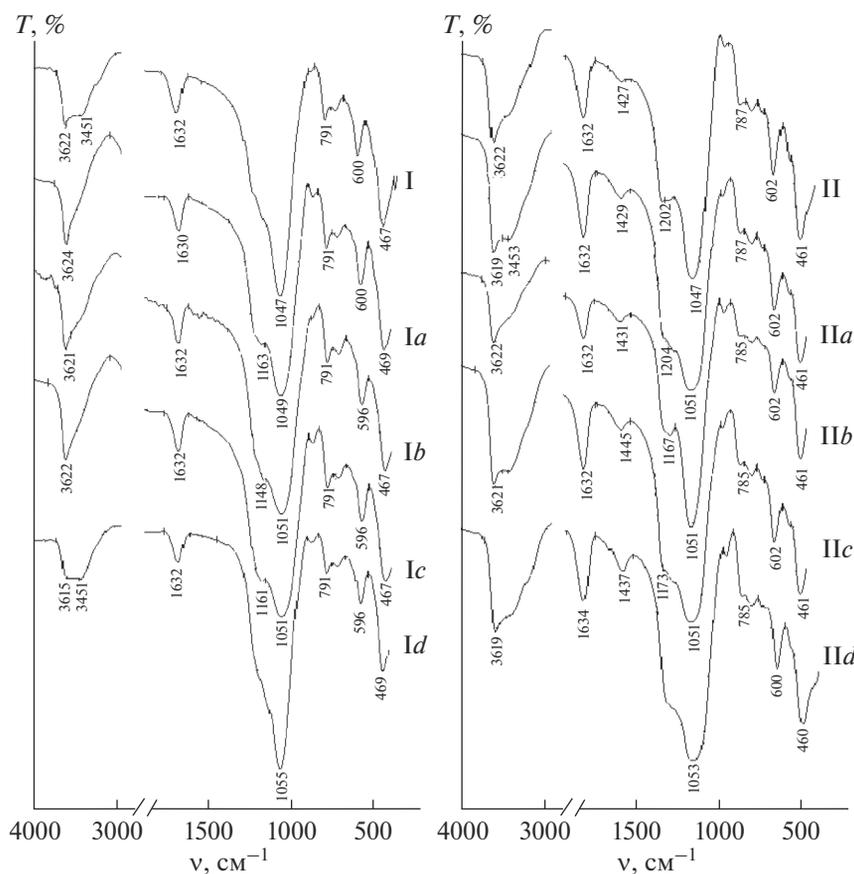


Рис. 3. ИК-спектры образцов: I – клиноптилолит-стильбитовая порода, II – клиноптилолитовая порода; a, b, c, d соответствуют дозам механической энергии, равным 2.16, 3.60, 5.04, 7.20 кДж/г соответственно.

Таблица 2. Фазовые и структурные изменения клиноптилолитовых пород при механоактивации

Образец	Порода	D , кДж/г	Фазовый состав, %				Оценка относительной степени аморфизации (x) клиноптилолита	
			C	S	M	Q	$\Sigma I/I_0$	x
I	Клиноптилолит- стильбитовая	0	40	23	29	8	$1000 + 379.85 + 205.9 = 1585.75$	0
Ia		2.16	45	22	24	9	$676.47 + 234.2 + 423.31 = 1333.98$	0.16
Ib		3.60	30	42	24	4	$419.89 + 128.63 + 385.37 = 933.89$	0.41
Ic		5.04	24	49	22	5	$256.35 + 138.90 + 168.52 = 563.77$	0.64
Id		7.20	35	32	28	5	$368.42 + 163.13 + 377.25 = 908.80$	0.43
II	Клинопти- лолитовая	0	83	–	–	17	$1000 + 193.91 + 339.12 = 1533.03$	0
IIa		2.16	82	–	–	18	$1000 + 205.75 + 419.64 = 1625.39$	–0.06
IIb		3.60	100	–	–	–	$1000 + 297.28 + 484.27 = 1781.55$	–0.16
IIc		5.04	100	–	–	–	$1000 + 0 + 579.31 = 1579.31$	–0.03
IId		7.20	94	–	–	6	$1000 + 179.39 + 319.66 = 1499.05$	0.02

Примечание. C – клиноптилолит, S – стильбит, M – микроклин, Q – кварц.

Таблица 3. Потеря массы (Δm), минимумы дифференциальных термогравиметрических кривых (DTG_{\min}), температуры тепловых эффектов на ДСК-кривых исходных и активированных клиноптилолитов (D – удельная доза подведенной механической энергии)

Образец	Порода	D , кДж/г	Δm , %		DTG_{\min} , °C	t , °C		
			400°C	800°C		эндоеффекты		экзоэффекты
I	Клиноптилолит-стильбитовая	0	6.13	7.24	163	164	–	352
Ia		2.16	6.80	7.74	150	172	–	351
Ib		3.60	6.79	7.67	153	171	–	–
Ic		5.04	6.84	7.70	155	174	–	351
Id		7.20	7.41	8.50	155	141	–	–
II	Клиноптилолитовая	0	8.74	11.18	192, 716	202	726	428
IIa		2.16	8.93	11.15	165, 697	195	697	–
IIb		3.60	8.90	11.11	178, 693	195	697	–
IIc		5.04	9.26	11.14	175, 684	189	688	–
IId		7.20	9.79	11.98	175, 682	154	690	–

Таблица 4. Текстульные свойства механоактивированных клиноптилолитовых пород, определенные методом низкотемпературной адсорбции азота

Образец	Порода	$S_{уд}$, м ² /г							
		БЭТ	Ленгмюр	БДХ		$V_{пор}$, см ³ /г	$d_{пор}$, нм	$V_{пор}$, см ³ /г	$d_{пор}$, нм
				адсорбция	десорбция				
Ia	Клиноптилолит-стильбитовая	34.6	68.4	38.1	66.6	0.16	4.6	0.17	4.3
Ib		31.6	51.0	23.9	48.6	0.15	7.8	0.15	3.9
Ic		29.9	37.1	21.7	45.3	0.17	10.6	0.17	4.3
Id		32.3	40.1	21.4	32.8	0.25	10.6	0.26	4.2
IIa	Клиноптилолитовая	28.8	52.5	35.0	39.4	0.12	2.6	0.12	2.2
IIb		23.1	41.7	20.0	21.7	0.11	1.5	0.11	7.9
IIc		26.7	48.8	29.4	34.6	0.21	5.1	0.21	5.1
IId		22.2	28.8	17.1	21.4	0.17	10.5	0.17	13.1

характерны для процесса декарбонизации. Потеря массы, которая хорошо видна на ТГ-кривых механоактивированных клиноптилолитов при 400°C, обусловлена дегидратацией образцов. Это свидетельствует об увеличении сорбционной воды в активированных образцах и связано с изменением размеров пор. В сравнении с образцом II для образцов IIa–IIc характерна меньшая потеря массы в температурном интервале от 600 до 800°C на 19–41%, сопровождаемая эндоеффектом при ~700°C. Это может указывать на уменьшение размеров частиц, что затрудняет удаление углекислого газа из зоны реакции. Данные, полученные методами ДСК и ТГ, согласуются с результатами ИК-спектроскопии, изложенными выше.

Ожидания, что удельная поверхность при активации клиноптилолитовых пород будет увеличиваться пропорционально дозе подведенной механической энергии, не оправдались. Максимальные удельные поверхности, определенные по методу БЭТ, имеют минеральные сорбенты Ia и IIa (табл. 4). Как известно [18], внутренняя межчастичная поверхность пор, образующихся при механоактивации плотных агрегатов-кластеров высокодисперсных частиц (см. рис. 1), недоступна для сорбции азота. Вследствие повышения дозы механической энергии с 2.16 (образцы Ia, IIa) до 7.20 кДж/г удельная поверхность уменьшается на величину 7–14 и 7–20% (Ib–Id и IIb–IId соответственно). Более высокие значения удельной

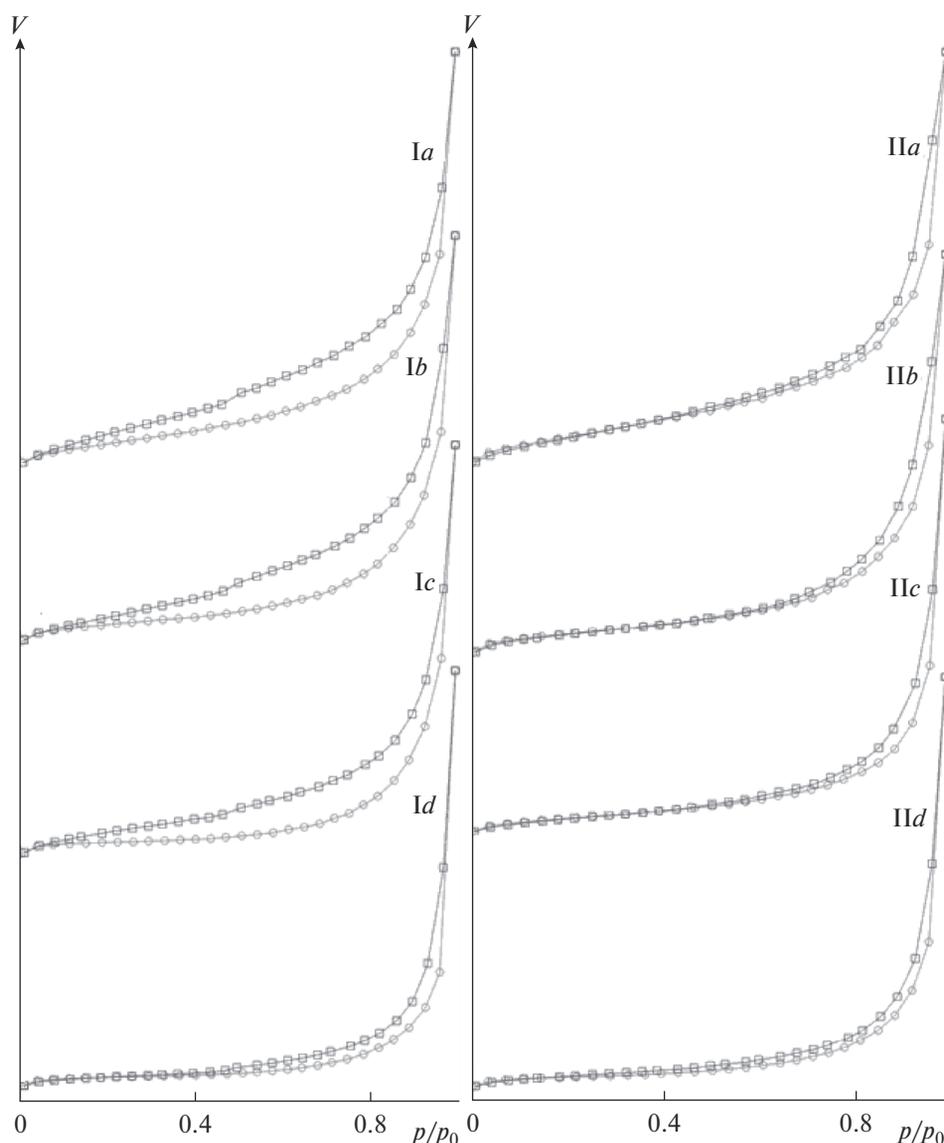


Рис. 4. Изотермы адсорбции–десорбции азота: I – клиноптилолит-стильбитовая порода, II – клиноптилолитовая порода; *a, b, c, d* соответствуют дозам механической энергии, равным 2.16, 3.60, 5.04, 7.20 кДж/г соответственно.

поверхности характерны для клиноптилолит-стильбитовых образцов (Ia–Id). Подведение дозы механической энергии 7.20 кДж/г приводит к изменению протяженности и ширины петли капиллярно-конденсационного гистерезиса типа *E* между адсорбционной и десорбционной ветвями изотермы IV типа (Id, рис. 4, образец Id). Это можно объяснить полиминеральным составом этих образцов. Наблюдается сужение гистерезисной петли после $p/p_0 = 0.95$ для сорбентов IIb–IId. Установлено, что увеличение дозы механической энергии с 2.16 до 7.20 кДж/г практически не изменяет пористость образцов Ia–Id и увеличивает средний диаметр пор в 2 раза у образцов IIa–IId. Широкие кривые с несколькими пиками механоактивированных клиноптилолитов (рис. 5) сви-

детельствуют о неоднородно-пористой структуре сорбентов с развитыми мезопорами.

Влияние удельной дозы подведенной механической энергии на физические и сорбционные свойства клиноптилолитов отражено в данных табл. 5. Обнаружено уменьшение на 26, 37, 42, 27 (22, 37, 43, 16%) насыпной плотности у активированных образцов Ia–Id (IIa–IId) после дозы подведенной механической энергии, равной 2.16, 3.60, 5.04 и 7.20 кДж/г соответственно. Гигроскопическая влажность в результате механического воздействия изменяется по-разному: у некоторых образцов понижается (Ia, Ib, Id, IIc, IId), у остальных повышается (Ic, IIa, IIb). Истинная плотность минеральных образцов вследствие механи-

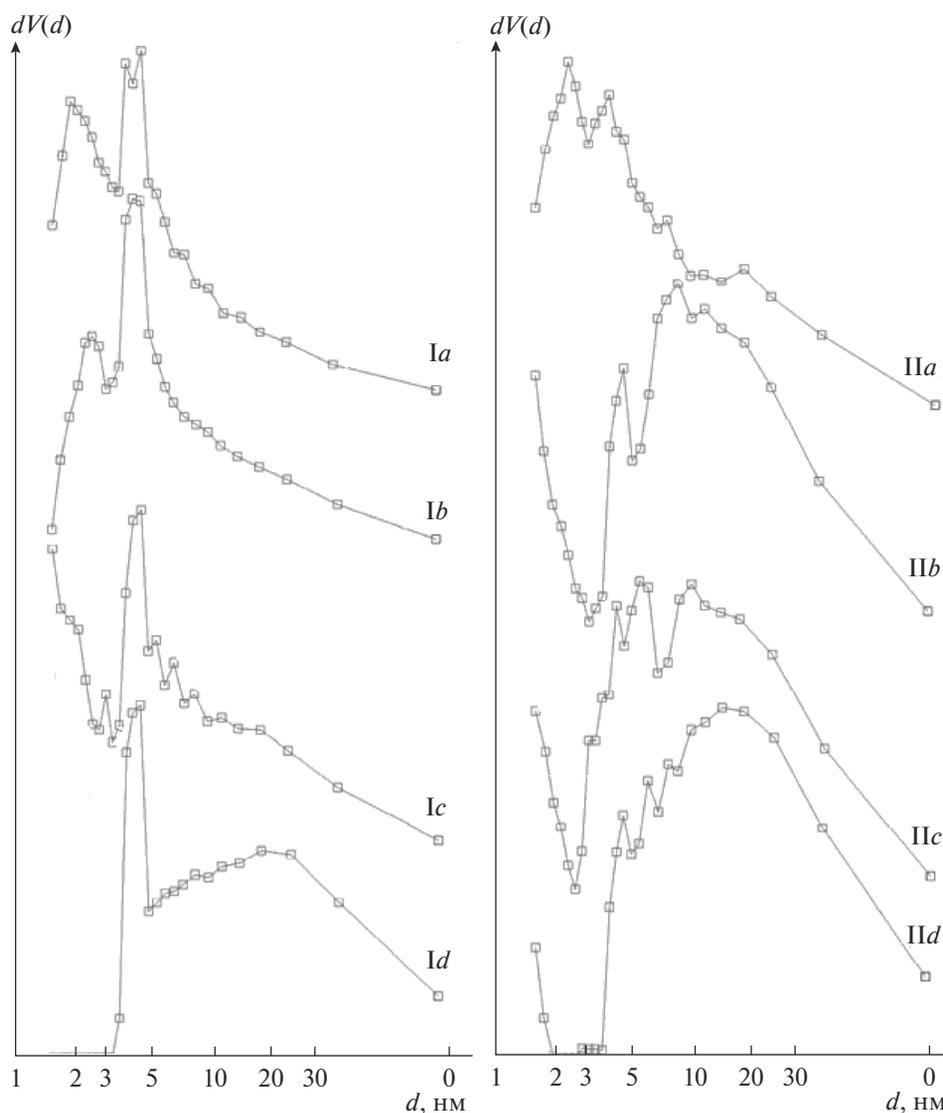


Рис. 5. Распределение пор по размерам в образцах: I – клиноптилолит-стильбитовая порода, II – клиноптилолитовая порода; a, b, c, d соответствуют дозам механической энергии, равным 2.16, 3.60, 5.04, 7.20 кДж/г соответственно.

Таблица 5. Влияние удельной дозы подведенной механической энергии (D) на насыпную (ρ_n) и истинную ($\rho_{и}$) плотность, гигроскопическую влажность (W) и нефтеемкость (K) на твердой (Т) и водной (В) поверхностях образцов

Образец	Породы	D , кДж/г	ρ_n , г/см ³	$\rho_{и}$, г/см ³	W , %	K , г/г	
						Т	В
I	Клиноптилолит-стильбитовая	0	0.950 ± 0.020	2.090 ± 0.027	5.46 ± 0.04	1.23 ± 0.06	1.21 ± 0.06
Ia		2.16	0.699 ± 0.007	2.198 ± 0.038	4.88 ± 0.03	1.30 ± 0.07	1.27 ± 0.04
Ib		3.60	0.601 ± 0.003	2.187 ± 0.033	5.41 ± 0.05	1.26 ± 0.07	1.17 ± 0.08
Ic		5.04	0.549 ± 0.005	2.079 ± 0.031	5.75 ± 0.05	1.34 ± 0.08	1.40 ± 0.07
Id		7.20	0.697 ± 0.010	2.144 ± 0.024	4.73 ± 0.04	1.32 ± 0.09	1.01 ± 0.09
II	Клиноптилолитовая	0	0.869 ± 0.017	2.136 ± 0.009	6.43 ± 0.09	1.23 ± 0.04	1.21 ± 0.03
IIa		2.16	0.677 ± 0.007	2.044 ± 0.025	6.74 ± 0.05	1.31 ± 0.04	1.33 ± 0.09
IIb		3.60	0.550 ± 0.006	2.100 ± 0.035	6.48 ± 0.05	1.29 ± 0.08	1.21 ± 0.09
IIc		5.04	0.499 ± 0.006	2.175 ± 0.017	5.94 ± 0.05	1.32 ± 0.09	1.24 ± 0.08
IIId		7.20	0.732 ± 0.010	2.151 ± 0.027	5.73 ± 0.09	1.31 ± 0.08	1.02 ± 0.09

ческой активации изменяется также по-разному: повышается (Ia, Ib, Id, Пс, Пд) и понижается (Ic, Па, Пб).

Установлено, что фазовый состав минеральных сорбентов (I, II) практически не влияет на способность сорбировать нефть на твердой поверхности (табл. 5). Обнаружено повышение сорбционной нефтеемкости модифицированных минеральных образцов относительно исходных на 2.5 (Ib), 5–7 (Ia, Id, Па–Пд) и 9% (Ic). При сорбции нефти на поверхности искусственной морской воды наблюдается максимальное увеличение нефтеемкости на 10 и 16% для образцов Па и Ic соответственно. Выявлено незначительное повышение нефтеемкости на 5 и 2.5% (образцы Ia и Пс) или даже ее снижение на 3, 17 и 16% (образцы Ib, Id и Пд). Найдено, что наилучшими сорбционными свойствами по отношению к нефти обладает образец Ic.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние активации на воздухе клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород в вибрационном стирателе ИВЧ-3 на их структуру и сорбционные свойства при дозах подведенной механической энергии от 2.16 до 7.20 кДж/г. Установлено, что механоактивация приводит к появлению рентгеноаморфной фазы, превращению “цеолитной” воды в “гидроксильную” и перераспределению электронной плотности в Al–O–Si каркасе клиноптилолита.

Показано, что увеличение дозы механической энергии от 2.16 до 7.20 кДж/г способствует развитию мезопористости (2–13 нм) и росту сорбционной активности к нефти природных цеолитов на твердой и водной поверхностях на 9 и 16% соответственно. Найдено, что для повышения нефтеемкости оптимально применять активацию клиноптилолит-стильбитовой породы в воздушной среде при дозе подведенной механической энергии 5.04 кДж/г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита; пер. с англ. М.: Мир, 1976. 784 с.
2. Kussainova M.Zh., Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Z., Pas S. Structural Investigation of Raw Clinoptilolite over the Pb²⁺ Adsorption Process from Phosphoric Acid // J. Mol. Struct. 2019. V. 1184. P. 49–58.
3. Обуздина М.В., Руш Е.А. Исследование сорбционных характеристик модифицированных цеолитов методами инфракрасной и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии // Вестн. Технол. ун-та. 2019. Т. 22. № 3. С. 2–29.
4. Kazemi M., Falamaki C. Study on the Kinetics and Mechanism of the Catalytic Oxidation Reaction of Mn²⁺ Using Clinoptilolite Supported δ-MnO₂ Nano-Catalyst // Proc. Saf. Environ. Prot. Part B. 2015. V. 94. № 100. P. 65–71.
5. Никашина В.А., Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Мешкова И.В., Гринев В.Г., Серова И.Б., Юсупов Т.С., Шумская Л.Г. Влияние механической активации на свойства природных цеолитов // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 12. С. 1470–1475.
6. Морозова Н.Н., Кайс Х.А. Повышение реакционной способности цеолитсодержащих цементов механической активацией // Вестн. Технол. ун-та. 2016. Т. 19. № 14. С. 79–82.
7. Бебия А.Г., Гуляев П.Ю., Милукова И.В. Исследование сорбционных свойств цеолитов разноразмерного залегания в зависимости от удельной поверхности частиц // Вестн. Югорского гос. ун-та. 2014. Вып. 2(33). С. 15–23.
8. Bohács K., Fajtli J., Bokányi L., Mucsi G. Control of Natural Zeolite Properties by Mechanical Activation in Stirred Media Mill // Arch. Metall. Mater. 2017. V. 62. № 2B. P. 1399–1406. <https://doi.org/10.1515/amm-2017-0216>
9. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
10. Butyagin P.Yu., Pavlichev I.K. Determination of Energy Yield of Mechanochemical Reactions // React. Solids. 1986. V. 1. P. 361.
11. Давыдова М.Л., Шадрин Н.В. Полимер-эластомерные наноконкомпозиты на основе бутадиен-нитрильной резины, сверхвысокомолекулярного полиэтилена и природного цеолита // Перспективные материалы. 2010. № 9. С. 283–288.
12. Juhasz A.Z., Opozky L. Mechanical Activation of Minerals by Grinding Pulverizing and Morphology of Particles. N.Y.: Halsted Press, 1990. 234 p.
13. Jha V.K., Hayashi S. Modification on Natural Clinoptilolite Zeolite for its NH₄⁺ Retention Capacity // J. Hazard. Mater. 2009. № 169. P. 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.052>
14. Bohács K., Kristály F., Mucsi G. The Influence of Mechanical Activation of the Nanostructure of Zeolite // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 19. P. 13779–13789. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2502-2>
15. Bandura L., Panek R., Franus W. The Use of Clinoptilolite and Synthetic Zeolites for Removal of Petroleum Substances // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. 2014. № 781. С. 9–16.
16. Коваль Л.М., Коробицина Л.Л., Восмериков А.В. Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов. Томск: ТомГУ, 2001. 50 с.
17. Еремин И.С. Разработка сорбирующего материала на основе сахарного тростника // ЭКП. 2017. Т. 21. № 10. С. 14–17.
18. Ходаков Г.С. Физико-химическая механика технологических процессов обработки материалов // Рос. хим. журн. 2000. Т. 44. № 3. С. 93–107.
19. Сироткина Е.Е., Новоселова Л.Ю. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. С. 359–377.