

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723

### ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИТОАКТИВИРОВАННОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА

© 2020 г. Л. И. Бельчинская<sup>1</sup>, \*, М. В. Анисимов<sup>1</sup>, Н. А. Ходосова<sup>1</sup>, Л. А. Новикова<sup>1</sup>,  
К. В. Жужукин<sup>1</sup>, Г. А. Петухова<sup>2</sup>, А. Маркомини<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова»,  
ул. Тимирязева, 8, Воронеж, 394087 Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский проспект, 31, Москва, Россия

<sup>3</sup>Университет Ка'Фоскари,  
3246 Dorsoduro, 30123 Венеция, Италия

\*e-mail: chem@vgtu.ru

Поступила в редакцию 12.03.2020 г.

После доработки 20.05.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Определена роль магнитной активации на поверхностные характеристики клиноптилолита: размер частиц, площадь поверхности, размер и распределение пор. Магнитоактивацию проводили в электромагнитном поле сверхвысокой частоты (ЭМП СВЧ) и слабом импульсном магнитном поле. Обнаружен значимый эффект магнитоактивации: агрегация частиц при обработке клиноптилолита ЭМП СВЧ, диспергирование – при воздействии СИМП. Средние размеры частиц цеолита возрастают при обработке ЭМП СВЧ на 134 нм и значительно снижаются на 560 нм при воздействии СИМП. Установлено повышение модальности под воздействием ЭМП. Величина удельной адсорбционной емкости возрастает при обработке в СИМП в 1.3 раза в сравнении с магнитоактивированным образцом в ЭМП СВЧ и в 7 раз относительно природного клиноптилолита. Установлено гауссовское распределение частиц клиноптилолита как результат последствия СИМП. Магнитоактивация практически не отражается на величине удельной площади поверхности клиноптилолита. Объем пор и относительная величина  $dV/dlg(D)$  возрастают в большей степени под воздействием СИМП сравнительно с данными, полученными при обработке образца ЭМП СВЧ и на натуральном клиноптилолите.

**Ключевые слова:** клиноптилолит, электромагнитное поле СВЧ, слабое импульсное магнитное поле, диаметр частиц, размер пор, распределение пор, площадь поверхности, удельная адсорбционная емкость

**DOI:** 10.31857/S0044185620060042

#### ВВЕДЕНИЕ

Условием эффективности работы адсорбентов является наличие значительной потенциальной энергии, сосредоточенной на межфазной поверхности, которая обеспечивается, в частности, повышением степени дисперсности сорбента, развитой системой пор и значительной площадью поверхности [1]. Известно [2], что диспергирование и явления на границе фаз взаимосвязаны и определяют возможность и эффективность адсорбции. Термодинамическое обоснование возможности возникновения межмолекулярных связей заключается в образовании неустойчивой системы при диспергировании в результате значительного возрастания энтропии и свободной энергии на границе фаз. При этом энтальпийный фактор превышает энтропийный и изменение энтальпии ха-

рактеризует степень межфазного взаимодействия [3]. Таким образом, повышение степени дисперсности приводит к качественным изменениям в дисперсной системе. В отечественных и зарубежных источниках [4–11] описывается эффект влияния различных магнитных полей на сорбционно-десорбционные характеристики алюмосиликатов различной структуры и роль дисперсионных изменений сорбентов на процессы адсорбции, а также имеются предварительные сведения о воздействии электромагнитных полей на поверхностные характеристики алюмосиликатов [12–14]. В этой связи, целью данной работы является изучение результата воздействия электромагнитного поля сверхвысокой частоты (ЭМП СВЧ) и слабого импульсного магнитного поля (СИМП) на степень

дисперсности, размеры и распределение пор в клиноптилолите.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбента исследовали природный цеолит с количественным содержанием природообразующего компонента клиноптилолита 95% (5% гидрослюды).

Обработку природного цеолита клиноптилолита различной степени дисперсности проводили в ЭМП СВЧ и СИМП [15].

Магнитоактивацию образца клиноптилолита ЭМП СВЧ осуществляли в печи LG MJ369СВЧ (2450 МГц) при следующем режиме обработки: мощность поля 1000 Вт, время обработки 4 мин. Исследуемый образец магнитоактивировали в СИМП с использованием созданной нами установки, состоящей из четырех основных частей: ключа, источника энергии, накопителя энергии и соленоида. при следующем режиме обработки образца: длительность импульса 10 мкс; форма импульса – полусинусоидальная; частота подачи импульсов 50 Гц; период следования импульса – 10 мкс. Исследование проводили при величине индукции магнитного поля 71 мТл. Принцип работы генератора заключается в разряде накопленного конденсатора на катушку индуктивности, в которую помещался исследуемый образец, через управляющий тиристор. Образцы для двух видов активации находились в стеклянном бьюксе емкостью 10 мл.

Для определения размеров частиц в коллоидных системах использовали метод динамического рассеяния света, который применяется в лазерной корреляционной спектроскопии. Измерения проводили на приборе Nicomp 380 ZLS от Particle Sizing Systems компании Entegris. Размеры измеряемых частиц были такого же порядка, что и длина волны рассеиваемого света. В измерениях использовали лазерное, когерентное, монохроматическое излучение. Измеряемой величиной служила автокорреляционная функция (АКФ), определяемая по временному изменению интенсивности рассеиваемого излучения.

Необходимую для анализа концентрацию сорбента получали при введении определенного количества клиноптилолита (природного, активированного в ЭМП СВЧ или СИМП) в деионизированную воду. Для равномерного распределения образовавшейся суспензии минерала в воде [16] ее обрабатывали ультразвуковым полем на приборе UP200S при максимальной мощности 200 Вт, частоте 24 кГц, в течении 30 мин. Затем отбирали необходимое количество суспензии и проводили анализ. В качестве источника света для анализа ДРС использовали гелий-неоновый лазер с дли-

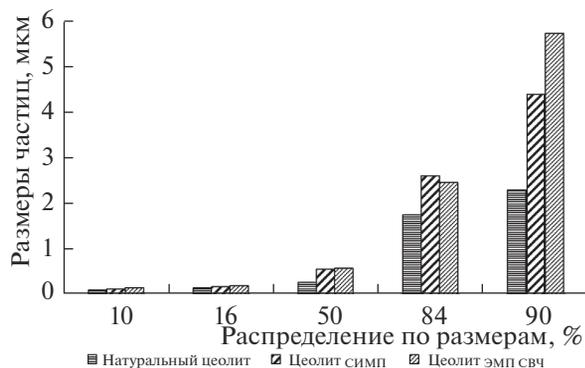
ной волны излучения 632.8 нм, а для работы на центрифуге – 470 нм.

Для исследования коллоидной системы с размером частиц менее 10 мкм в работе использовался прибор Nicomp 380 ZLS, предназначенный для определения  $\zeta$ -потенциала и размеров частиц в коллоидных системах с использованием аппаратно-программных методов расчета, в данном случае метод распределения Гаусса. Для анализа готовили суспензию клиноптилолита в деионизированной воде с концентрацией минерала 1 г/дм<sup>3</sup>, обрабатывали суспензию ультразвуком в режиме, показанном выше, отбирали пробу и проводили анализ.

Размер частиц в более широком размерном диапазоне (от 10 нм до 1000 мкм) устанавливали в суспензии клиноптилолита, приготовленной на деионизированной воде с концентрацией минерала 5 г/дм<sup>3</sup>. Суспензию обрабатывали при том же режиме в ультразвуковом поле на приборе UP200S. Для определения дисперсности и стабильности частиц в растворах отбирали пробу и проводили анализ на приборе LUMiSizer. Принцип работы данной установки основан на распределении частиц по объему исследуемого образца за счет действия центробежной силы, возникающей из-за непрерывного интенсивного (до 7000 об./мин) вращения центрифуги с одновременным анализом всего объема образца с помощью метода ДРС.

Величину удельной площади поверхности и распределение пор по радиусам клиноптилолита при сорбции азота [17–19] определяли на установке MICROMERITICS ASAP 2000/2020 Analyser. Предварительно подготовленные образцы клиноптилолита массой по 0.4 г (в нативной форме, после обработки в ЭМП СВЧ или СИМП) вводили в предварительно взвешенную и откалиброванную ячейку и помещали в станцию дегазации. После отключения станций дегазации и выключения нагревателей, ячейка остывала до комнатной температуры, ее извлекали из прибора и взвешивали. По разнице масс ячейки после дегазации и пустой ячейки находили массу высушенного дегазированного образца. Далее ячейку с образцом помещали в станцию для измерений.

Методом низкотемпературной адсорбции азота (при  $T = 77$  К) проводили измерение площади поверхности и пористости исследуемых частиц [20]. Изотермы адсорбции-десорбции использованы для определения величины удельной площади поверхности образцов по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), а также для оценки объема мезопор и функции распределения пор по размерам в соответствии с методом Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ). Расчет удельной площади поверхности и функции распределения пор по размерам проводили с помощью программы NovaWin-2.1.



**Рис. 1.** Фракционный состав природного и магнитоактивированного клиноптилолита (возможные преобладающие средние диаметры – 195.3 нм; 308 нм с содержания 24.6 и 75.4% соответственно; ошибка определения 1.43%, ошибка при распределении Гаусса – 47.51%).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

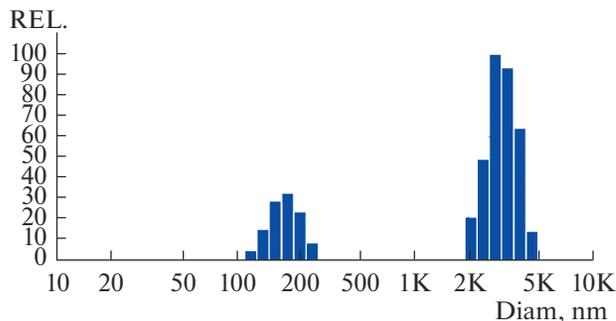
#### Определение размеров частиц природного и магнитоактивированного клиноптилолита

Определяли фракционный состав природного и магнитообработанного клиноптилолита и установили эффект возрастания диаметра частиц в результате воздействия ЭМП (рис. 1). Однако влияние двух видов исследуемых электромагнитных полей на размеры частиц клиноптилолита не однозначно (рис. 1). Воздействие ЭМП СВЧ сводится к более значительному укрупнению частиц, а воздействие СИМП к диспергированию клиноптилолита (рис. 1). Крупная фракция превалирует и составляет 90%. Малоразмерная фракция оценивается 10% (рис. 1).

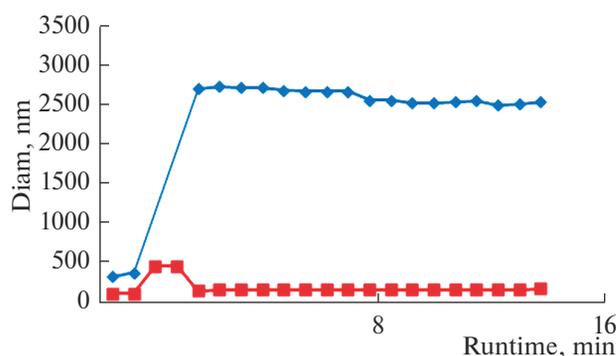
Определены средние диаметры частиц клиноптилолита: природного 714.4 нм (рис. 2), обработанного в ЭМП СВЧ – 848.5 нм, активированного в СИМП – 289.5 нм. Следовательно, обнаружен значимый эффект магнитоактивации: агрегация частиц при обработке клиноптилолита ЭМП СВЧ, диспергирование – при воздействии СИМП.

Анализ данных, представленных на рис. 2, позволяет выделить две основные группы, для которых в течение первых 2–3 мин на начальном этапе заметна тенденция к укрупнению размеров частиц с последующей их стабилизацией (рис. 3). Размер частиц первой группы через 8 мин повышается в 6 раз и затем стабилизируется. Во второй группе размер частиц за полторы минуты снижается примерно в 5 раз без последующих размерных изменений (рис. 3). Определена удельная адсорбционная емкость природного клиноптилолита, равная 0.23 моль/г.

Для клиноптилолита, активированного в ЭМП СВЧ, показано наличие трех размерных групп ча-



**Рис. 2.** Распределение частиц природного клиноптилолита (возможные преобладающие средние диаметры – 195.3, 308 нм с содержания 24.6 и 75.4% соответственно; процент ошибки при распределении Гаусса – 47.51%, ошибка определения 1.43%).



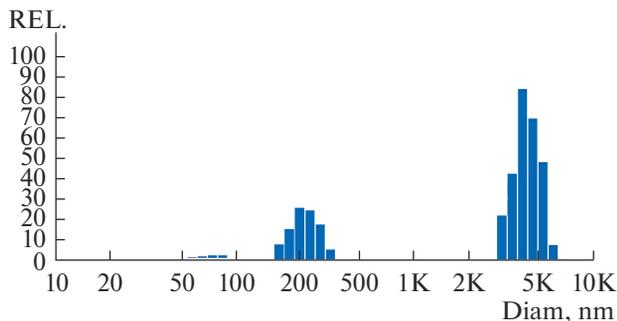
**Рис. 3.** Вероятные распределения размеров частиц природного клиноптилолита и стабильность частиц во времени.

стиц (рис. 4) и увеличение размера частиц примерно на 100 нм.

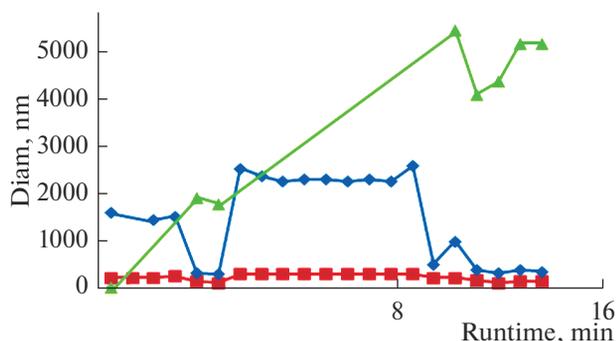
Стабильность малоразмерных частиц не изменяется в исследуемом временном диапазоне (рис. 5).

Более крупные частицы второй группы претерпевают существенные изменения во времени и только в промежуточном временном интервале (от 2 до 12 мин) наблюдается стабилизация размера. В третьей группе наблюдается за 9 мин резкое возрастание (в 4000 тыс. раз) размера частиц без их стабилизации (рис. 5).

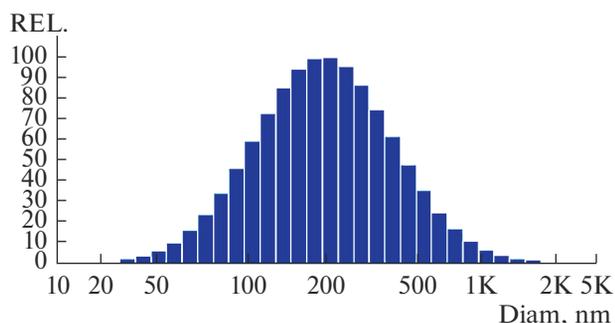
Таким образом, при магнитоактивации клиноптилолита в ЭМП СВЧ происходит образование более разнообразного размерного ряда в сравнении с природным цеолитом: образуются частицы более крупного размера с меньшей стабильностью во времени. Максимальная адсорбция формальдегида на магнитоактивированном образце оценивается 1.3 моль/г (достигается за 4 мин предварительной обработки цеолита в ЭМП СВЧ), т.е. в 5.6 раза выше в сравнении с природным.



**Рис. 4.** Распределение частиц клиноптилолита, активированного в ЭМП СВЧ (средние диаметры частиц повышаются от 78.6; 247.2 до 4155.9 нм, содержание этих частиц 1.6; 23.1; 75.3% соответственно. Ошибка при распределении Гаусса составляет 64.35%, ошибка определения – 1.08%).



**Рис. 5.** Вероятные распределения размеров частиц клиноптилолита, обработанного в ЭМП СВЧ.



**Рис. 6.** Распределение частиц клиноптилолита, активированного в СИМП (возможные преобладающие средние диаметры – 13.6; 232.4 нм с содержанием 0.8 и 99.2% соответственно. Ошибка при распределении Гауса составляет 0.36%, ошибка определения – 4.11%).

Для образца клиноптилолита, активированного в СИМП (рис. 6), наблюдается диспергирование частиц, средний размер которых снижается на 450 нм сравнительно с размером природных частиц.

Образуются три группы частиц с более высокой степенью дисперсности и стабилизацией частиц во времени во всех группах (рис. 7). Размер частиц изменяется с 3000 нм для природного цеолита до 300 нм в СИМП при наличии распределения Гаусса.

Следовательно, магнитоактивация цеолита в СИМП дает возможность повысить степень дисперсности и стабилизацию частиц, что должно явиться причиной снятия энергетических барьеров при протекании процесса адсорбции и возрастания удельной адсорбционной емкости цеолита по формальдегиду до 1.7 моль/г (достигается за 30 с предварительной обработки цеолита в СИМП). Гауссовское распределение частиц клиноптилолита является результатом последнего действия СИМП.

Следовательно, влияние СИМП на степень дисперсности превалирует в сравнении с ЭМП СВЧ, что отражается на величине адсорбционной емкости, возрастающей при обработке в СИМП в 1.3 раза в сравнении с магнитоактивированным образцом в ЭМП СВЧ и в 7 раз относительно природного клиноптилолита.

#### *Исследование влияния обработки цеолита в ЭМП СВЧ и СИМП на величину удельной площади поверхности и пористости клиноптилолита*

Низкотемпературная адсорбция–десорбция азота широко используется для определения удельной поверхности и распределения пор по размерам [17]. Получены изотермы адсорбции–десорбции азота и определена удельная поверхность клиноптилолита, которая рассчитывается по методу БЭТ из представлений мономолекулярной адсорбции и установлено распределение пор по размерам методом ВН.

По классификации IUPAC [21], полученные изотермы относятся к 3 типу. Вогнутый характер изотермы обусловлен более слабым взаимодействием адсорбат–адсорбент относительно взаимодействия адсорбат–адсорбат. Изотермы 3 типа, как правило, обратимы.

На основании полученных изотерм проведен расчет удельной площади поверхности ( $S_{уд}$ ), которая практически не меняется от вида активации (для натурального цеолита  $S_{уд} = 32 \text{ м}^2/\text{кг}$ , для цеолита ЭМП СВЧ  $S_{уд} = 31 \text{ м}^2/\text{кг}$ ; для цеолита СИМП  $S_{уд} = 32 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) за исключением образца, активированного в ЭМП СВЧ, для которого наблюдается незначительное снижение этой величины [22–24].

Наряду с удельной поверхностью важной порожностной характеристикой материала является распределение пор по размерам, определяемое на основании изотерм десорбции, которые для этой цели предпочтительнее изотерм адсорбции. В соответствии с классификацией IUPAC в систе-

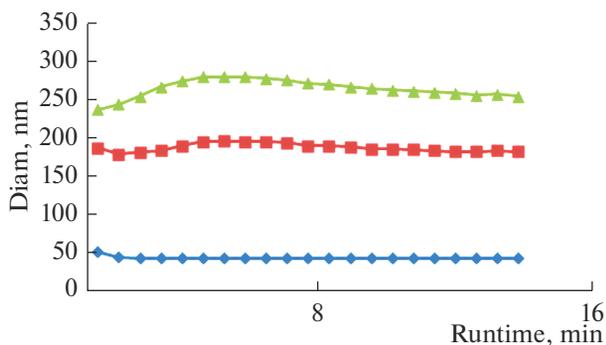


Рис. 7. Вероятные распределения размеров частиц клиноптилолита, обработанного в СИМП.

ме находятся (рис. 9), в основном, мезопоры (от 2 до 50 нм). Распределение по размерам отражает дисперсность системы: для натурального клиноптилолита система димодальная (рис. 2), под воздействием ЭМП системы переходят в полимодальное состояние (рис. 4 и 7). Получено распределение возможных диаметров пор на образцах клиноптилолита, которое показано на рис. 9.

Под воздействием СИМП объем и относительная величина  $dV/dlg(D)$  мезопор возрастают более значительно сравнительно с данными, полученными на натуральном клиноптилолите и при обработке образца ЭМП СВЧ в виду превышение процесса диспергирования относительно агрегации и вероятных структурных перестроек клиноптилолита.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено воздействия электромагнитного поля сверхвысокой частоты (ЭМП СВЧ) и слабого импульсного магнитного поля (СИМП) на степень дисперсности, размеры и распределение пор в клиноптилолите. Обработка клиноптилолита ЭМП СВЧ приводит к агрегации частиц, а воздействие СИМП – к их диспергированию. Крупная фракция превалирует и составляет 90%. Малоразмерная фракция оценивается 10%.

Определены средние диаметры частиц клиноптилолита, которые увеличиваются при обработке в ЭМП СВЧ на 134 нм и снижаются на 560 нм при активировании в СИМП.

Установлено повышение модальности, т.к. для природного клиноптилолита исследуемая система димодальная, под воздействием ЭМП системы переходят в полимодальное состояние.

При магнитоактивации клиноптилолита в ЭМП СВЧ размерный ряд более разнообразный в сравнении с природным цеолитом: образуются частицы более крупного размера с меньшей стабильностью во времени. Магнитоактивация цеолита в СИМП дает возможность повысить сте-

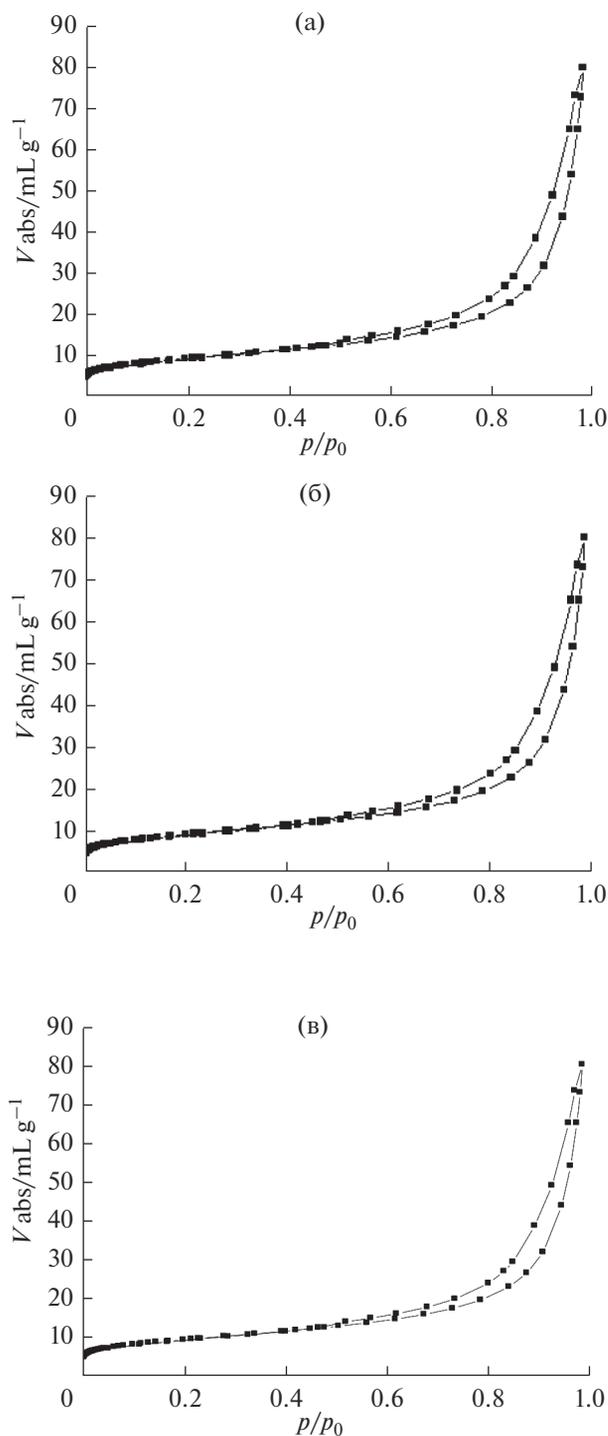


Рис. 8. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на исследуемом клиноптилолите: (а) природный клиноптилолит; (б) клиноптилолитЭМП СВЧ; (в) клиноптилолитСИМП.

пень дисперсности и стабилизацию частиц. При обработке в СИМП величина удельной адсорбционной емкости возрастает в 1.3 раза сравнительно с магнитоактивированным образцом в

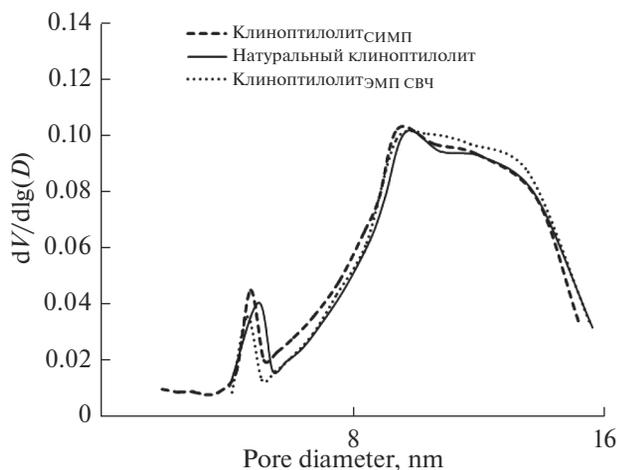


Рис. 9. Распределение возможных диаметров пор на образцах клиноптилолита.

ЭМП СВЧ и в 7 раз относительно природного клиноптилолита. Магнитоактивация практически не отражается на удельной площади поверхности клиноптилолита. Объем пор и относительная величина  $dV/dlg(D)$  возрастают в большей степени под воздействием СИМП сравнительно с данными, полученными при обработке образца ЭМП СВЧ и на натуральном клиноптилолите.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fauth D.J., Gray M.L., Pennline H.W., Krutka H.M., Sjoström S., Ault A.M. // *Energy & Fuels*. 2012. V. 26. P. 2483–2496.
2. Ma J., Wang Y., Stevens G.W., Mumford K.A. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020. V. 294. P. 109–843.
3. Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинамика и кинетика. Адсорбция из растворов на твердой поверхности: метод. пособие / Нецкина О.В.; Новосиб. гос. унт. Новосибирск: РИЦ РГУ, 2015. 17 с.
4. Matsumoto A., Sano M., Nishimiya N. et al. // *Adsorption*. 2000. V. 6. P. 251–257.
5. Kotova D.L., Vasilyeva S.Yu., Krysanova T.A. et al. // *Nanotechnologies in Russia*. 2014. V. 9. № 9–10. P. 474–479.
6. Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А., Стрельникова О.Ю. и др. // *Физикохимия поверхности и защита металлов*. 2015. Т. 51. № 5. С. 1–8.
7. Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А., Битюцкая Л.А. // *Физикохимия поверхности и защита металлов*. 2009. Т. 45. № 2. С. 218.
8. Котова Д.Л., Артамонова М.Н., Крысанова Т.А., Василенко М.С., Новикова Л.А., Бельчинская Л.И., Петухова Г.А. // *Физикохимия поверхности и защита металлов*. 2018. Т. 54. № 4. С. 327–331.
9. Новикова Л.А., Богданов Д.С., Бельчинская Л.И., Коллушек Д., Доушова Б., Лготка М., Петухова Г.А. // *Физикохимия поверхности и защита металлов*. 2019. Т. 55. № 5. С. 513–521.
10. Khodosova N.A., Belchinskaya L.I., Petukhova G.A. et al. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2009. V. 45. № 6. P. 722–727.
11. Анисимов М.В. // *Лесотехнический журн.* 2016. № 1. С. 146–159.
12. Turan M. Application of Nanoporous Zeolites for the Removal of Ammonium from Wastewaters: A Review. In: Ünlü H., Horing N., Dabrowski J. (eds) *Low Dimensional and Nanostructured Materials and Devices*. NanoScience and Technology. Springer, 2016.
13. Kravchenko G.V., Domoroshchina E.N., Kuz'micheva G.M. et al. // *Nanotechnol Russia*. 2016. V. 11. P. 579–592.
14. Анисимов М.В. Разработка методов воздействия электромагнитных полей на наполнители клеевых композиций для повышения экологичности и прочности фанеры: дис. канд. техн. наук: ВГЛТА. Воронеж, 2014. 291 с.
15. Размахнин К.К. Модификация свойств цеолитов с целью расширения областей их применения / Размахнин К.К., Хатькова А.Н. // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2011. № 4. С. 246–252.
16. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 2е изд. М.: Мир, 1984.
17. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1938. № 60. P. 309–319.
18. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. № 73. P. 373–380.
19. Чеканова А.Е. Биосовместимые магнитные наноматериалы на основе оксида железа (III): автореф. дис. канд. хим. наук / Чеканова А.Е. М., 2008.
20. Pawlonka, Justyna, Słowik, Grzegorz, Gac, Wojciech, Borowiecki, Tadeusz. An Application of Microemulsion Method for Synthesis of CopperZinc Materials. *Annales UMCS, Chemia*. 68.
21. IUPAC Recommendations, *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. P. 603–619.
22. Novikova L., Belchinskaya L. Adsorption of industrial pollutants by natural and modified aluminosilicates in G.M. do Nascimento (ed.) *Clays, Clay Minerals and Based Ceramics Clay Minerals*, InTechOpen, 2016. P. 89–128.
23. Janssen A.H., Koster A.J., de Jong K.P. // *J. Phys. Chem. B*. 2002 № 106. P. 11905–11909.
24. Tao Y., Kanoh H., Abrams L., Kaneko K. // *Chemical Reviews*. 2006. V. 106. № 3. P. 896.