

УДК 544.723.212

АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ, ИОНООБМЕННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИРОДНОГО И МОДИФИЦИРОВАННОГО СОРБЕНТА СОКИРНИЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Бельчинская Л.И.^{1*}, Стрельникова О.Ю.¹, Ходосова Н.А.¹, Ресснер Ф.²

¹ Воронежская государственная лесотехническая академия
ул. Тимирязева, 8, Воронеж, 394613, Россия

² Carl v. Ossietzky University of Oldenburg, Industrial Chemistry II Institute of Chemistry
D-26111 Oldenburg

С использованием методов сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и лазерной дифракции обнаружено изменение морфологии поверхности, пористости, удельной поверхности и размеров частиц природного минерального сорбента с монтмориллонитовой и клиноптилолитовой структурными составляющими при его модификации растворами серной кислоты и гидроксида натрия. Каталитические характеристики определены по количеству кислотных и основных центров на природном и модифицированных образцах сорбента с помощью тестовой реакции конверсии метилбутинола.

ВВЕДЕНИЕ

Природные минеральные сорбенты, благодаря адсорбционным и ионообменным свойствам, имеют большие перспективы для использования в самых различных отраслях промышленности, в деле охраны окружающей среды и здоровья человека

Для целенаправленного использования минеральных сорбентов необходимо эффективное регулирование поверхностных свойств, что достигается при детальном изучении адсорбционно-структурных, ионообменных и каталитических характеристик. Одним из методов улучшения сорбционных свойств природных адсорбентов является химическая активация. Модификация кислотами и щелочами не является новой в практике работы с алюмосиликатами [1–4], однако не проводились систематические сравнительные исследования влияния реагентной обработки на каталитические и поверхностные свойства минеральных сорбентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовался природный алюмосиликат, содержащий две структурные составляющие: клиноптилолит – каркасный цеолит и монтмориллонит – слоистый минерал с

расширяющейся структурной ячейкой. Исследуемый материал $M_{45}K_{20}$ (месторождение Сокирница, Украина) многокомпонентен: монтмориллонит – 45 %, клиноптилолит – 20 %, гетит – 10 %, гидрослюда – 15 %, кальцит – 10 %.

Обработку образцов осуществляли в 2.0 М растворе серной кислоты или 2.0 М растворе гидроксида натрия, взятых в соотношении минерал : реагент – 1 : 4. Адсорбент с фракцией зерен менее 0.25 мм заливали раствором модификатора и нагревали при 95–98 °С в течение 6 ч, затем промывали дистиллированной водой до нейтральной pH и отфильтровывали, осадок высушивали при 110 °С до постоянной массы.

Исследование распределения частиц по размерам осуществляли на лазерном анализаторе Microtrac S3500. Для оценки удельной площади поверхности и пористости по методам БЭТ и ВЖН применялся автоматический анализатор TriStar II 3020. Морфологические изменения поверхности сорбентов при их модификации установлены на сканирующем электронном микроскопе Hitachi SU 1510.

Поглощение молекул воды природными и модифицированными образцами минералов определяли методом изопиестирования в интервале активности воды от $p/p_0 = 0.110$ до

*контактный автор chem@vglta.vrn.ru

0.980 при $T = 293.0 \pm 1.0$ К. В качестве растворов с постоянной активностью воды применяли насыщенные растворы LiCl ($p/p_0 = 0.110$), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ($p/p_0 = 0.330$), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ($p/p_0 = 0.529$), NH_4Cl ($p/p_0 = 0.771$) и $K_2Cr_2O_7$ ($p/p_0 = 0.980$). Контроль за достижением равновесия и количеством поглощенной воды осуществляли методом гравиметрии.

Каталитическая активность определена по количеству кислотных и основных центров на природном и модифицированных образцах сорбента с помощью тестовой реакции конверсии метилбутинола [5]. В эксперименте образец минерала в количестве 150 мг помещают в реактор. Сорбент сначала подвергают предобработке при $400^\circ C$ в течение 8 ч в потоке воздуха (4 ч) и азота (4 ч) при скорости пропускания $v = 50$ л/ч. Затем температуру реакции доводят до $250^\circ C$, через сорбент подается газовый поток, насыщенный метилбутинолом, и на выходе реактора периодически отбираются пробы, анализируемые методом газовой хроматографии.

Количество продуктов реакции рассчитывается путем сравнения полученной площади пика с площадью пика толуола, который был использован в качестве внутреннего стандарта. Преобразование МВОН (X , %) и выход продуктов (Y_p , мол %)

рассчитываются в соответствии со следующими уравнениями:

$$X_{МВОН} = \frac{n_{МВОН, in} - n_{МВОН, out}}{n_{МВОН, in}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$Y_p (\%) = \frac{A_p R_p / M_p}{\sum_K A_K R_K / M_K} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где A_p и R_p – площадь пика и коэффициент отклика вещества P , соответственно, M_p – молекулярная масса вещества.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из важнейших характеристик сорбентов является удельная поверхность, определяющая во многом величину сорбционной емкости. Удельная поверхность зависит от пористости сорбентов, природы и размеров молекул сорбата. При одинаковой общей пористости образцы, обладающие меньшим размером пор, имеют более высокую удельную поверхность.

Величины удельной поверхности по азоту и воде, объем пор, средний размер пор и частиц для природного и модифицированных образцов представлены в таблице.

Таблица. Адсорбционно-структурные показатели сорбента $M_{45}K_{20}$

Показатель	Сорбент		
	$M_{45}K_{20}$ природный	$M_{45}K_{20}$ модифицированный H_2SO_4	$M_{45}K_{20}$ модифицированный NaOH
удельная поверхность по азоту, m^2/g	27	162	40
объем пор, cm^3/g	0.05	0.16	0.15
средний размер пор, нм	7.58	4.01	15.44
средний размер частиц, мкм	65.94	66.06	108.1
удельная поверхность по воде, m^2/g	197	261	297

Как видно, при кислотном модифицировании минерала удельная поверхность сорбента по азоту возрастает (в 6 раз по сравнению с природным образцом), в 3 раза увеличивается объем пор, а средний размер пор снижается.

При щелочной обработке алюмосиликата удельная поверхность по азоту увеличивается в 1.5 раза по сравнению с природным образцом, в 3 раза повышается объем пор, но средний размер пор и частиц сорбента возрастает.

Величины удельной поверхности по воде значительно превосходят величины удельной поверхности по азоту. Это, вероятно, объясняется тем, что большая сорбция полярных молекул воды достигается за счет образования дополнительных водородных связей, а также набухания слоистого минерала монтмориллонита.

Выявлено, что кислотная и щелочная обработки приводят к повышенной гидратации образцов минералов (происходит увеличение

$S_{уд}$ по воде). Наибольшая величина удельной поверхности по воде характерна для щелочно-модифицированного минерала, что, вероятно, связано с разрушением структуры монтмориллонита и образованием новой цеолито-подобной фазы [6].

Методом сканирующей электронной микроскопии установлено изменение морфологии поверхности сорбентов в результате их модификации (рис. 1).

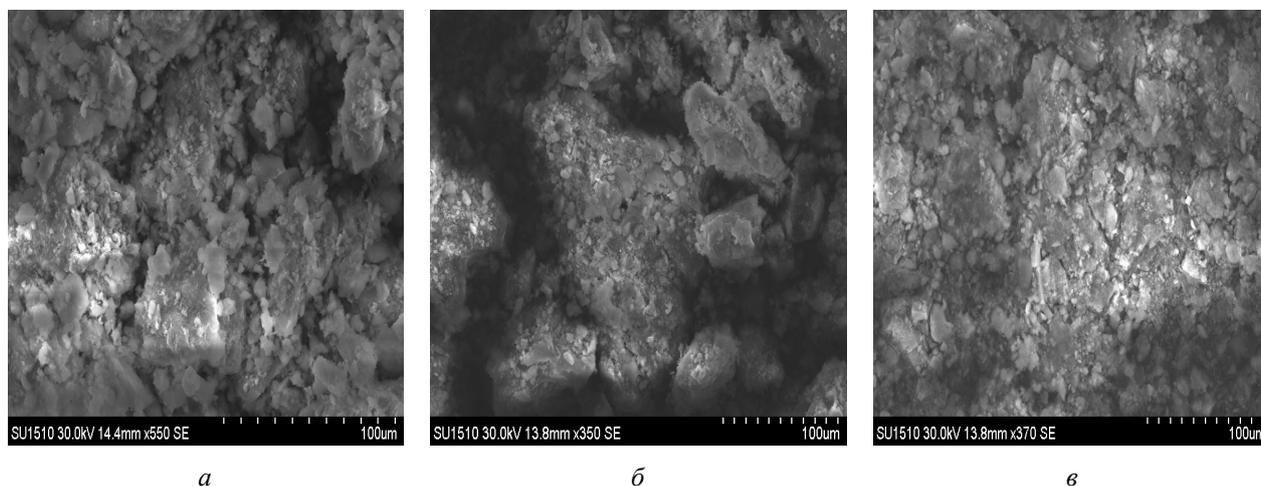


Рис. 1. Фотографии поверхности сорбента $M_{45}K_{20}$: природный (а), модифицированный H_2SO_4 (б), модифицированный $NaOH$ (в)

При кислотной обработке адсорбентов образцы приобретают пористую, «рыхлую» структуру [7, 8]. При щелочной модификации происходит формирование аморфной фазы и скелетной структуры [9].

Химические способы модифицирования, помимо изменения структуры поверхности минералов, вызывают изменение химического состава и катионообменного комплекса сорбентов. При кислотном модифицировании минерала сорбент переходит в водородную форму и количество катионов в фазе сорбента снижается. Под действием щелочной обработки сорбент переходит в натриевую форму, а катионообменная емкость возрастает [6].

Каталитическая активность определена по количеству кислотных и основных центров на природном и модифицированных образцах сорбента с помощью тестовой реакции конверсии метилбутинола. Эта реакция дает возможность оценить кислотно-основные свойства катализаторов на основании распределения продуктов. В зависимости от кислотности-основности поверхностных центров метилбутинол может участвовать в 3 реакциях [5] (рис. 2).

Образование МВУНЕ и prenal характеризуют наличие кислотных центров, а ацетон и ацетилен – основных. Как видно из рис. 3, выход продуктов МВУНЕ и prenal увеличивается. Если предположить, что при модификации не изменяется сила активных центров, то число кислотных центров минерала, обработанного серной кислотой, увеличивается в 1.4 раза относительно природного сорбента, а основных центров – практически не изменяется. При щелочной модификации выход ацетилена и ацетона возрастает в 15 раз по сравнению с природным минералом, что указывает на образование дополнительных основных центров, при этом число кислотных центров снижается в 9 раз.

При увеличении времени реакции отмечается дезактивация природных и модифицированных образцов (рис. 4). Этот факт, вероятно, обусловлен тем, что при реакции с метилбутинолом происходит взаимодействие лишь с поверхностными активными центрами сорбентов, доступ же к активным центрам в объеме структуры минералов затруднен из-за коксообразования.

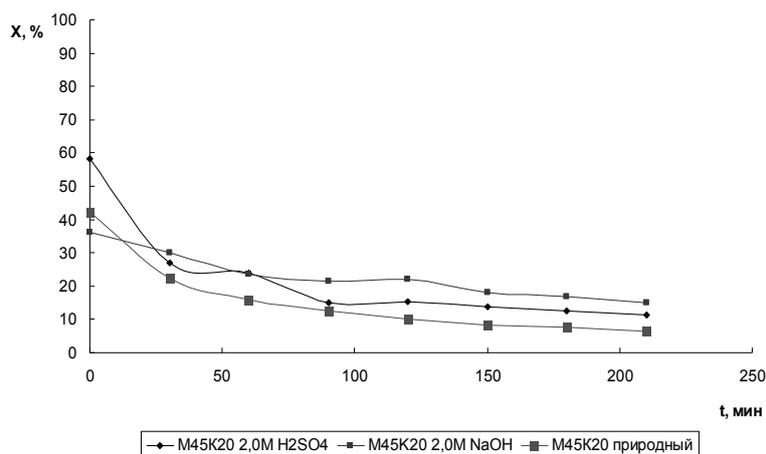


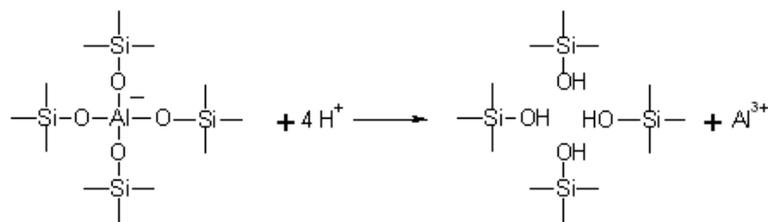
Рис. 4. Степень конверсии метилбутинола на природных и модифицированных образцах в зависимости от времени реакции

Активными центрами алюмосиликатов являются обменные катионы, координационно-ненасыщенные ионы Al^{3+} и Mg^{2+} , гидроксильные группы кислотного характера [1, 10].

При кислотной модификации происходит декатионирование и деалюминирование, приводящий к замещению обменных катионов металлов ионами водорода, а также разрыву

связей $-Si-O-Al-$, $-Al-O-Al-$ с образованием новых активных центров – трехкоординированных атомов алюминия и гидроксильных групп. Протоны гидроксильных групп увеличивают количество кислотных центров [10, 11].

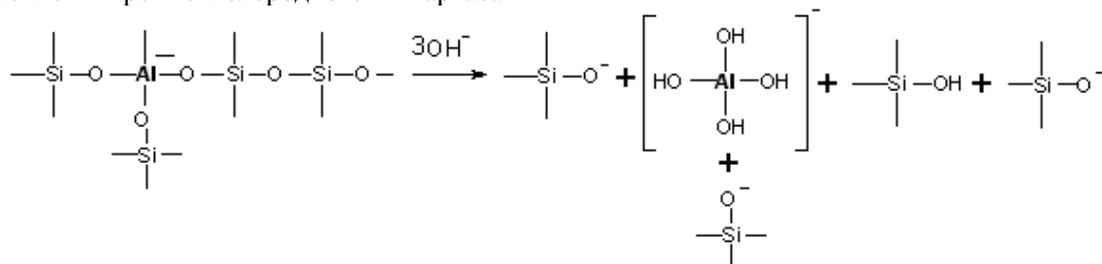
Представлена схема деалюминирования каркаса минералов [6]:



Действие щелочных растворов на алюмосиликаты сопровождается их переходом в натриевую форму, полным или частичным растворением с образованием силикатов и алюминатов, в результате чего количество кислотных центров уменьшается, а основных – возрастает [10, 11].

Под действием раствора NaOH происходит разрушение кремнекислородного каркаса

клиноптилолита и алюмокремнекислородного каркаса монтмориллонита по связям $-Si-O-Si-$, $-Si-O-Al-$, $-Al-O-Al-$ с образованием низкополимерных алюминатных и силикатных анионов. Показана схема разрыва связей $-Si-O-Si-$ и $-Si-O-Al-$ кремнекислородного каркаса клиноптилолита [6]:



ВЫВОДЫ

С использованием методов сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературного метода адсорбции азота и метода лазерной дифракции показано изменение морфологии поверхности, пористости, удельной поверхности и размеров частиц природного минерального сорбента с монтмориллонитовой и клиноптилолитовой структурными составляющими при его кислотной и щелочной модификации.

Структурные изменения сорбента при обработке раствором серной кислоты проявляются в увеличении объема пор и удельной поверхности. При щелочной активации минерала раствором гидроксида натрия, вероятно, происходит аморфизация фазы сорбента с увеличением удельной

поверхности по азоту и воде в сравнении с природным образцом.

Каталитическая активность определена на природном и модифицированных образцах сорбента с помощью тестовой реакции конверсии метилбутинола. Количество кислотных центров повышается для минерала, обработанного серной кислотой, при неизменности количества основных центров. Щелочная модификация приводит к возрастанию числа основных центров и снижению количества кислотных центров. Каталитическая активность обнаруженных центров резко уменьшается во времени.

Работа выполнена в рамках проекта 7^{ой} Рамочной Программы ЕС "ЭКОНАНОСОПБ".

Адсорбційно-структурні, іонообмінні та каталітичні характеристики природного і модифікованого сорбента Сокирницького родовища

Бельчинська Л.І., Стрельникова О.Ю., Ходосова Н.А., Ресснер Ф.

*Воронізька державна лісотехнічного академія
вул. Тимірязєва, 8, Воронеж, 394613, Росія, chem@vglta.vrn.ru
Carl v. Ossietzky University of Oldenburg, Industrial Chemistry II Institute of Chemistry
D-26111 Oldenburg*

З використанням методів скануючої електронної мікроскопії, низькотемпературної адсорбції азоту і лазерної дифракції виявлено зміну морфології поверхні, пористості, питомої поверхні та розмірів частинок природного мінерального сорбента з монтмориллонітовим і кліноптилолітовим структурними складниками при його модифікації розчинами сірчаної кислоти і гідроксиду натрію. Каталітичні характеристики визначено за кількістю кислотних і основних центрів на природному та модифікованому зразках сорбента за допомогою тестової реакції конверсії метилбутинолу.

Adsorption-structural, ion exchange and catalytic characteristics of natural and modified sorbent of Sokyrnytsky deposit

Belchinskaya L.I., Strelnikova O.Yu., Khodosova N.A., Ressner F.

*Voronezh State Forestry Engineering Academy
8 Timiryazev Str., Voronezh, 394613, Russia, chem@vglta.vrn.ru
Carl v. Ossietzky University of Oldenburg, Industrial Chemistry II Institute of Chemistry
D-26111 Oldenburg*

Scanning electron microscopy, low-temperature nitrogen adsorption and laser diffraction techniques were used to determine changes in surface morphology, porosity, specific surface area and particle size of

natural mineral sorbent with montmorillonite and clinoptilolite structural components modified with solutions of sulfuric acid and sodium hydroxide. The catalytic characteristics has been found due to the number of acidic and basic sites on natural and modified sorbent samples using a test reaction of methylbutinol conversion.

Keywords: *natural sorbents, adsorptive structural characteristics, modification, surface acid and base sites, catalytic activity*

ЛИТЕРАТУРА

1. *Тарасевич Ю.И.* Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова думка, 1975. – 350 с.
2. *Jozefaciuk G.* Effect of acid and alkali treatments on surface-charge properties of selected minerals // *Clays Clay Minerals*. – 2002. – V. 50. – P. 647–656.
3. *Breen C., Watson R.* Acid-activated organoclays: preparation, characterization and catalytic activity of polycation-treated bentonites // *Appl. Clay Sci.* – 1998. – V. 12. – P. 479–494.
4. *Комаров В.С.* Адсорбенты: получение, структура, свойства. – Минск: Беларус. Навука, 2009. – 256 с.
5. *Lauron-Pernot H., Luck, F., Pora, J.M.* Methylbutynol: a new and simple diagnostic tool for acidic and basic sites of solids // *Appl. Catal.* – 1991. – V. 78. – P. 213–225.
6. *Лы Тхи Иен.* Сорбция ионов аммония природным и химически активированным алюмосиликатным сорбентом $M_{45}K_{20}$: Дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / ВГУ. – Воронеж, 2012. – 150 с.
7. *Бельчинская Л.И., Воищева О.В., Петухова Г.А. и др.* Влияние кислотной обработки на адсорбционные и структурные свойства природного минерального сорбента $M_{45}K_{20}$ // *Известия РАН. Серия химическая*. – 2011. – № 9. – С. 1789–1795.
8. *Стрельникова О.Ю., Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А.* Адсорбция формальдегида из водного раствора на природных и модифицированных минеральных сорбентах // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия – естественные науки*. – 2011. – Т. 16, № 15. – С. 103–108.
9. *Bel'chinskaya L.I., Khokhlov V. Yu., Lu T. Y. et al.* The Influence of Alkaline Treatment on the Chemical Composition and Adsorption – Structural Characteristics of Mineral Nanoporous Sorbent $M_{45}K_{20}$ // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2012. – V. 48. N 3. – P. 322–327.
10. *Арунов Э.А.* Об активных центрах природных минеральных сорбентов // *Химия поверхности природных минеральных сорбентов*. – Ташкент: ФАН, 1984. – С. 3–19.
11. *Мдивнишвили О.М.* Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов – Тбилиси: Мецниереба, 1983. – 266 с.

Поступила 16.05.2013, принята 13.09.2013