



МЕХАНОАКТИВАЦИЯ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ИХ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ

СТРУННИКОВА Н.А., ДЖАМАНБАЕВ М.ДЖ., САГИЕВА С.Т.

Восточно-Казахстанский государственный технический университет им.Д.Серикбаева,

г.Усть-Каменогорск

КГТУ им. И.Раззакова

izvestiya@ktu.aknet.kg

На основании анализа различных методов активации, термической, химической и механической, предложен метод механоактивации природных алюмосиликатов для повышения их сорбционной способности.

В последнее время для очистки воды все большее применение находят природные сорбенты естественного происхождения, такие как бентонитовые глины, цеолиты, шунгизиты и другие глинистые породы, которые обладают достаточно высокой сорбционной емкостью, катионообменными свойствами, сравнительно низкой стоимостью и доступностью, иногда как местного материала.

В качестве естественных сорбентов практически могут служить все мелкодисперсные твердые вещества, имеющие развитую поверхность. Наибольшую удельную поверхность имеют тонкодисперсные ($d_{\text{эkv}} < 100$ мкм) и пористые сорбенты (100-1000 м²/г). Поры сорбентов делятся на: микропоры ($r_{\text{эфф}} < 0,6-0,7$ нм), супермикропоры $0,6-0,7$ нм $< r_{\text{эфф}} < 1,5-1,6$ нм), мезопоры (1,5-1,6 нм $< r_{\text{эфф}} < 100-200$ нм) и макропоры ($r_{\text{эфф}} > 100-200$ нм) [1].

В Казахстане в настоящее время известны такие месторождения бентонитовых глин, как Чардарьинское (Южный Казахстан), впадины Карагие (полуостров Мангышлак), Кушмурунское, Верхне-Убаганское (Кустанайская область), Андреевское (Талды-Курганская область), Таганское (Восточный Казахстан), а также месторождения цеолитов, расположенные в Восточном, Южном и других районах Казахстана [2].

В Восточном Казахстане находится Приманракская группа месторождений природных алюмосиликатов, приуроченных к верхнемеловым и палеогенным отложениям. В южной части Зайсанской котловины выявлены Таганское, Манракское и Динозавровые месторождения бентонитовых глин и Тайжуженское месторождения цеолитов [3]. Состав цеолитов Тайжуженского месторождения и бентонитовых глин Таганского месторождения представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Усредненный химический состав цеолитовых руд Тайжуженского месторождения

Химический состав руд, %											
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	MnO	H ₂ O
65,5	0,2	14,27	0,87	0,53	3,20	0,80	2,04	2,83	0,07	0,04	10,02

Таблица 2

Химический состав бентонитовых глин Таганского месторождения

Горизонт	Средний химический состав, %								
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
9	56.89	0.52	14.79	4.54	3.93	2.92	0.47	0.10	0.21
10	56.69	0.38	14.16	3.78	2.81	2.84	0.70	0.11	0.28
11	31.98	0.10	0.96	1.27	0.22	0.13	0.9	0.10	-
12	52.45	0.20	21.11	1.89	2.31	2.82	0.58	0.12	0.32
13	56.06	0.63	16.11	8.00	1.96	2.63	0.45	0.06	0.17
14	55.48	0.30	19.38	4.40	1.98	2.18	0.51	0.14	0.18
15	59.56	0.78	14.92	4.27	2.12	2.26	0.27	0.17	0.11

Преимуществами природных бентонитовых глин и цеолитов месторождений Восточного Казахстана являются:



- высокие сорбционные свойства, подтвержденными многолетними исследованиями;
- доступность (месторождения расположены вблизи потребителей);
- низкая стоимость (по сравнению с реагентами, используемыми в технологии очистки сточных вод);
- устойчивость к температурам и климатическим условиям при транспортировке, хранении и работе.

Значительно расширяет область применения местных природных сорбентов тот факт, что можно получать различные модификации вышеназванных сорбентов или их композиции, для того, чтобы, целенаправленно изменять их свойства применительно к решению поставленной задачи в очистке сточных вод.

В работах [4, 5, 6] показана возможность использования природных алюмосиликатов Восточно - Казахстанских месторождений для очистки сточных вод и улучшения экологических свойств осадков городских сточных вод. Исследования [4, 6] показывают, что улучшить сорбционные свойства природных алюмосиликатов можно в результате химической активации. Однако, основной недостаток этого способа активации заключается в том, что возникает проблема утилизации или очистки образующихся в этом процессе растворов. Этого недостатка лишены так называемые «физические» методы активации – термический и механический.

Термическая активация природных алюмосиликатов часто не дает возможности достичь желаемого результата, вследствие особенностей поведения составных частей алюмосиликатов в процессе температурной обработки. Этим недостатком не обладает метод механоактивации.

Механоактивация – высокоэнергетический процесс измельчения и наноструктурирования исходных промышленных порошков в планетарных шаровых измельчителях, где обеспечивается ударное нагружение со сдвигом. Механоактивация позволяет уменьшить размеры частиц порошка в среднем от 60 до 0,250 мкм с наличием значительной доли частиц с размерами до 50 нм [7].

Активации кристаллических минералов в процессе механоактивации экспериментально подтвердила, что их сорбционная активность увеличивается не только под влиянием прироста свободной поверхности в результате измельчения, но также и из-за измененного состояния вещества, в зоне остаточного напряжения, происходящего в следствие механического воздействия. Вполне возможно, что это будет способствовать более яркому доминированию именно хемосорбционных процессов.

Повышение химической активности измельченных минеральных веществ проявляется в изменении их сорбционной способности. Принято различать физическую адсорбцию, вызванную силами притяжения, и хемосорбцию. Здесь следует рассмотреть хемосорбцию, как процесс, развивающийся уже после акта измельчения и активации, понимая под этим сорбцию ионов или адсорбцию с диссоциацией сорбата (или адсорбцию с обменом электроном).

Очевидно, – хемосорбция представляется как химическое взаимодействие сорбента и сорбата. Рассмотрим этот процесс на примере сорбции молекул кислорода или оксида азота, которые сорбируясь на поверхности вещества, способны захватывать электроны. Напротив, - водород или оксид углерода - отдавать электроны [8].

Переход электрона от сорбента к газу (или наоборот) происходит в силу сродства реагирующего газа и электрона, определяемого положением электронного обменного уровня, а также потенциалом Ферми. Здесь уместно напомнить об «эффекте туннелирования», суть которого сводится к тому, что в результате механохимического взаимодействия вещества переход электрона совершается без преодоления энергетического барьера, что существенно облегчает эти процессы.

В результате этого становится возможной ситуация, когда даже инертный газ реагирует с активированным сорбентом и при десорбции выделяется в новом виде. Так, например, становятся возможны процессы, когда кварц, активированный тонким измельчением способен адсорбировать метанол, а десорбировать (при нагревании) – водород.

Приведенный обзор изменений свойств и состава веществ показывает многообразие физико-химических процессов, протекающих под влиянием механических сил, например, при измельчении, или имеющих место в тонкодисперсной минеральной среде [8].

Возможность повышения сорбционной способности природных алюмосиликатов в результате механоактивации определяется изменением запаса поверхностной и внутренней энергии сорбента.

В таблице 3 представлены причинно-следственные связи процесса механоактивации, протекающего ступенчато.



Таблица 3

Причинно-следственные связи ступеней механоактивации

Причина	Следствие
Механические воздействия на твердые упругие хрупкие вещества при ударе, трении и периодических нагрузках, не превышающих, однако, предела прочности	Формирование зон остаточных напряжений, аккумулирующих энергию в виде “нарушений в строении, подобного нарушениям, вызываемым тепловыми колебаниями”
Разрядка энергии зон остаточных напряжений	Образование новой поверхности, сопровождающееся: а) излучением энергии в виде звуковых, световых и электромагнитных волн; б) аккумуляцией энергии в поверхностном слое
Одновременно: 1. Увеличение свободной поверхности и аккумуляция энергии в поверхностном слое и в зонах остаточного напряжения. 2. Разрядка энергии зон остаточных напряжений и поверхностной энергии.	Возможные механохимические превращения на физико-химическом уровне еще непосредственно на стадии измельчения: а) переход в новую модификацию б) аморфизация в) гидратация/дегидратация г) синтез, диссоциация д) разложение и деструкция ж) твердофазные реакции з) ионное замещение е) структурные изменения кристаллической решетки
Изменение физического состояния и химических свойств веществ в результате измельчения	Возможные механохимические превращения на физико-химическом уровне уже после измельчения (эффекты последствия): а) изменение теплоты смачивания б) изменение растворимости в) изменение сорбционных характеристик г) изменение энтальпии веществ после активации - изменение энергетического потенциала; - облегчения реакций дегидроксилирования; - изменение кинетического фактора хим. реакций, их направленности и энергетического барьера; - ускорение окислительно-восстановительных реакций; - изменение сорбционной и каталитической способности; - каталитическое воздействие на реакции диспропорционирования

Представив активацию при измельчении в виде такой многоступенчатой лестницы, можно в первом приближении оценить значение тех или иных форм аккумуляции энергии в измельченном минеральном веществе и дать относительную количественную оценку времени хранения “законсервированной” энергии.

Если активация вещества выражена в формировании зон остаточного напряжения, предшествующих разрушению, то аккумулированная энергия сохраняется сравнительно недолго и только в условиях невысоких температур. Повышение температуры более чем на 100°C резко увеличивает скорость релаксации остаточных напряжений и сокращает время существования зон остаточного напряжения [9].

Такие остаточные напряжения, способны проявиться под воздействием внешних факторов – и тогда разрушение идет по местам концентрации этих напряжений. Так капля воды рвет стекло по следу алмаза. Можно предполагать, что аналогичные процессы прослеживаются и при соприкосновении активированных измельчением кристаллических веществ с водой.



Если активация вещества обусловлена тонким измельчением и связана главным образом с увеличением поверхностной энергии, то ни длительная выдержка, ни нагревание (разумеется, до температур, не превышающих точки плавления, спекания или фазового перехода) не снимут активности измельченного материала. Но она проявится в процессах, идущих с сокращением свободной поверхности и стяжением вещества, таких как образование кристаллов радиально-лучистого строения - конкреций, оолитов. (Типичный минерал, кристаллы которого имеют оолитовую структуру – карбонаты кальция – мел, известняк).

Изменение поверхностной энергии может быть измерено непосредственно и инструментально, например, с помощью дериватографа (прибор позволяющий определить соотношение свободной и связанной влаги в минеральных веществах). Так у веществ одного и того же химического состава, но разной кристаллической организации, например, мел и мрамор, прослеживаются четкие различия температуры начала диссоциации.

Если активация вещества измельчением приводит к образованию аморфного вещества, то аккумулированная при этом энергия будет сохраняться до тех пор, пока физико-химические условия не станут благоприятными для образования кристаллической фазы. К примеру, если кварц измельчен до дисперсности $100 \text{ м}^2/\text{г}$ и при этом полностью превращен в аморфный кремнезем, то его потенциальная энергия увеличена на сумму: поверхностная энергия ($18,6 \text{ кал/г}$) + энергия аморфизации (25 кал/г) = $43,6 \text{ кал/г}$ [9].

Именно такая энергия выделится при последующей кристаллизации аморфного вещества в кристаллическое и “поможет” более бурному и полному протеканию этого процесса. (Для наглядности, такого количества энергии достаточно чтобы нагреть данное вещество до температуры $250 - 300^\circ\text{C}$.)

Если при механическом воздействии имел место переход вещества в новую кристаллическую модификацию, например, киноварь в метациннабарит, то аккумулированная при этом энергия, равная разности теплоты образования (в данном случае - $0,62 \text{ ккал}$) этих сульфидов ртути, сохранится как угодно долго, но выделится скачком при нагревании до точки обратного перехода в исходную кристаллическую форму.

Аналогичные процессы скачкообразного выделения энергии возможны и при переходе одного кристаллогидрата в другой, например, при растворении в воде.

Если в процессе измельчения произошла деструкция минерального вещества на простые окислы (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO), то выделение энергии произойдет лишь при образовании новых соединений, например, шпинелей $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{MgAl}_2\text{O}_4$.

Обзор превращений веществ в результате механоактивации, с учетом состава природных алюмосиликатов показывает, что механоактивация бентонитов и цеолитов месторождений Восточного Казахстана обеспечит повышение поверхностной и внутренней энергии, что делает целесообразным проведение исследований для повышения эффективности сорбционной очистки сточных вод от различных загрязнений, в том числе и от ионов металлов механоактивированными сорбентами.

Литература

1. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. - Л.: Химия, 1982. – 264 с.
2. Бакенов М.М. Неметаллические ископаемые Казахстана. - Алма-ата.: КазПТИ, 1990. - 109 с.
3. Отчет по научно-исследовательской работе: Исследование свойств природных цеолитов и бентонитов с целью применения в качестве сорбентов, катализаторов и для изготовления материалов с антикоррозийными свойствами / Кравченко М.М., Сапаргалиев Е.М.- Усть-Каменогорск: АО ИГН «Алтай-Сорбент, 1996. – 123 с.
4. Адрышев А.К., Струнникова Н.А., Идришева Ж.К. Использование монтмориллонита Таганского месторождения для очистки фенолсодержащих сточных вод.//Вестник СГУ им.Шакарима, № 1(45), 2009, с. 113-117.
5. Адрышев А.К., Струнникова Н.А., Петрова О.А., Улучшение экологических свойств осадков городских сточных вод.// Вестник ВКГТУ, № 1, 2006, с. 67-73.
6. Адрышев А.К., Струнникова Н.А., Карибаева М.К., Извлечение ионов металлов из загрязненных подземных вод цеолитами.// Вестник ВКГТУ, № 2, 2008, с. 102-108.
7. Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск, 1980. - 297 с.
8. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1964. – 574 с.
9. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1982. – 400 с.

