

УДК 544.032.2:549.67

DOI: 10.15372/KhUR20160211

Механохимическая модификация реакционной способности природных цеолитов

О. Н. ДАБИЖА¹, Т. В. ДЕРБЕНЕВА¹, А. Н. ХАТЬКОВА¹, Р. А. ФИЛЕНКО², Т. П. ПАТЕЮК¹

¹Забайкальский государственный университет,
ул. Александро-Заводская, 30, Чита 672039 (Россия)

E-mail: dabiga75@yandex.ru

²Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения РАН,
ул. Недорезова, 16а, Чита 672014 (Россия)

Аннотация

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, пикнометрическим, воздухопроницаемости, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового анализа исследованы структурно-химические изменения высококремнистых цеолитсодержащих пород Холинского и Шивьртуйского месторождений (Россия) под воздействием механоактивации в лабораторном виброистрателе. Рассчитаны кинетические параметры процесса дегидратации исходных и механоактивированных природных цеолитов (кажущаяся энергия активации, предэкспоненциальный множитель) и их термодинамические потенциалы (энтальпия образования, энтропия и энергия Гиббса), а также степень разупорядочения. Дана оценка степени карбонизации исследуемых образцов с помощью анализа инфракрасных спектров и термограмм. Показано, что изменение реакционной способности природных цеолитов при механохимической обработке определяется фазовым составом исходных образцов.

Ключевые слова: реакционная способность, природные цеолиты, механоактивация, кинетические параметры, термодинамические потенциалы, степень разупорядочения, гидратация, карбонизация

ВВЕДЕНИЕ

Для целенаправленного использования минеральных сорбентов необходимо обеспечить эффективное регулирование их поверхностных свойств (пористости, удельной поверхности, каталитической активности и др.). В этой связи представляет теоретический и практический интерес возникновение нового стабильного высокорекреационного состояния посредством коренного преобразования структуры природных минералов в аппаратах для механической активации (МА) [1–3]. Благодаря низкой плотности и способности значительно уплотняться при сжатии [4], для этих целей в качестве объектов исследования перспективны цеолиты – неорганические кристаллические наноструктурированные микропористые материалы [5]. Однако в качестве

объектов МА они изучены слабо [5, 6]. Кроме того, в работах преимущественно [3, 6] приводятся данные по удельной поверхности, пористости, оптимальному времени МА и гораздо реже – термодинамические и кинетические параметры этого процесса, а также степень разупорядочения структуры природных цеолитов.

Анализ литературных источников [1, 7] и наши исследования [8, 9] свидетельствуют о целесообразности использования МА для улучшения качества цеолитсодержащего сырья. Однако в первую очередь необходимо исследовать термодинамические и кинетические параметры цеолитных образцов после их МА и дать прогноз изменения их реакционной способности.

Цель настоящей работы – изучение структурно-поверхностных характеристик и реак-

ционной способности высококремнистых природных цеолитов, исходных и модифицированных с помощью механоактивационного измельчения в виброистрателе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы клиноптилолитсодержащие породы Холинского и Шивыртуйского месторождений Забайкальского края, подвергнутые МА в течение 10 мин в лабораторном четырехбарабанном виброистрателе (ВИ) ($\nu = 24$ Гц, $N = 0.75$ кВт, масса мельющих тел $m = 0.87$ кг). Обозначения образцов и их фазовый состав приведены в табл. 1.

Термический анализ природных минералов проводили на синхронном термоанализаторе STA 449F1 Netzsch (ИПРЭК СО РАН, Чита) методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ). Образцы нагревали в платиновых тиглях в динамической атмосфере аргона со скоростью 10 °С/мин в диапазоне рабочих температур 25 – 1000 °С. Масса образцов составляла (20 ± 1) мг.

Порядок реакции дегидратации клиноптилолита:

$$(K_{2.2}Na_{3.4}Ca_{0.4})Al_{6.4}Si_{29.6}O_{72} \cdot 26.8H_2O(тв) \\ \rightarrow (K_{2.2}Na_{3.4}Ca_{0.4})Al_{6.4}Si_{29.6}O_{72}(тв) + 26.8H_2O$$

вычисляли способом Киссинджера. Асимметрию кривой дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) S определяли как отношение отрезков, образованных проекциями восходящей ветви (в/в) и нисходящей ветви (н/в) кривой ДТГ на нулевую линию:

$$S = \frac{\left(\frac{d^2W}{dT^2}\right)_{н/в}}{\left(\frac{d^2W}{dT^2}\right)_{в/в}}$$

Далее порядок реакции дегидратации n вычисляли по формуле

$$n = \sqrt{\frac{S}{0.63}}$$

Кажущаяся энергия активации E_a и предэкспоненциальный множитель A рассчитаны методом двойного логарифмирования (Бройдо) из уравнения

$$\ln \left[\ln \frac{100}{100 - \Delta m} \right] = A - \frac{E_a}{RT}$$

где Δm – потеря массы образцом при температурах $50, 75, 100, 125$ °С, % от массы исходной навески; $R = 8.314$ Дж/(моль · К); T – температура, К.

Относительное изменение величины кажущейся энергии активации δE_a в результате МА оценивали как

$$\delta E_a = \frac{E_a(I) - E_a(III)}{E_a(I)} \cdot 100 \%$$

$$\delta E_a = \frac{E_a(II) - E_a(IV)}{E_a(II)} \cdot 100 \%$$

где E_a – энергия активации процесса дегидратации образца, кДж/моль.

Степень карбонизации определяли из кривых ТГ по величине потери массы в диапазоне температур 400 – 700 °С.

Истинную плотность определяли пикнометрическим методом, в качестве рабочей жидкости использовали керосин ТС-1 ($d_{20}^{\circ C} = 0.78$ г/см³).

Удельную поверхность порошковых образцов измеряли методом воздухопроницаемости с помощью прибора Товарова (Т-3); постоянная прибора K , установленная по эталонному минеральному порошку, равна 29.91 . Коэффициент пористости m рассчитывали по формуле $m = (V\gamma - P)/V\gamma = 1 - P/(V\gamma)$

ТАБЛИЦА 1

Происхождение, состояние и фазовый состав объектов исследования

Образцы	Месторождение	Состояние	Фазовый состав, мас. %			
			Клиноптилолит	Стильбит	Полевой шпат	Кварц
I	Холинское	Исходный	45	29	21	5
III		МА	34	36	23	7
II	Шивыртуйское	Исходный	52	0	34	14
IV		МА	64	0	27	9

где V – объем слоя материала в корпусе гильзы, см³; γ – плотность испытуемого материала, г/см³; P – навеска, г.

Химический анализ выполнен с помощью атомно-абсорбционного спектрометра Perkin Elmer Analyst 400 и атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой Perkin Elmer Optima 2100. Образцы предварительно растворяли в смеси кислот HCl, HNO₃, HClO₄ и HF. Силикатный модуль рассчитывали как отношение молярного содержания оксидов SiO₂ и Al₂O₃.

Усредненные кристаллохимические формулы изученных проб клиноптилолита рассчитывали по данным химического анализа, на основе предположения о постоянстве анионного каркаса O₇₂²⁻. С этой целью массовую долю всех компонентов, входящих в состав клиноптилолита, умножали на содержание этого минерала в породе согласно результатам рентгенофазового анализа и пересчитывали на 100 %.

Рентгенофазовый анализ выполнен методом порошка с использованием дифрактометра ДРОН-3 на CuK_α-излучении ($U = 25$ кВ, $I = 20$ мА, угловой диапазон $2\theta = 3-55^\circ$, скорость сканирования $1^\circ/\text{мин}$, Ni-фильтр). Фазы минералов идентифицировали с помощью международной базы порошковых данных PDF-2 2007 г. Степень разупорядочения (аморфизации) x механоактивированных образцов рассчитывали по формуле

$$x = 1 - k = 1 - \frac{\sum I/I_0}{(\sum I/I_0)_{\text{исх}}}$$

где k – степень кристалличности; $\sum I/I_0$, $(\sum I/I_0)_{\text{исх}}$ – суммы относительных интенсивностей трех базовых дифракционных отражений клиноптилолита в области $2\theta = 23-25^\circ$ для механоактивированного и исходного (эталонного) образцов соответственно [10]. При наличии наложения двух рефлексов, относительную интенсивность клиноптилолитовой фазы рассчитывали с учетом ее количественного содержания в образцах.

ИК-спектры регистрировали посредством инфракрасного Фурье-спектрометра Shimadzu FTIR-8400S в области $4000-400$ см⁻¹ на таблетках с KBr. Степень кристалличности образцов определяли по отношению интенсивностей полос поглощения при 600 и 463 см⁻¹. Степень карбонизации определяли по отношению интенсивностей полосы поглощения ионов CO₃²⁻ в области $1400-1450$ см⁻¹ и полосы поглощения максимальной интенсивности на ИК-спектре при $1040-1050$ см⁻¹, соответствующей асимметричным валентным колебаниям внутри тетраэдров Al, Si–O₄.

Энтальпию образования ΔH_f^0 , энтропию S^0 и энергию Гиббса ΔG_f^0 оценивали по реакции образования минералов из оксидов по уравнению $1.1\text{K}_2\text{O} + 1.7\text{Na}_2\text{O} + 0.4\text{CaO} + 3.2\text{Al}_2\text{O}_3 + 29.6\text{SiO}_2 + 26.8\text{H}_2\text{O} = (\text{K}_{2.2}\text{Na}_{3.4}\text{Ca}_{0.4})\text{Al}_{6.4}\text{Si}_{29.6}\text{O}_{72} \cdot 26.8\text{H}_2\text{O}$ с дальнейшим решением задачи линейного программирования в MS Excel [11].

В качестве калибровочного использовали Na-клиноптилолит с известными термодина-

ТАБЛИЦА 2

Термодинамические потенциалы оксидов для расчета инкрементов атомов

Компоненты минерала	Термодинамические потенциалы		
	$-\Delta H_f^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль · К)	$-\Delta G_f^0$, кДж/моль
K ₂ O	361.50	75.30	322.04
Na ₂ O	414.80	96.00	376.56
CaO	635.10	38.07	604.17
α-Al ₂ O ₃	1675.73	50.92	1582.39
SiO ₂ (кварц)	910.74	46.86	856.67
H ₂ O	292.75	57.00*	236.59
(K _{2.2} Na _{3.4} Ca _{0.4})Al _{6.4} Si _{29.6} O ₇₂ · 26.8H ₂ O	42 556.50	3220.20	39 149.20

* Значение энтропии “цеолитовой” воды [12].

ТАБЛИЦА 3

Инкременты термодинамических потенциалов

Инкременты	Элементы						
	К	Na	Ca	Al	Si	O	H
$-\Delta H_f^0$, кДж/моль	10 348.0	6271.5	1567.9	19 755.3	93 132.3	309 813.8	168 077.1
S^0 , Дж/(моль · К)	0.783	0.475	0.119	1.495	7.047	23.443	12.718
$-\Delta G_f^0$, кДж/моль	6348.1	9810.8	1154.2	18 467.3	85 410.8	285 073.2	154 661.1

мическими потенциалами [12] (табл. 2). Инкременты всех термодинамических потенциалов определяли посредством разложения ΔH_f^0 , S^0 , ΔG_f^0 по вкладам составляющих химических элементов с учетом атомных стехиометрических коэффициентов (табл. 3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые природные цеолиты различаются не только по химическому (табл. 4), но и по фазовому составу (см. табл. 1). В отличие от образца **II**, образец **I** содержит, помимо клиноптилолита каркасного строения, стильбит пластинчатой структуры. С учетом синергетического эффекта это изначально может быть благоприятным фактором для механоактивационного повышения реакционной способности минеральных образцов. Известно, что в результате МА увеличивается дисперсность и дефектность частиц, что выражается в изменении плотности и пористости неорганического вещества. В табл. 4 представлены результаты измерения плотности, пористости, удельной поверхности образцов, а также данные о химическом составе. Обнаружено увеличение коэффициента пористости механоактивированных образцов на 30 (**III**) и

7 % (**IV**) и возрастания их удельной поверхности в 14 (**III**) и в 16 раз (**IV**). Наряду с этим, плотность образцов **III** и **IV**, по сравнению с исходными **I** и **II**, изменяется по-разному (увеличивается на 6 % и уменьшается на 7 % соответственно). Данные неполного химического состава (см. табл. 4) далее использовали для расчета кристаллохимической формулы основного порообразующего минерала – клиноптилолита. Выявлено, что в результате МА повышается силикатный модуль образцов: 9.15 (**I**), 9.26 (**III**), 6.68 (**II**), 7.26 (**IV**).

Расчет кристаллохимических формул показал, что в результате механоактивационных воздействий изменяется соотношение однозарядных катионов K^+ и Na^+ , силикатный модуль и количество молекул воды, приходящееся на одну элементарную ячейку. Данные табл. 5 свидетельствуют о гидратации (**III**) или дегидратации (**IV**) клиноптилолитов. Кроме того, здесь же приведена кристаллохимическая формула клиноптилолита [12] с известными термодинамическими потенциалами, используемыми для дальнейших расчетов.

Согласно химической термодинамике, критерием реакционной способности веществ служит убыль их изобарно-изотермического потенциала ΔG . Автор [11] предложил расчетные схемы оценок стандартной энтальпии об-

ТАБЛИЦА 4

Плотность, коэффициент пористости, удельная поверхность и химический состав исследуемых образцов

Образцы	Физические параметры			Химический состав, мас. %				
	γ , г/см ³	m	$S_{уд}$, см ² /г	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
I	1.95	0.37	1820	62.41	11.58	2.10	6.73	5.30
III	2.06	0.48	25 410	61.37	11.25	2.11	7.67	4.62
II	2.14	0.44	1450	53.27	13.53	2.44	6.63	5.22
IV	1.99	0.47	23 010	58.21	13.60	2.50	5.58	4.32

ТАБЛИЦА 5

Кристаллохимические формулы и термодинамические потенциалы клиноптилолитов (КЛ)

Образцы	Формула	$-\Delta H_f^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль · К)	$-\Delta G_f^0$, кДж/моль
КЛ [12]	$(K_{2.2}Na_{3.4}Ca_{0.4})Al_{6.4}Si_{29.6}O_{72} \cdot 26.8H_2O$	42556.5	3220.2	39149.2
I	$(K_{3.9}Na_{4.6}Ca_{1.0})Al_{6.3}Si_{28.6}O_{72} \cdot 17.6H_2O$	36563.1	2766.7	33643.7
III	$(K_{4.4}Na_{4.2}Ca_{1.1})Al_{6.2}Si_{28.6}O_{72} \cdot 20.9H_2O$	38671.1	2926.2	35579.7
II	$(K_{2.6}Na_{3.0}Ca_{1.3})Al_{8.2}Si_{27.8}O_{72} \cdot 32.0H_2O$	45793.2	3465.1	42134.6
IV	$(K_{2.5}Na_{2.8}Ca_{1.3})Al_{7.7}Si_{28.3}O_{72} \cdot 27.2H_2O$	42719.1	3232.5	39305.4

разования для цеолитов. В настоящей работе для исходных и механоактивированных образцов помимо энтальпий образования ΔH_f^0 определены значения стандартных энтропий S^0 и энергий Гиббса ΔG_f^0 (табл. 3). В табл. 4 приведены расчетные значения термодинамических потенциалов и кристаллохимические формулы клиноптилолитов. Изменение энтропии и энергии Гиббса, обусловленные процессом МА образцов, можно оценить следующим образом:

$$\Delta S_{MA}^{0 \text{ III-I}} = S^0(\text{III}) - S^0(\text{I}) = 2926.2 - 2766.7 \\ = 159.5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$\Delta S_{MA}^{0 \text{ VI-II}} = S^0(\text{IV}) - S^0(\text{II}) = 3232.5 - 3465.1 \\ = -232.6 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$\Delta G_{fMA}^{0 \text{ III-I}} = \Delta G_f^0(\text{III}) - \Delta G_f^0(\text{I}) = -35579.7 \\ - (-33643.7) = -1936.0 \text{ кДж}/\text{моль};$$

$$\Delta G_{fMA}^{0 \text{ VI-II}} = \Delta G_f^0(\text{IV}) - \Delta G_f^0(\text{II}) = -39305.4 \\ - (-42134.6) = 2829.2 \text{ кДж}/\text{моль}.$$

Видно, что для образца **III** энергия Гиббса уменьшается, а энтропия (мера беспорядка термодинамической системы) возрастает по сравнению с образцом **I**. Для образца **IV** наблюдается обратная картина: энергия Гиббса растет, а энтропия снижается относительно образца **II**. В последнем случае происходит уменьшение реакционной способности и упорядочение вместо ожидаемого увеличения беспорядка. Следовательно, реакционная способность природных клиноптилолитов Холинского и Шивыртуйского месторождений изменяется неодинаково при МА в ВИ. Это согласуется с данными [13] о существовании дефектов в кристаллической структуре, снижающих реакционную способность вещества. Согласно проведенным вычислениям, образец **III** характеризуется повышенной реакционной

способностью по сравнению с исходным клиноптилолитом и в этом имеет преимущество над аналогом **IV**.

При сопоставлении дифрактограмм исходных образцов (**I**, **II**) с таковыми для механоактивированных (**III**, **IV**) установлено появление рентгеноаморфного гало в области $2\theta = 15-35^\circ$ и изменение интенсивностей линий (рис. 1). Наблюдаемые изменения на дифрактограммах активированных образцов свидетельствуют о разупорядочении кристаллической структуры клиноптилолита и повышении степени аморфизации. Анализ данных рентгенограмм и проведенные расчеты показали, что степень разупорядочения кристаллической структуры для образца **III** составляет 29 % по сравнению с исходным образцом **I** и процесс сопровождается уменьшением межплоскостного расстояния в кристаллической фазе. Напротив, для образца **IV** по сравнению с исходным образцом **II** имеет место обратный эффект, т. е. увеличение порядка на 34 % без изменений межплоскостных расстояний в кристаллической фазе (табл. 6).

Результаты ИКС активированных образцов свидетельствуют о глубоких структурных изменениях в процессе МА. Появляется новая полоса поглощения $\nu_3(\text{CO}_3^{2-}) = 1435 \text{ см}^{-1}$, обусловленная внедрением ионов CO_3^{2-} в места структурных нарушений активированных образцов **III**, **IV**. Это подтверждается максимумами в ИК-спектрах при $2385-2340 \text{ см}^{-1}$ (адсорбированный CO_2) и $1440-1300 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_s \text{O}-\text{C}-\text{O}$) и согласуется с данными других исследователей [13]. Степень твердофазной карбонизации образцов следующая: 0 (**I**), $2.7/8.0 = 0.34$ (**III**); $1.6/8.0 = 0.20$ (**II**); $2.0/8.3 = 0.24$ (**IV**). Количество CO_2 , оставшееся на поверхности природных цеолитов в результате

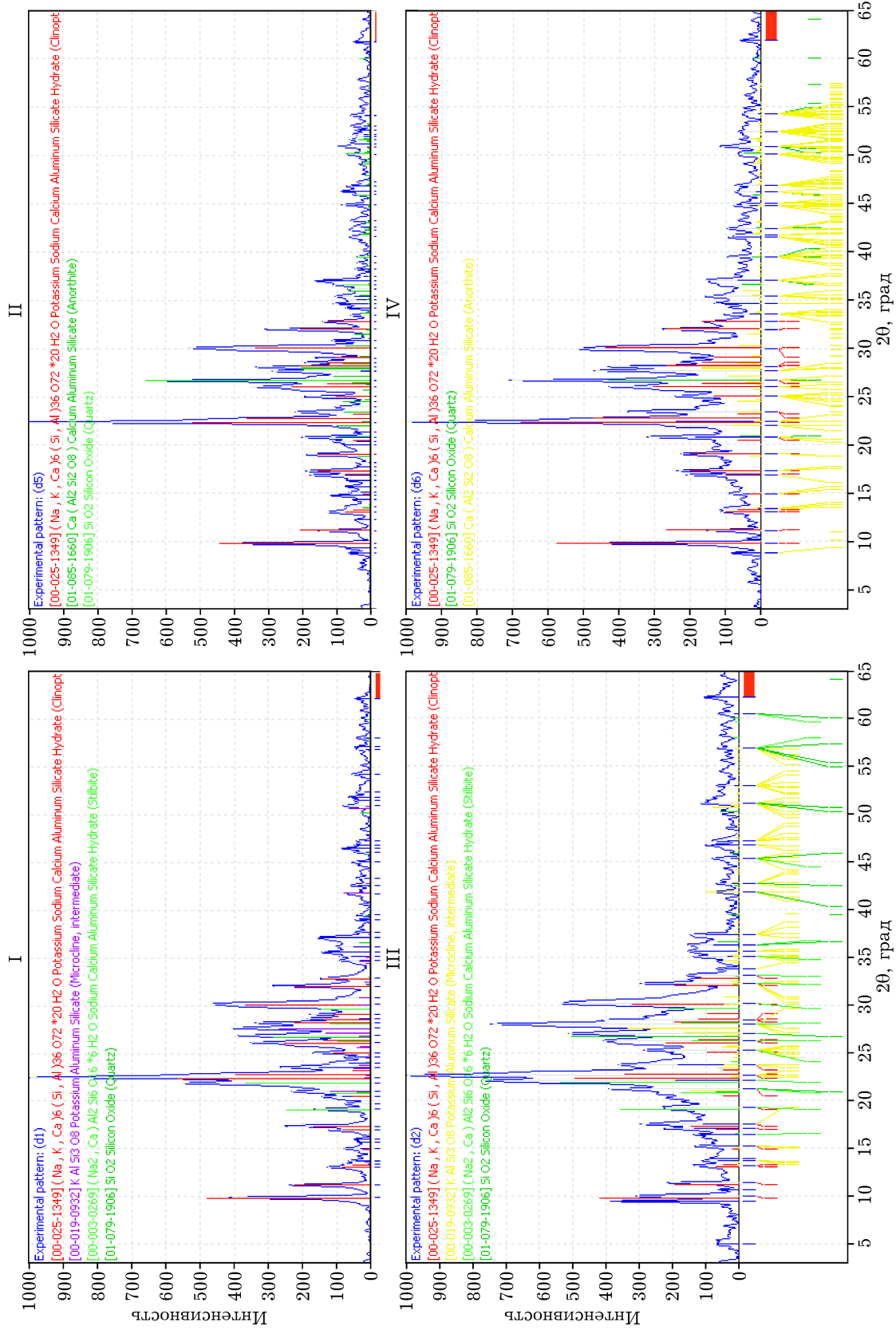


Рис. 1. Дифракционные профили клиноптилолитсодержащих образцов: **I** (I), **II** (II), **III** (III), **IV** (IV).

ТАБЛИЦА 6

Оценка степени разупорядочения x образцов (данные РФА)

Параметры сравнения/ образцы	I	III	II	IV
$d, \text{Å}$	3.9523	3.9257	3.9699	3.9697
	3.7737	3.7419	3.7946	3.7905
	3.5474	3.5237	3.5579	3.5553
I/I_0	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00
	266.89	362.29	221.92	375.69
	167.16	285.12	191.06	244.15
$\Sigma I/I_0$	1293.42	913.25	936.08	1251.70
x	0	0.29	0	-0.34

механосорбции, можно оценить как разность степени карбонизации механоактивированных и исходных образцов, мас. %: 34 (III) и 4 (IV).

В ИК-спектре образца III наблюдается полоса поглощения при 3695 см^{-1} , которая принадлежит группировкам Si-OH, локализующимся на структурных дефектах. Кроме того, полоса поглощения каркаса сдвигается в сторону высоких частот: 594 см^{-1} для исходного образца (I), 600 см^{-1} – механоактивированный образец (III). Эти изменения в структуре исследуемых природных цеолитов обусловлены перераспределением локализаций обменных катионов – их миграцией из больших полостей в маленькие. Следует отметить, что механически стимулированное поглощение CO_2 сопровождается формированием аморфной карбонатно-силикатной фазы и не приводит к образованию индивидуальных карбонатов, что подтверждается данными РФА.

В табл. 7 представлены данные по термическому поведению образцов в интервале температур $30\text{--}998 \text{ }^\circ\text{C}$, полученные методами

ДСК-ТГ. Зарегистрированные массовые потери при термоллизе обусловлены выделением физически связанной и структурно связанной воды, декарбонизацией CO_2 , связанного в структуре разупорядоченного алюмосиликатного каркаса и карбонатов. Анализ кривых ТГ и ДТГ в температурном интервале $400\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ свидетельствует о том, что потери массы образцов III и IV возрастают на 0.11 и 0.22 % соответственно. Это подтверждает предположение, что в процессе МА ионы CO_3^{2-} сорбируются на поверхности механоактивированных образцов.

Согласно кривым ТГ, потери массы в интервале температур $400\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ следующие, мас. %: 1.02 (I), 1.40 (III), 1.64 (II), 1.71 (IV). Следовательно, механосорбция CO_2 для образцов III и IV составляет 38 и 5 мас. % соответственно, что хорошо согласуется с аналогичными расчетами по данным ИКС.

Полное удаление диоксида углерода регистрируется при 742 (образец III) и $643 \text{ }^\circ\text{C}$ (IV) (см. табл. 7). Согласно данным [14], чем больше степень механосорбции, тем выше температура полного удаления CO_2 из механоактивированного образца. Следует также отметить, что отличия термического разложения образцов обусловлены миграцией катионов в межтетраэдрические пустоты каркаса, а это приводит к частичной аморфизации структуры минерала и к изменению количества OH-групп на поверхности сорбентов. Катионы в порах цеолитного каркаса окружены молекулами воды. В этой связи количественная оценка кинетических параметров процесса дегидратации (кажущейся энергии активации и предэкспоненциального множителя) в области температур $50\text{--}125 \text{ }^\circ\text{C}$ позволяет судить о степени преобразования структуры цеолита.

ТАБЛИЦА 7

Результаты анализа термограмм и расчетов по кривым ТГ и ДТГ

Образцы	ДСК		ДТГ		ТГ					
	$t_{\text{эндо-}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$t_{\text{мин}}, \text{ }^\circ\text{C}$	S	n	$\Delta m_{T^*}, \%$			$\Delta m_{998}, \%$	$A, \text{ мин}^{-1}$	$E_a, \text{ кДж/моль}$
I	126	115	0.67	1.03	0.36, 1.00, 1.91, 2.94	9.39	8.86	32.29	–	
III	125, 742 _{ст}	122	0.71	1.06	0.43, 1.09, 2.01, 3.09	10.59	8.13	30.22	6.4	
II	124	116	0.69	1.05	0.56, 1.15, 2.00, 2.97	11.24	6.61	25.66	–	
IV	128, 643 _{ст}	134	0.73	1.10	0.28, 0.85, 1.66, 2.65	11.69	8.89	33.61	-31.0	

* $T = 323.15, 348.15, 373.15, 398.15 \text{ K}$.

Установлено, что процесс дегидратации природных цеолитов описывается кинетическим законом, близким к первому порядку (см. табл. 7). Анализ полученных результатов показал, что энергия активации и предэкспоненциальный множитель процесса дегидратации образца **III** уменьшаются на 6.4 и 8.2 % соответственно, а для образца **IV** они возрастают на 31.0 и 34.5 % соответственно по сравнению с исходными **I** и **II**. Эти изменения свидетельствуют об увеличении степени дефектности кристаллической структуры образца **III**, что облегчает протекание в нем диффузионных процессов. Смещение ДТГ-экстремума в область более высоких температур указывает на более высокую энергоемкость процесса дегидратации воды с поверхности клиноптилолита. В целом, характер изменения кинетических параметров согласуется с результатами представленных в настоящей работе термодинамических расчетов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием комплекса современных физико-химических методов: дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, пикнометрическим, воздухопроницаемости, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового анализа, – исследованы структурно-химические преобразования цеолитсодержащих пород Холинского и Шивиртуйского месторождений Забайкальского края под воздействием механоактивационного измельчения в лабораторном виброистирателе.

Обнаружено, что реакционная способность клиноптилолитсодержащих образцов определяется, прежде всего, их фазовым составом. Так, наличие в образце, помимо клиноптилолита, стильбита способствует более эффективно повышению реакционной способности путем механоактивации. Установлено, что механоактивация природных цеолитов в виброистирателе сопровождается водно-катионным перераспределением, перестройкой порового пространства цеолитового каркаса и увеличением удельной поверхности образцов. С помощью инфракрасной спектроскопии и

дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии установлено, что изменения структуры механоактивированных природных цеолитов связаны с внедрением карбонатных и гидроксильных групп для компенсации ее дефектности.

Для количественной оценки и сравнительного анализа реакционной способности исходных и механоактивированных образцов рассчитаны термодинамические потенциалы: энтальпия образования, энтропия, изобарно-изотермические потенциалы и кинетические параметры процесса дегидратации в области от 50 до 125 °С: кажущаяся энергия активации и предэкспоненциальный множитель. Результаты вычислений термодинамических и кинетических параметров согласуются друг с другом. По данным рентгенофазового анализа рассчитана степень разупорядочения. Несмотря на увеличение в 14–16 раз удельной поверхности природных цеолитов, реакционная способность клиноптилолитов изменяется по-разному: увеличивается для образца Холинского месторождения и уменьшается для образца Шивиртуйского месторождения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Юсупов Т. С. // Техника. 1993. С. 83–95.
- 2 Аввакумов Е. Г., Гусев А. А. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья. Новосибирск: Гео, 2009. 155 с.
- 3 Гревцев В. А., Лыгина Т. З. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2010. № 8. С. 236–249.
- 4 Овсяк Н. Н., Горяйнов С. В. // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83. Вып. 3. С. 138–142.
- 5 Никашина В. А., Стрелецкий А. Н., Колбанев И. В., Мешкова И. Н., Грирнев В. Г., Серова И. Б., Юсупов Т. С., Шумская Л. Г. // Неорг. материалы. 2011. Т. 47, № 12. С. 1470–1475.
- 6 Юсупов Т. С., Шумская Л. Г. // Химия уст. разв. 2007. Т. 15, № 2. С. 229–234.
- 7 Болдырев В. В., Аввакумов Е. Г., Болдырева Е. В., Бунянов Р. А., Волков В. В., Герасимов К. Б., Гусев А. А., Девяткина Е. Т., Жижжаев А. М., Ильинчик Е. А., Игин В. И., Исупова Л. А., Каракчиев Л. Г., Кириллова Е. А., Констанчук И. Г., Косова Н. В., Кузнецов П. Н., Кузнецова Л. И., Лапшин О. В., Максимов Ю. М., Магаева А. А., Медведева А. С., Молчанов В. В., Мызь С. А., Мязишев К. Г., Найден Е. П., Никитина И. А., Охлопкова А. А., Панкрушина Н. А., Петрова П. Н., Попов С. Н., Слепцова С. А., Смоляков В. К., Терехова О. Г., Шахтшнейдер Т. П., Шумская Л. Г., Чайкина М. В., Черняк Е. И., Цибуля С. В., Юсупов Т. С. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / Отв. ред. Е. Г. – Аввакумов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 343 с.

- 8 Dabizha O., Derbeneva T., Laperdina T. // High-Tech in Chemical Engineering-2014: Abstracts of XV Int. Sci. Conf. Moscow: Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies (МТНТ Publisher), 2014. P.192.
- 9 Дабижа О. Н., Дербенева Т. В., Патеюк Т. П. // Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов: сб. статей XIV международ. науч.-практ. конф. Чита: ЗабГУ, 2014. Ч. II. С. 24–28.
- 10 Астапова Е. С., Павлов С. С. // Вестн. ТОГУ. 2011. № 4 (23). С. 31–38.
- 11 Yeriomin O. V. // Int. J. Geosci. 2011. No. 2. P. 227–230.
- 12 Chipera S. J., Bish D. L. // Clay and Clay Minerals. 1997. Vol. 45, No. 2. P. 226–239.
- 13 Болдырев В. В. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1963. 246 с.
- 14 Калинин А. М. Механосорбция диоксида углерода силикатами и сложными оксидами: дис. ... д-ра хим. наук. Апатиты, 2009. 363 с.

