

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723.21

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КАОЛИНИТА И МОНТМОРИЛЛОНИТА, АКТИВИРОВАННЫХ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ

© 2023 г. А. В. Бондаренко^а, В. В. Бондаренко^{а, *}, Г. А. Петухова^{б, **},
Л. А. Дубинина^б, М. Л. Руэлло^с

^аЛипецкий государственный технический университет,
ул. Московская, 30, Липецк, 398600 Россия

^бФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, стр. 4, Москва, 119991 Россия

^сПолитехнический институт Марке (Università Politecnica delle Marche),
ул. Бречче Бьянке, 12, Анкона, 60131 Италия

*e-mail: antonina.bondarenko@gmail.com

**e-mail: petukhova@phyc.che.ac.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 17.06.2023 г.

Принята к публикации 22.06.2023 г.

В статье представлены результаты исследования влияния термокислотной обработки каолинита на повышения его адсорбционной активности. Ранее опубликованы результаты исследования условий синтеза и свойств материала TiO_2 /каолинит — наполнителя строительных материалов с функцией пассивной деградации бытовых органических загрязнителей, где показано существенное увеличение адсорбционно-структурных характеристик композита в процессе синтеза по сравнению с каолинитом и диоксидом титана как отдельными материалами. Настоящая статья посвящена исследованию изменения сорбционной активности потенциальных носителей диоксида титана — каолинита и монтмориллонита в результате термокислотной обработки, моделирующей синтез композита. Получено существенное увеличение адсорбционной активности каолинита и показана неэффективность данного способа обработки для монтмориллонита.

DOI: 10.31857/S0044185623700596, EDN: PRJFFE

ВВЕДЕНИЕ

Применение сорбционно-активных материалов в настоящее время выходит за рамки традиционных технологий и все более обеспечивает повышение качества жизни человека. В 2019 году авторами опубликованы результаты исследований [1], выполненные в рамках стратегии качества воздуха AIR INDOOR QUALITY (AIQ) [2]. Одним из направлений AIQ является пассивная деградация загрязнителей внутри помещений, которая подразумевает использование в строительных материалах функциональных добавок, способных физически и/или химически связывать загрязнители, а в идеальном случае — обеспечивать их разложение до безопасных соединений [3]. В [1] приведены результаты комплексных исследований композитного материала TiO_2 /каолинит, где показано, что в результате нанесения диоксида титана на поверхность частицы каолинитакратно возрастает удельная поверхность композита. Очевидно, что такое изменение свойств обеспечивается носителем катализатора, поэтому

целесообразно изучить активацию алюмосиликатных глинистых материалов в процессе обработки — каолинита и монтмориллонита, которые могут быть использованы в качестве носителей активного слоя диоксида титана или адсорбционно-активных материалов, а также обосновать преимущества каждого из них.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Использование некоторых глинистых минералов в качестве подложки для диоксида титана в получении композитных фотокатализаторов апробировано неоднократно. В [4] исследовалась эффективность фотокаталитического разложения формальдегида на композитном материале гекторит- TiO_2 . В другом случае композитные фотокатализаторы были приготовлены способом соединения микроволокнистого минерала — палигорскитовой глины и нанокристаллического TiO_2 на стеклянных подложках золь-гелевым методом при 500°C [5]. Исследована сравнительная эффективность использования трех видов сор-

бентов: МСМ-41, монтмориллонита и β -цеолита в качестве подложки для TiO_2 для процесса фотодegradации красителя оранжевый II [6].

В [1] в качестве подложки использовался каолинит, однако выбор в его пользу сделан на основании сравнительных исследований глинистых минералов различного вида, поэтому ниже будут рассмотрены результаты исследований изменения адсорбционной активности в процессе обработки для двух потенциальных носителей — каолинита и монтмориллонита. Общеизвестно, что каолинит не обладает развитой поверхностью, но предложенный метод обработки, который включает комбинированную обработку материала концентрированной минеральной кислотой и высокотемпературную кальцинацию, предполагает глубокое воздействие на исходную матрицу. Подобный метод воздействия на каолиновые глины для активации адсорбционных свойств был предложен еще в 70–80-х годах прошлого столетия [7]. Так как каолинит является одним из наиболее распространенных глинистых материалов и неотъемлемой частью многих глин, включая каолин [8], то при приблизительно равных результатах каолинит имеет преимущества из-за своей распространённости, более низкой стоимости и широком использовании в производстве строительных материалов [9, 10].

В настоящее время опубликовано и продолжают публиковаться большое количество работ, посвященных исследованию адсорбционных свойств глинистых минералов в нативной и модифицированных формах, особенно возрос интерес с появлением новых методов исследования супрамолекулярной структуры материалов. Из доступных и наиболее интересных монографий — обзоров современного состояния науки о глинах и глинистых минералах, вышедших в этот период, следует отметить [11], где коллектив авторов представил наиболее полные обзоры по разнообразным аспектам, составляющим науки о глинистых минералах и глинах: фундаментальные структуры (включая текстуры) и свойства глины и глинистых минералов, их изучение с помощью современных инструментальных методов, методы влияния на адсорбционные свойства и применение в экологии, медицине, промышленности. Второе дополненное издание этой монографии вышло в 2013 г. [12]. Также заслуживает внимание публикация этого автора [13], где объекты изучения существенно отличаются от каолинита, но представленные методы изучения и моделирования внутренней структуры минералов представляются интересными с методологической точки зрения. Однако, следует отметить в представленных источниках различные физико-химические способы активации рассматриваются в прикладном аспекте для решения какой-либо задачи, указывается изменение удельной поверхности, но не

проводится глубокий анализ изменений в слоистой структуре. Такой подход вносит стохастичность в процессы разработки сорбентов на основе глинистых материалов, не отвечает на основной вопрос — как прогнозировать свойства на этапе теоретической проработки методов.

F. Bergaya, G. Lagaly [11, 12] дают такое определение глин: “термин “глинистый минерал” трудно определить, в первом приближении термин обозначает класс гидратированных филлосиликатов, составляющих мелкозернистую фракцию горных пород, отложений и почв”. Общими для всех глин являются свойства:

1. структура слоя с одним измерением в нанометровом диапазоне; толщина слоя 1 : 1 (ТО) составляет около 0.7 нм, а толщина слоя 2 : 1 (ТОТ) составляет около 1 нм;
2. анизотропия слоев или частиц;
3. существование нескольких типов поверхностей: внешних базальных (плоских) и краевых поверхностей, а также внутренних (межслойных);
4. легкость, с которой можно изменять внешнюю, а часто и внутреннюю поверхность (путем адсорбции, ионного обмена или прививки);
5. пластичность;
6. отверждение при сушке или обжиге; это относится к большинству (но не ко всем) глинистым минералам.

Структура монтмориллонита и каолинита на основании обзоров характеризуется в [11, 12] таким образом: каолинит относится к минералам серпентин-каолиновой группы (структура 1 : 1), идеализированная формула $(\text{Si}_2)\text{IV}(\text{Al}_2)\text{VI O}_5 (\text{OH})_4$; заряд слоя — 0. Монтмориллонит относится к группе смекита (структура 2 : 1); идеализированная формула $(\text{Si}_4)\text{IV}(\text{Al}_2 - y\text{Mg}_y)\text{VI O}_{10} (\text{OH})_2, y\text{M} + n\text{H}_2\text{O}$; заряд слоя — 0.2–0.6.

Структуры 1 : 1 и 2 : 1 характеризуются чередованием слоев тетраэдров SiO_2 и октаэдров Al_2O_3 [14, 15]. Такое строение является причиной различия многих свойств каолинита и монтмориллонита: адсорбционной активности, строения поверхности, типов дефектных участков, уровня заряда и типа обменных катионов [16], способности монтмориллонита набухать в воде.

Обработка глин минеральными кислотами также является самым распространённым способом повышения сорбционной активности глин, начиная с середины 20 века и по настоящее время [17, 18].

Обработку кислотами с высокой концентрацией часто называют кислотным растворением (“acid dissolution”) или кислотной активацией глин. В зависимости от схемы кислотной активации полученный твердый продукт может содержать исходные малоизмененные слои, аморфный трехмерный поперечно-сшитый кремний, а в

раствор кислоты переходят ионы в соответствии с составом глинистого материала, его типом и концентрацией кислоты. В [18] приведен обзор публикаций по влиянию режима обработки на свойства полученных материалов, на растворение части минерала в зависимости от исходной структуры, на площадь и состав удельной поверхности. Следует отметить, что, согласно данным некоторых авторов, простая кислотная обработка позволяет получить из каолинита материал с удельной поверхностью до $400 \text{ м}^2/\text{г}$, что не согласуется с опытом аналогичных исследований авторов настоящей статьи.

Результаты изучения влияния термообработки на свойства глин подробно изложены в обзоре публикаций [19], где сделан подробный анализ влияния температурной обработки в интервале от 60°C до температуры свыше 1000°C (и даже 1500°C) на изменение фазового состава минералов, пористости, удельной поверхности.

Таким образом, представленная информация подтверждает предположение, что при нанесении диоксида титана по методу, аналогичному сульфатному, [1] будет происходить формирование пористой структуры композитного материала за счет термокислотной обработки глинистого материала, использованного в качестве носителя.

В заключение следует подчеркнуть, что существуют исследования, показывающие UV-чувствительность глин. J. Li et al. [20] показали, монтмориллонит KSF индуцировал фотодegradацию хлороформа под лампой черного света ($\lambda = 365 \text{ нм}$), создавая гидроксильный радикал ($\cdot\text{OH}$), который окислял хлороформ в гетерогенных системах глина — вода.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы и методы исследования

В исследовании использовали следующие препараты: монтмориллонит K-10 компании Fluka AG и каолинит компании Industria Chemica Carlo Laviosa. Из препаративных материалов седиментаций в дистиллированной воде выделена фракция менее 5 мкм , затем из влажного материала влага выпаривалась, сухой материал измельчался на мельнице и просеивался через сито менее 0.02 . Затем порошок высушивался при 150°C в сушильном шкафу. Для апробации метода использовали каолинистую глину Шулеповского месторождения Рязанской области РФ, которую также выделили седиментацией из породы, минералогический состав материала: каолинит $77\text{--}81\%$, гидрослюда $5\text{--}10\%$, монтмориллонит $0\text{--}7\%$.

Способ термохимической химической обработки для каждого материала описан в разделе 2.3.

Схема исследований в аналитических методах совпадает с подробно описанной в [1].

При исследовании контролировали химический состав материалов монтмориллонита и каолинита в нативной и активированной формах и морфологию поверхности — SEM-EDXA методом с использованием оборудования FESEM ZEISS SUPRA 40; содержание адсорбата — метилэтилкетона (МЭК) в воздухе реактора — газовой хроматографией на приборе GC8000 Top “CT instruments” с использованием колонки ULTRA 1 (Methyl Silicone Gum, $25 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм} \times 0.52 \text{ мкм}$, USA).

Для расчета средних размеров частиц порошка материала использовалась оптическая микроскопия на цифровом металлографическом инвертированном микроскопе Альтами MET 1С с увеличением 300, расчет средних размеров проводился по 5 полям, на каждом из которых наносились 5—7 секущих. Общий расчет включал 60—100 значений.

Дифференциально-термический анализ выполнен на приборе Термоскан.

Исследование адсорбционной активности и структурных характеристик образцов проводили по адсорбции водяного пара в эксикаторе. Метод определения адсорбционной емкости в эксикаторе при относительном давлении водяного пара P/P_s от 0 до 1 был предложен Е.Л. Раче [21], который показал возможность получить экспериментально изотерму водяного пара с достаточной точностью, обеспечивая давление водяного пара в эксикаторе с использованием раствора серной кислоты разной концентрации [22, 23].

Предварительно подготовленный образец (высушенный при температуре 150°C до постоянной массы) помещается в эксикатор, где также помещается чаша с концентрированной серной кислотой, экспозиция составляет 24 ч. Затем образец взвешивается, а в эксикаторе устанавливается чаша с кислотой более низкой концентрации. Процесс смены растворов продолжается до чистой воды (равновесная статическая активность (емкость) при $P/P_s = 1$), а затем процесс продолжается в сторону увеличения концентрации серной кислоты. Таким образом, получают линию адсорбционные и десорбционные ветви изотермы.

Адсорбционная емкость при каждом относительном давлении рассчитывалась по уравнению:

$$a = \frac{m_i - m_1}{m_2 - m_1}, \quad (1)$$

где a — адсорбционная емкость, г/г, m_i — масса бюкса с материалом после экспозиции над раствором серной кислоты, m_2 — масса бюкса с подготовленным материалом, г, m_1 — масса пустого бюкса.

После того, как была показана эффективность термохимической обработки каолинита, проведена дополнительная апробация метода на каолините Шулеповского месторождения Рязанской

Таблица 1. Содержание химических элементов в составе каолинита и монтмориллонита

Материал	Элемент, мас. %								
	Al	Si	Fe	O	Ti	Mg	K	Ca	Na
Каолинит	22.0	20.70	1.7	54.4	0.97	—	—	—	—
Монтмориллонит	8.50	30.36	3.13	54.33	—	1.68	0.63	0.56	0.82

области. Предварительно выделенный из глинистой породы каолинит обрабатывали по описанной в разделе 2.3 схеме, но использовали два реакционных раствора серной кислоты концентрацией 10 и 60 мас. %. Для разложения сульфата алюминия температуру термообработки подняли до 750°C.

Изотермы адсорбции/десорбции паров бензола определялись при температуре 25°C весовым методом на высоковакуумной сорбционной установке с пружинными кварцевыми микровесами с чувствительностью около 20 мкг при нагрузке до 0.2 г. Перед измерениями образцы предварительно вакуумировали до постоянного веса при остаточном давлении 10^{-5} Па и температуре 180°C. Для оценки параметров микропористой структуры применялся современный математический аппарат Теории объемного заполнения микропор, уравнение Дубинина–Радускевича [24]:

$$a = \frac{W_0}{v} \exp\left(-\frac{A}{E_0\beta}\right)^2, \quad (2)$$

где a — адсорбционная емкость по бензолу, моль/г; W_0 — объем адсорбционного пространства в микропорах, см³/г, — мольный объем адсорбата, см³/моль; A — дифференциальная мольная работа адсорбции, Дж/моль ($A = RT \ln P_s/P$), E_0 — характеристическая энергия адсорбции паров бензола (Дж/моль) для степени заполнения объема пор $a/a_0 = 0.43$, и β — коэффициент подобия, выражающий отношение характеристических энергий адсорбции стандартного и рассматриваемого паров. Для бензола $\beta = 1$.

Уравнение (2) применимо для описания изотерм адсорбции в интервале малых и средних давлений (P/P_s от 1×10^{-4} до 0.2) на адсорбентах с однородной микропористой структурой позволяет определить W_0 и E_0 .

2.2. Характеристика каолинита и монтмориллонита в нативном состоянии

Глинистые минералы широко используются в производстве строительных, огнеупорных и других материалов, месторождения каолиновых глиин обнаружены и разведаны на большей части РФ. Монтмориллонит менее распространен, в меньшей степени используется в производстве, но, как показано выше, благодаря структуре 2 : 1,

обладает более высокой адсорбционной и ионообменной емкостью.

Состав порошков каолинита и монтмориллонита, выделенных из препаратов и подготовленных (раздел 2.1), приведен в табл. 1.

Мольное соотношение Al_2O_3/SiO_2 для каолинита составило 0.95; для монтмориллонита — 0.25. В образце каолинита присутствие титана подтверждено методом MFS. Как и следует из свойств каолинита, он не содержит такой обменный комплекс щелочных, щелочноземельных металлов и железа, как монтмориллонит, так как для него заряд слоя равен 0.

Средний размер частиц материала, который определяли по результатам оптической микроскопии при 300-кратном увеличении, для каолинита составил 4.40 ± 0.33 мкм, для монтмориллонита 4.87 ± 0.33 мкм, то есть размер частиц практически одинаковый.

С использованием сканирующей электронной микроскопии получены снимки поверхности материалов до термохимической обработки, которые представлены на рис. 1. Обращает внимание, что каолинит имеет более выраженную чешуйчатость, тогда как монтмориллонит состоит из более объемных агрегатов.

Перед термокислотной обработкой материалов для подтверждения температурного интервала выполнен дифференциально-термический анализ (рис. 2).

Согласно информации о термоэффектах каолинита [25] ДТА-кривая показывает слабый низкотемпературный эндотермический эффект для каолинита в интервале температур 120–160°C, который обусловлен удалением адсорбированной воды. Поскольку каолинит часто не способен к межпакетной сорбции воды, эндотермический эффект имеет незначительную интенсивность и соответствует небольшому уменьшению массы, измеренному в десятках процентов от веса образца. В интервале температур 550–650°C распад кристаллической решетки сопровождается потерей гидроксильных групп без разрушения молекулы (дигидроксирование). ДТА-кривая монтмориллонита демонстрирует интенсивный эндотермический эффект в диапазоне температур 120–250°C за счет удаления воды, адсорбированной на поверхности частиц и межпакетных промежутков. Форма, размер и температура первого

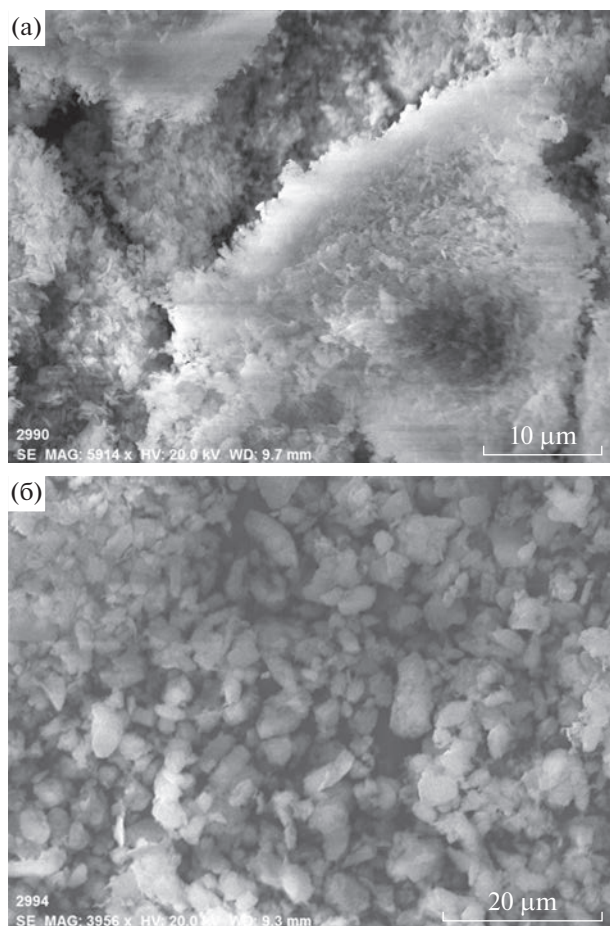


Рис. 1. Изображение поверхности каолинита (а) и монтмориллонита (б), выполненные SEM.

эндотермического пика, а также потеря массы, связанные с этой эндотермической реакцией, зависят от природы насыщающего катиона и влажности, при которой образец хранится до термического анализа [25]. Образцы монтмориллонита, насыщенные Na^+ , K^+ или Cs^+ , характеризуются низкотемпературным эффектом эндотермической унимодальной формы, максимум которого наблюдается при 180–190°C. Образцы с Li^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} или Mg^{2+} приводят к бимодальному эндоэффекту: первый пик соответствует температуре 160–180°C, а второй – 210–220°C. Термограммы образцов, которые насыщены двухвалентными катионами, имеет более интенсивный первый пик из двух низкотемпературных пиков. Второй эффект обусловлен потерей ОН-групп в кристаллической решетке и приводит к ее полному разрушению соответственно. Присутствие большого количества железа в кристаллической решетке монтмориллонита значительно снижает температуру реакции дигидроксирования. Присутствие магния в октаэдрических положениях повышает температуру и интенсивность эн-

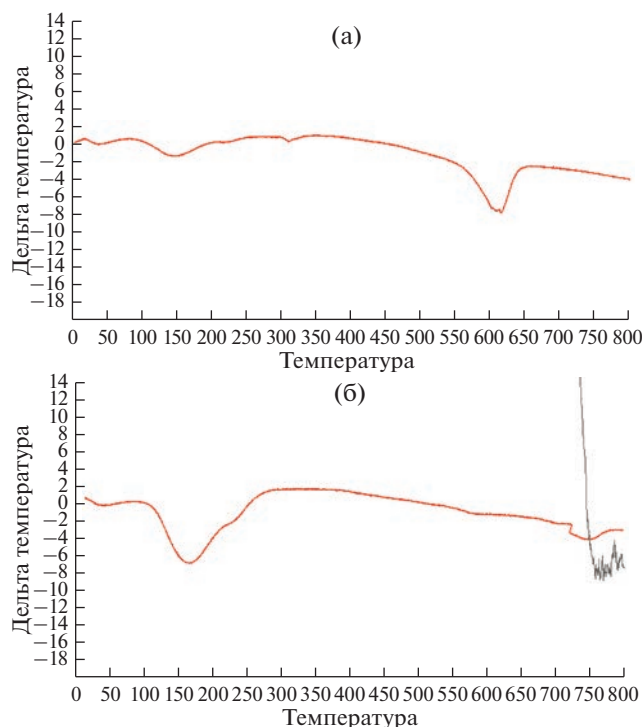


Рис. 2. Термограммы каолинита (а) и монтмориллонита (б).

дотермического эффекта, вызванного реакцией дигидроксирования. Удаление ОН-групп в минералах приводит к уменьшению массы на 5–6% от веса исходного образца. Основная часть конституциональной части воды удаляется во время второго эндотермического эффекта и сопровождается частичной аморфизацией материала. Таким образом, термическое поведение образца полностью соответствует монтмориллониту с перечисленным в таблице 1 обменным комплексом (Fe , K , Mo , Ca , Mg): два пика в области 100–270°C и следующих – в области температур свыше 700°C.

Для глинистых нативных материалов экспериментально построены изотермы адсорбции водяного пара из воздуха при 25°C, которые представлены в следующем разделе для сравнения с изотермами активированных материалов.

2.3. Синтез алюмосиликатных материалов терmokислотной обработкой каолинита и монтмориллонита

Для выяснения влияния кислотной обработки на подложку образец монтмориллонита был обработан раствором серной кислоты, а затем высушен и прокален при 600°C, измельчен и просеян по такой же схеме, как образцы в нативном состоянии. Концентрация серной кислоты в растворе определялась с учетом материального баланса синтеза титансодержащих композитов: количе-

Таблица 2. Содержание основных элементов в активированных материалах по результатам EXDA (среднее для трех измерений)

Материал	Содержание элемента, мас. %									Молярное соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
	Al	Si	Fe	O	Ti	S	K	Na	Mg	
К (1 : 3)	22.85	22.70	1.84	45.54	1.19	5.89				0.90
К (1 : 6)	16.9	17.90	0.95	50.80	0.92	12.50				0.83
М (1 : 3)	6.36	32.63	2.99	47.12		3.60	0.23	0.34	1.03	0.17

ство концентрированной серной кислоты за вычетом кислоты, прореагировавшей с титаном и с учетом добавленной для гидролиза воды. В итоге концентрация раствора серной кислоты составила 86.95 г/л или 7.8 мас. %. Для исследования влияния кислотной обработки на матрицу в данном исследовании учитывали свободную кислоту (избыток над стехиометрически необходимым количеством). Однако особо следует обратить внимание, что кислота в реакционном титансодержащем растворе будет содержаться в гораздо более высоких концентрациях, так как она высвобождается после гидролиза солей титана, поэтому при повторной апробации термохимической активации на каолините Шулеповского месторождения использовали как 10%-ную, так и 60%-ную (мас.) серную кислоту. Соотношение “материал (г) : : кислотный раствор (мл)” выбиралось аналогично условиям синтеза композита с TiO_2 , поэтому из монтмориллонита приготовлен 1 образец с соотношением 1 : 3, из каолинита – 2 образца с соотношением 1 : 3 и 1 : 6, из Шулеповского каолинита – образец с соотношением 1 : 3.

Выход активированного продукта из монтмориллонита составил 0.881 г/г, его обозначение М (1 : 3), выход из каолинита составил соответственно образца К (1 : 3) – 0.936 г/г каолинита, К (1 : 6) – 1.049 г/г каолинита. В табл. 2 представлено содержание основных компонентов в активированных образцах.

Первое, что следует отметить при сравнении значений в табл. 1 и 2, это снижение молярного соотношения основных структурообразующих оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ с 0.95 у каолинита, до 0.9–0.83 и у монтмориллонита – с 0.25 до 0.17, т.е. можно предположить, что происходит растворение структурообразующего октаэдрического слоя тетраэдров. При этом в рассматриваемом диапазоне наблюдается прямая зависимость между значением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и количеством раствора серной кислоты. Далее, в образцах в значительном количестве присутствует сера, т.е. происходит образование сульфатов алюминия в материале, которые могут сорбировать влагу воздуха и образовывать кристаллогидраты. Содержание серы в активированном монтмориллоните составило 3.6 мас. %, что почти в 1.5 раза меньше, чем у као-

линита. Но содержание примесей металлов (в сумме 6.82 мас. %) может привести к образованию других сульфатов (не сульфата алюминия) и этим объяснить значительное количество серы в М (1 : 3). Уменьшилось значительно количество кислорода. Это, очевидно, связано с тем, происходит удаление адсорбированной, поверхностной и структурной воды, несмотря на то, что температура обработки ниже 700°C , но суммарное воздействие температуры и кислоты способствует разрушению структурообразующих слоев при более низкой температуре.

Результаты SEM (рис. 3) не показали существенных изменений поверхности: сохраняется чешуйчатая поверхность, свойственная глинистым минералам.

Влияние термокислотной обработки на адсорбционные свойства материалов оценивали по сорбции водяного пара нативными и активированными материалами, изотермы адсорбции водяного пара при 25°C приведены на рис. 4.

Для количественной оценки эффективности обработки по результатам эксперимента определили ёмкость моно слоя по БЭТ и предельную ёмкость при $P/P_s = 1$. В данном случае применимость уравнения БЭТ для расчета емкости моно слоя носит формальный характер, так как не соответствует предполагаемому механизму адсорбции воды, однако это было использовано для оценки емкости материалов при относительном давлении ниже 0.31 (табл. 3).

Сравнение изотермы явно продемонстрировало, насколько выше эффективность обработки каолинита: увеличение адсорбционной емкости монтмориллонита после активации не наблюдается практически во всем диапазоне относительных давлений. Широкая петля гистерезиса для активированного монтмориллонита вплоть до нулевых значений P/P_s может быть объяснена гидратацией сульфатов, образовавшихся в материале при обработке.

Изотермы водяного пара на образцах группы каолинита (рис. 4) подтверждают сделанные выше выводы о влиянии солей на удерживание водяного пара. Такое резкое повышение адсорбционной ветви изотермы можно было бы объяснить формированием значительного объема

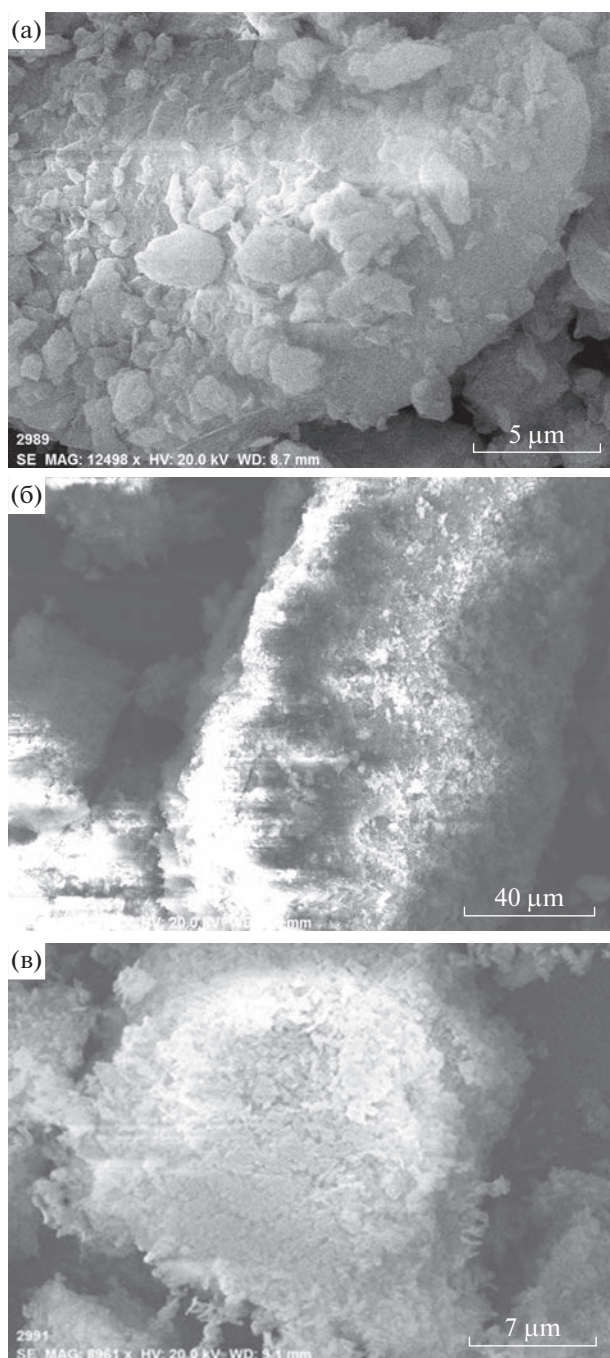


Рис. 3. Изображения поверхности активированных материалов, выполненные SEM: (а) М (1 : 3); (б) К (1 : 3); (в) К (1 : 6).

микропор [26], однако формирование такой структуры маловероятно для каолиновой матрицы. Также дальнейший вид изотермы (высокие значения емкости и вид гистерезиса) позволяют с большей вероятностью предположить процесс гидратации сульфатов. Высокие значения емкости начинаются с малого относительного давления. Более того, емкость образцов возрастает при

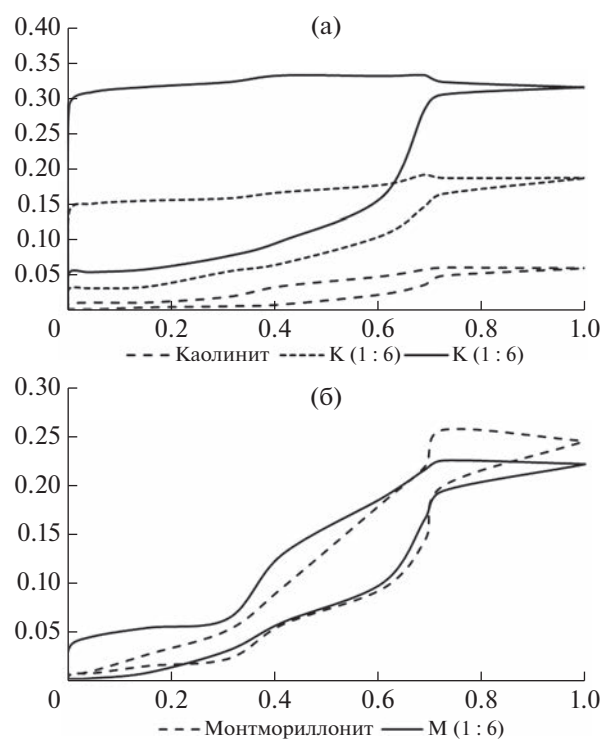


Рис. 4. Изотермы водяного пара нативными и активированными материалами на основе каолинита (а) и монтмориллонита (б).

увеличении количества серной кислоты, пошедшей на обработку.

Таким образом, исследования показали возможность получения адсорбционно-активных материалов термохимической обработкой каолинита для использования в качестве носителей слоя диоксида титана. Каолинит имеет преимущество в качестве носителя катализатора: при длительном хранении (в течении 3 лет) материалы на основе каолинита с нанесенным слоем диоксида титана сохраняют свои свойства, в то время как материалы на основе монтмориллонита снижают активность [27].

Для того, чтобы подтвердить воспроизводимость результатов для каолинита другого месторождения проведена аналогичная обработка каолинита Шулеповского месторождения Рязанской области: образцы выделенного из породы каолинита обрабатывали 10 и 60 мас. % серной кислотой с последующей термообработкой, образцы обозначены КШ-10 и КШ-60.

Для изучения адсорбционных свойств материалов экспериментально определены изотермы сорбции водяного пара и пара бензола (рис. 5).

Сравнение результатов адсорбции водяного пара показало, что изотермы активированных образцов проходят в поле значений, близком к изотерме К (1 : 3). Так емкость монослоя по БЭТ со-

Таблица 3. Адсорбционная емкость каолинита и монтмориллонита в нативном и активированном состоянии

Образец	Емкость моно слоя по БЭТ, a_m , ммоль/г	Предельная емкость при $P/P_s = 1$, a_s , мг/г
Каолинит	0.25	60
К (1 : 3)	2.05	187
К (1 : 6)	2.92	316
Монтмориллонит	2.25	258
М (1 : 3)	2.03	221

Таблица 4. Параметры пористой структуры образцов

Образец	Параметры микропор, определенные по уравнению Дубинина–Радушкевича			$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г		Объем мезопор $V_{\text{ме}}$, см ³ /г	Предельный сорбционный объем V_s , см ³ /г
	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	полуширина микропоры x_0 , нм	пары бензола	водяной пар		
Каолинит	0.003	10.83	0.92	14.5	142	0.107	0.110
КШ-10	0.006	14.02	0.67	16.7	212	0.124	0.130
КШ-60	0.011	14.81	0.71	71.0	206	0.133	0.140

ставила для образцов КШ-60 и КШ-10 2.35 и 2.49 ммоль/г соответственно, а предельная емкость при $P/P_s = 1$ – 235 и 267 мг/г. При этом концентрация кислоты на адсорбционную активность по водяному пару существенно не повлияла.

Абсолютно иная картина наблюдается при адсорбции пара бензола: сравнимые значения получены для каолинита и образца КШ-10, а образец,

обработанный концентрированной кислотой, имеет более высокую активность по отношению к бензолу. Расчет параметров уравнения Дубинина–Радушкевича, удельной поверхности по БЭТ и параметров пористой структуры приведены в табл. 4.

Таким образом, адсорбция паров бензола на термохимически обработанном каолините подтвердила, что применение концентрированной кислоты позволяет сформировать адсорбционное пространство с удельной поверхностью, в 4 раза превышающей площадь поверхности каолинита. При этом необходимо отметить, что независимо от морфологических особенностей каолинитов различных месторождений, термохимическая активация позволяет сформировать схожие свойства материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Каолинит – распространенный в природе глинистый минерал, широко используется в промышленности, при этом он не считается перспективным материалом для производства адсорбентов и носителей катализаторов из-за жесткой структуры 1 : 1, невысоких значений площади удельной поверхности, а главное, сложности методов активации материала. Монтмориллонит более известен в качестве катализатора и адсорбента, но в нативном состоянии также не выдерживает конкуренции с другими силикатными материалами, но считается, что монтмориллонит благодаря структуре 2 : 1 более подвержен ее изменению при химической обработке, чем каолинит.

Представленные выше результаты показали возможность повышения адсорбционной актив-

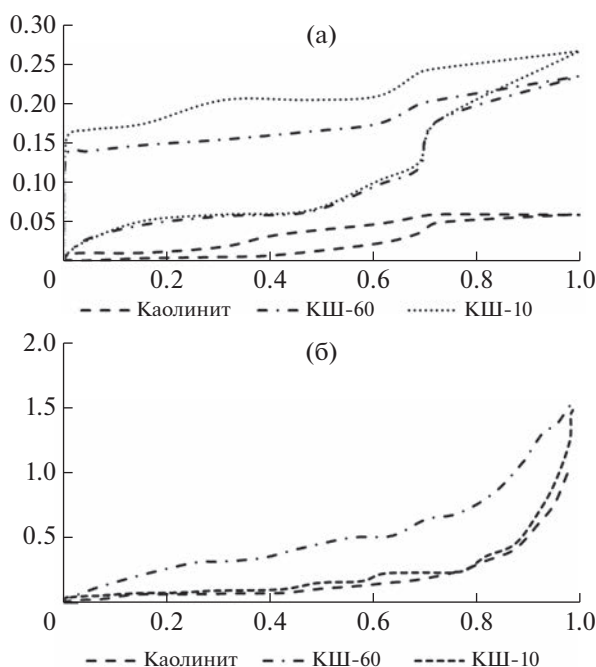


Рис. 5. Изотермы адсорбции паров воды (а) и бензола (б) на образцах активированного каолинита Шулеповского месторождения.

ности каолинита при воздействии концентрированной серной кислотой и последующим прокаливанием образца. Монтмориллонит при аналогичной обработке не продемонстрировал похожие свойства, адсорбционная активность по водяному пару осталась на уровне необработанного материала. Удельная поверхность каолинита возросла в 4 раза. Более того, результаты удовлетворительно воспроизведены при использовании каолинита двух различных месторождений, что свидетельствует о минимальном влиянии особенностей генезиса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бондаренко В.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 2. С. 127–143.
2. Frey S.E., Destailats H., Cohn S. et al. // Indoor Air. 2015. V. 25. P. 210–219.
3. Augugliaro V., Loddo V., Pagliaro M. et al. Clean by Light Irradiation: Practical Applications of Supported TiO_2 / Cambridge CB4 0WF UK: The Royal Society of Chemistry, 2010. p. 278.
4. Kibanova D., Sleiman M., Cervini-Silva J., Destailats H. // J. Hazardous Materials. 2012. V. 211–212. P. 233–239.
5. Stathatos E., Papoulis D., Aggelopoulos C.A., Panagiotaras D., Nikolopoulou A. // J. Hazardous Materials. 2012. V. 211–212. P. 68–76.
6. Li G., Zhao X.S., Madhumita B. et al. // Separation and Purification Technology. 2007. V. 55. P. 91–97.
7. Комаров В.С. Новое в активации природных алюмосиликатов. In: Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов. Ташкент: ФАН, 1979. С. 186–193.
8. Du C., Yang H. // Colloid Interface Sci. 2012. V. 369(1). P. 216–222.
9. Swapna Mukherjee. The Science of Clays: Applications in Industry, Engineering and Environment. Capital Publishing Company, 2013. XIX, 335 p. 98 illus., 9 illus. in color. — ISBN 978-94-007-6682-2 (HB), ISBN 978-94-007-6683-9 (e-book).
10. Carter C.B., Norton M.G. // Ceramic Materials: Science and Engineering. 2 nd Edition. — Springer, 2013. 775 p.
11. Handbook of Clay Science Edited by Bergaya F., CRMD, CNRS-Université d'Orléans, France. 2006. 1246 p.
12. Bergaya F., Lagaly G. Handbook of Clay Science. 2nd Edition. Elsevier Ltd., 2013. 1674 p.
13. Yuan P., Thill A., Bergaya F. (eds.) Nanosized Tubular Clay Minerals Halloysite and Imogolite // Elsevier Ltd., 2016. 758 p.
14. Brigatti M.F., Galan E., Theng B.K.G. // Structures and mineralogy of clay minerals — в книге: Handbook of Clay Science Edited by Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G. // Developments in Clay Science, V. 1 r 2006 Elsevier Ltd.
15. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наукова думка, 1988. 246 с.
16. Schoonheydt R.A., Johnston C.T. // Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals в книге: Handbook of Clay Science Edited by Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G. // Developments in Clay Science. V. 1 r 2006 Elsevier Ltd.
17. Васильев Н.Г., Гончарук В.В. Активные центры поверхности слоистых силикатов // Синтез и физико-химические свойства неорганических и углеродных сорбентов. Киев: Наукова думка, 1986. С. 58–72.
18. Komadel P., Madejova J. // Acid Activation of Clay Minerals в книге: Handbook of Clay Science. Edited by Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G. Developments in Clay Science. V. 1 r 2006 Elsevier Ltd.
19. Heller-Kallai L. // Thermally modified clay minerals Minerals в книге: Handbook of Clay Science Edited by Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G. // Developments in Clay Science. V. 1 r 2006 Elsevier Ltd.
20. Li J., Wu F., Mailhot G., Deng N. // J. Hazardous Materials. 2010. V. 174. P. 368–374.
21. Pace E.L. Thermodynamics of adsorption and experimental measurements // В книге: Solid-Gas Interface. N.Y.: Marcel Dekker, 1967. p. 107.
22. Kon'kova T.V., Alekhina M.B., Mikhailichenko A.I., Kandelaki G.I., Morozov A.N. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50. № 3. P. 326–330.
23. Bel'chinskaya L.I., Khodosova N.A., Bityutskaya L.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2009. V. 45. № 2. P. 203–206.
24. Dubinin M.M. // Carbon. 1989. V. 27. № 3. P. 457–467.
25. Характеристика основных групп глинистых материалов (<http://polyera.ru/glinistyie-mineraly/2150-harakteristiki-osnovnyh-grupp-glinistyih-mineralov-chast-1.html>).
26. Ruthven D.M. Principles of adsorption and adsorption processes // A Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons. New York.
27. Bondarenko V., Ruello M.L., Bondarenko A. // Chemical Engineering Transactions. 2016. V. 47. P. 133–138.