Дербенева Татьяна Владимировна. Механическая активация природных цеолитов: автореферат дис. ... кандидата Технических наук: 02.00.04 / Дербенева Татьяна Владимировна;[Место защиты: ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»], 2019

ДЕРБЕНЕВА ТАТЬЯНА ВЛАДИМИРОВНА

Механическая активация природных цеолитов

02.00.04 - физическая химия (технические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

Научный руководитель - кандидат химических наук, доцент Дабижа Ольга Николаевна

Нижний Новгород - 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА 1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД 10

1. Механоактивационное воздействие на структуру клиноптилолита и

свойства, доступные изменению с его помощью 10

1. Определение термодинамических функций природных цеолитов 19
2. Гибридные цеолит-органические механокомпозиты и их использование в

качестве мембранных материалов 24

1. Обоснование выбора объектов и методов их исследования 29

ГЛАВА 2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ 30

1. Характеристика объектов исследования 30
2. Режимы механоактивации 34
3. Методы исследования клиноптилолитовых пород и способы расчета

физико-химических параметров 35

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ 44

* 1. Влияние условий механоактивации на изменение степени

кристалличности клиноптилолита 44

* 1. Оценка степени аморфизации по данным рентгенофазового анализа 56
  2. Кристаллохимические формулы клиноптилолитов и термодинамические

параметры процесса механической активации 65

* 1. Влияние механоактивации на кислотно-основные свойства

клиноптилолитовых пород 70

* 1. Изучение морфологии и микроструктуры образцов методами электронной микроскопии 78
  2. Термогриметрический анализ влияния механоактивации на изменение

степени дефектности клиноптилолита. Расчет кинетических параметров реакции дегидратации по уравнению Аррениуса 83

* 1. Изменение гранулометрического состава, физических и сорбционных

свойств цеолитсодержащих пород в результате механоактивации 95

* 1. Исследование возможности применения механоактивации для создания композиционных материалов на основе цеолитсодержащих пород и

полидиэтиленгликоль себацината 100

ВЫВОДЫ 110

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 112

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 114

ПРИЛОЖЕНИЕ А. Внедрение результатов диссертационного исследования.. 138 ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Расчеты и погрешности измерения сквозных пор микрофильтров 139

ВВЕДЕНИЕ

*Актуальность темы.* Отличительной чертой современного развития физической химии является повышение реакционной способности твёрдых тел путём механохимической модификации для получения из них новых высококачественных мембран и сорбентов. Интерес к изучению природных цеолитов обусловлен их нанопористостью, доступностью и экономической целесообразностью использования в разных областях народного хозяйства. В Забайкальском крае сосредоточено 1.5 млрд. т данного минерального сырья, а также значительные запасы клиноптилолитовых пород, имеющих промышленное значение, в том числе, Холинское и Шивыртуйское месторождения. Несмотря на значительное число научных работ по изучению структуры и ионообменных свойств природных цеолитов, проблема направленного улучшения сорбционных свойств цеолитсодержащих пород механической активацией изучена недостаточно.

Весьма актуальная проблема - получение композитных мембран с улучшенными термическими, механическими и барьерными свойствами на основе нанопористого каркаса цеолита, модифицированного синтетическим полимером. Применение совместной механоактивации цеолитсодержащих пород и полимеров даст возможность создать органоминеральные морфологически метастабильные структуры с высокой плотностью межфазных границ между исходными компонентами. При этом подбор оптимальных условий механической активации позволит повышать дефектность структуры до определенного уровня с улучшением сорбционных и барьерных свойств композитов.

В научной литературе описаны коллоидные системы «полимер- клиноптилолит», в которых применяли такие высокомолекулярные вещества как полигуанидин, полидиметилсилоксан, полиэтиленимин и использовали полученные композитные материалы для очистки природных и сточных вод. Клиноптилолит как нанопористый минеральный наполнитель добавляли к

политетрафторэтилену, полипропилену, сверхвысокомолекулярному

полиэтилену, эпоксидной смоле для улучшения их физико-механических свойств. Однако механокомпозиты на базе клиноптилолитовых пород и полидиэтиленгликоль себацината ранее не были изучены.

*Цель работы:* направленное изменение физико-химических свойств природных цеолитсодержащих пород посредством механоактивации и приведение их в метастабильное химически активное состояние для расширения областей практического применения.

Для достижения поставленной цели выполняли следующие *задачи исследования:*

* уточнение влияния режимов механоактивации на макро-, микроструктуру и морфологию природных цеолитов;
* установление влияния фазового и химического состава цеолитсодержащих пород на изменение их структуры и физико-химических свойств под действием механоактивации;
* определение критерия для оценки реакционной способности природных цеолитов путем расчетов термодинамических функций породообразующего минерала - клиноптилолита;
* оценка дефектности структуры цеолитсодержащих пород с помощью кинетических параметров уравнения Аррениуса, описывающего процесс дегидратации образцов;
* разработка гибридных органо-неорганических механокомпозитов на основе цеолитовых пород и синтетического полимера для создания мембранного материала.

*Научная новизна работы.* Установлено, что характер процессов, протекающих в клиноптилолитовых породах при их механоактивации, зависит от выбранного режима (контактный или вибрационный). Показано, что изменение физических, кислотно-основных и сорбционных свойств клиноптилолитовых пород под действием механоактивации обеспечивается их фазовым составом. Найдено, что наличие примесных минералов - иллита или стильбита способствует эффективному повышению степени аморфизации клиноптилолита и увеличению его реакционной способности.

Впервые рассчитаны термодинамические функции клиноптилолитов и кинетические параметры уравнения Аррениуса, описывающего процесс дегидратации образцов, для оценки изменения реакционной способности клиноптилолитсодержащих пород и степени их дефектности под влиянием механической активации.

Показано, что совместная механоактивация клиноптилолитовых пород и полидиэтиленгликоль себацината (ПДЭГС) позволяет создавать цеолит- полимерные композиционные материалы для мембранных технологий. Выявлено, что длительность механоактивации в вибрационном режиме (3; 5 и 7 минут) влияет на средний радиус сквозных пор гибридных композитов (неорганическая матрица - клиноптилолит, органический наполнитель - ПДЭГС) и дает возможность регулировать их молекулярно-ситовые свойства.

*Теоретическая и практическая значимость работы.* Установлено влияние режима механоактивации (контактный и вибрационный) на изменение структуры и физико-химических свойств клиноптилолитовых пород. Выявлено, что механоактивация в контактном режиме приводит к удалению сорбционной воды, дегидратации, реорганизации водно-катионной подсистемы клиноптилолитов, повышению их силикатного модуля и полной обменной ёмкости минеральных сорбентов по катиону аммония, что позволяет регулировать их структурные характеристики и кислотно-основные свойства. Рассчитано, что при этом режиме снижается величина кажущейся энергии активации процесса дегидратации минеральных образцов в температурном интервале от 50 до 125 оС вследствие увеличения дефектности структуры. Итог механоактивации в вибрационном режиме - карбонизация, дегидроксилирование и гидратация клиноптилолитовых пород, повышение их удельной поверхности и изменение величины кажущейся энергии активации реакции дегидратации. Рассчитаны степень аморфизации клиноптилолитов при двух режимах механоактивации, а также степень карбонизации механоактивированных образцов в вибрационном режиме.

Расчеты термодинамических функций и кинетических параметров уравнения Аррениуса позволяют прогнозировать изменение реакционной способности и степени дефектности природных клиноптилолитов при их механоактивации. Полученные результаты дают основание рекомендовать механоактивированные цеолиты в качестве эффективных сорбентов катиона аммония из водных растворов. Совместная механоактивация клиноптилолитовых пород и полидиэтиленгликоль себацината позволяет создавать цеолит- полимерные композиционные мембранные материалы с регулируемыми радиусами сквозных пор. Результаты диссертации включены в лекционный и практический курс - дисциплины «Химия», «Материаловедение и технология конструкционных материалов» для студентов Забайкальского института железнодорожного транспорта всех форм обучения специальности 23.05.06 - Строительство железных дорог, мостов и транспортных тоннелей.

***Положения, выносимые на защиту:***

1. Влияние режимов механоактивации на структурно-химические изменения клиноптилолитовых пород.
2. Оценка эффективности механоактивации и степени дефектности структуры с помощью расчетов термодинамических функций клиноптилолита и кинетических параметров уравнения Аррениуса, описывающих дегидратацию клиноптилолитовых пород в температурном интервале 50-125 оС.
3. Влияние фазового состава цеолитсодержащих пород на изменение их реакционной способности и физико-химических свойств в результате механоактивации.
4. Применение совместной механоактивации клиноптилолитовых пород и полидиэтиленгликоль себацината для создания мембранного композиционного материала.

***Степень достоверности и апробация результатов.*** Достоверность и обоснованность результатов диссертации обеспечивается большим объемом экспериментов, комплексным использованием известных теоретических и эмпирических методов, получением результатов, согласующихся с данными других исследователей.

Основные положения диссертации представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих конференциях: Международные научно-практические конференции «Кулагинские чтения» (Чита 2013) и «Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов» (Чита 2014, 2015); Региональная заочно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и научно-технический прогресс» (Владивосток, 2011); VI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012. Неорганическая химия» (Санкт- Петербург, 2012); Российская конференция (с международным участием) «Высокотемпературная химия оксидных наносистем» (Санкт-Петербург, 2013); XV Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2014», (г. Звенигород, Московская область, 2014); XXII Всероссийское совещание по неорганическим и органо-силикатным покрытиям (Санкт-Петербург, 2014); Международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства ISCHEM 2015» (Санкт-Петербург, 2015); II Всероссийская конференция (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов» (Новосибирск, 2015); I Международная научно-практическая конференция «Естественные и математические науки: теория и практика» (Новосибирск, 2017); XI Международная научно-практическая конференция «Научный форум: медицина, биология и химия» (Москва, 2018); V Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике (Санкт-Петербург, 2018).

*Личный вклад автора.* Результаты, приведенные в диссертации, выполнены автором лично, либо при его непосредственном участии. Автором синтезированы образцы, исследованы их кислотно-основные, физические и сорбционные свойства, проведен эксперимент методом вакуумной фильтрации воды, принято активное участие в постановке задач и интерпретации полученных данных, подготовке статей к публикации, представлении стендовых и устных докладов на научных конференциях.

Отдельные опыты диссертации выполнены в рамках гранта ЗабИЖТ ИрГУПС № 39-гр от 26.03.2018 «Разработка и исследование высокоэффективных сорбентов нефти на основе цеолитсодержащих пород Забайкальского края и синтетических полимеров» (исполнитель).

*Публикации.* Основное содержание диссертационной работы изложено в 17 публикациях, общим объемом 3.71 п.л. в том числе авторские 1.47 п.л. из них 4 статьи в рекомендованных ВАК журналах 1.74 п.л. (в т.ч. авт. 0.55 п.л.).

*Структура и объем диссертации.* Диссертация изложена на 162 страницах машинописного текста, состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы, включающего 210 наименований, содержит 24 таблицы и 45 рисунков, два приложения, одно из которых содержит 24 таблицы.

ВЫВОДЫ

1. Развит метод механической активации природных цеолитов в двух физических режимах: контактном и вибрационном. Выявлена связь режимов механоактивации природных цеолитов и их структурно-химических изменений. При контактном режиме реализуется дегидратация, удаление адсорбированной воды и реорганизация водно-катионной подсистемы клиноптилолита; при вибрационном - водно-катионная перестройка порового пространства каркаса цеолита, увеличение удельной поверхности, внедрение карбонатных и гидроксильных групп в форме компенсации дефектности структуры. Развиваемая механоактивация представляет собой эффективный метод целенаправленного изменения размеров сквозных межагрегатных пор клиноптилолитовых пород в процессе получения цеолит-полимерных композитов для мембранных технологий.
2. Показано, что механоактивационное повышение реакционной способности обеспечивается целенаправленным изменением фазового состава цеолитсодержащих пород. Выявлена роль примесных глинистых минералов (иллита) и слоистого цеолита - стильбита в повышении реакционной способности механоактивированных природных цеолитов.
3. При повышении реакционной способности клиноптилолитов

механоактивацией термодинамические характеристики соответствуют параметрам Af-HW < 0; AfSW > 0 и AfGW < 0. При этом происходит

снижение кажущейся энергии активации процесса дегидратации клиноптилолитовых пород в области от 50 до 125 оС на величину от 4 до 23 %.

1. Найдено, что механоактивация клиноптилолитовых пород обуславливает увеличение силикатного модуля, степени аморфизации клиноптилолита и концентрации основных центров. Разработаны минеральные сорбенты с улучшенными физическими и объёмными характеристиками и увеличенной полной обменной емкостью по катиону аммония варьированием режимов механоактивации.

Получены органоминеральные комплексы физической адсорбцией на активных центрах клиноптилолита полидиэтиленгликоль себацината (5 мас. %) в вибрационном режиме в течение 5-7 минут. Установлена возможность регулирования среднего радиуса сквозных пор цеолит- полимерных мембран варьированием длительности совместной механоактивации исходных компонентов.