

КОНТРОЛЬ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЦЕОЛИТА МЕТОДОМ КАРМАНА-КОЗЕНИ В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Л.Ю. Атюцкая, А.Г. Бебия, И.В. Милюкова

Югорский государственный университет
г. Ханты- Мансийск

Приведены результаты исследования удельной поверхности порошков цеолита методом Кармана-Козени с помощью микропроцессорной системы измерения ПСХ-11. Экспериментально установлена закономерность изменения дисперсионного состава частиц в ходе механической активации. Обнаружено наличие оптимального значения времени активации, при которой достигается максимальная удельная поверхность частиц.

Ключевые слова: удельная поверхность, метод Кармана-Козени, механическая активация, цеолит, сорбция.

Западная Сибирь является одним из лидеров в области добычи углеводородов, в связи с чем, весьма актуальным является создание эффективных средств борьбы с последствиями техногенных катастроф [1]. Одним из методов борьбы с разливами углеводородов в водоемах, является локализация нефтяного или масляного пятна с помощью специальных заграждений, с последующей его обработкой специальными составами и механическое удаление. Если в результате разлива загрязнена почва, то загрязненный слой удаляют механически с использованием специальной техники [2]. Повысить эффективность борьбы с загрязнением позволяет использование материалов, проявляющих высокую адсорбирующую способность к углеводородам [3,4].

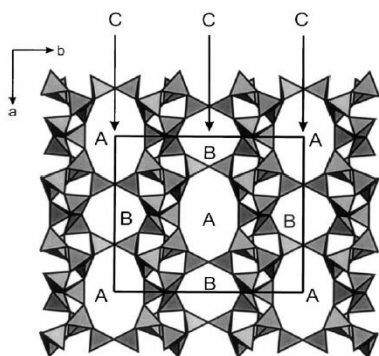
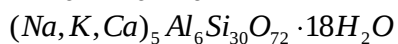


Рисунок 1 – Проекция структуры клиноптилолита, показывающая взаимное расположение каналов A, B и C

Хорошими сорбентами, известными во всем мире, являются цеолиты [5,6]. Они составляют самую большую группу

алюмосиликатов с каркасными структурами и имеют только им присущую структуру с окнами, каналами и полостями на уровне кристаллической решётки, что обуславливает уникальность их свойств: молекулярно-ситовый эффект, высокую ионообменную, сорбционную и каталитическую способности.

Природные цеолиты, благодаря своим уникальным свойствам: ионообменным, адсорбционным, каталитическим – находят всё большую сферу применения и являются относительно дешёвым сырьём по сравнению с использованием синтетических материалов. Наиболее распространены в природе гейландит, клиноптилолит, морденит, фожазит. Общим для всех этих минералов является наличие в их структуре трёхмерного алюмокремнекислородного каркаса, образующего систему полостей и каналов, размер входных окон которых достаточно велик, чтобы в них могли проникнуть молекулы и ионы большого количества неорганических и органических веществ. Именно эта специфическая структура обеспечивает уникальность свойств этих цеолитов. В ходе наших исследований мы использовали клиноптилолит, добываемый из породы промышленной толщи Люльинского месторождения Приполярного Урала (п. Саранпауль, Березовского района Ханты – Мансийского автономного округа – Югры). Типичный состав элементарной ячейки клиноптилолита:



Проекция структуры клиноптилолита изображена на рисунке 1.

Клиноптилолитовые породы обладают

устойчивостью к действию агрессивных сред и температур, механической прочностью. Особенность структуры, большая удельная поверхность и значительная пористость обуславливают его сорбционные и ионообменные свойства [7].

В ходе нашего эксперимента мы хотели показать, что для достижения большего адсорбционного эффекта необходимо иметь максимально большую поверхность адсорбента, которую можно увеличить с помощью механоактивации порошков клиноптилолита. Мы предполагали, что с увеличением времени механоактивации будет наблюдаться рост удельной поверхности частиц в порошке цеолита и, следовательно, повышение его сорбционной способности [8].

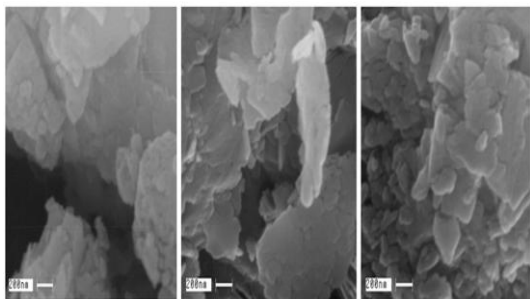


Рисунок 2 – Морфология частиц цеолита (клиноптилолита) после времени механоактивации t_{MA} : 40, 80 и 160 секунд на установке АГО-3 (400 Дж/г)

Для проверки этого предположения с помощью высокоэнергетической планетарной мельницы АГО-3 проводилась механоактивация порошков цеолита методом удвоения времени помола – через промежутки времени равные 20 с, 40 с, 80 с, 1280 с. Таким образом было изготовлено семь навесок клиноптилолита с временами механоактивации от 20 до 1280 секунд. В дальнейшем полученные образцы подвергались сушке в вакуумном сушильном шкафу и измерению удельной поверхности частиц $S_{уд}$, которое проводилось по методу Кармана-Козени, с помощью прибора ПСХ – 11. Средние значения двадцати измерений удельной поверхности частиц цеолита, полученных в результате измерения воздухопроницаемости и пористости, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость удельной поверхности от времени механоактивации

Время t_{MA} , с	0	40	80	160
$S_{уд}$, $см^2/г$	341	888	1783	2360
Время t_{MA} , с	320	640	1280	2560
$S_{уд}$, $см^2/г$	1847	1863	1510	1273

Как видно из представленной таблицы значение удельной поверхности частиц цеолита изменяется в зависимости от времени механоактивации. Сначала, с ростом времени механоактивации величина удельной поверхности частиц быстро растет, а затем, после достижения максимума при времени активации 160 с, начинает уменьшаться. Интересно отметить, что при многократных измерениях свободной поверхности одного и того же порошка, получаются различные значения удельной поверхности. Величина поверхности постепенно снижается с ростом номера измерения и выходит на уровень насыщения. Объяснить снижение величины удельной поверхности частиц можно, если считать, что одновременно с измельчением частиц происходит обратный процесс – их агломерация [10]. Вероятно, агломерация частиц является следствием стремления к уменьшению свободной поверхностной энергии. Таким образом, механоактивация частиц цеолита сопровождается двумя конкурирующими процессами. Баланс этих процессов приводит к существованию оптимального времени механоактивации цеолита, после которого дальнейшее механическое воздействие не приводит к росту свободной поверхности частиц вследствие их агломерации [11].

В результате последовательного удвоения времени помола, нам удалось установить, что максимальному значению удельной поверхности клиноптилолита соответствует время механоактивации 160 секунд. Зависимость удельной поверхности частиц клиноптилолита от времени механоактивации показана на рисунке 3.

Минимальное значение массы на единицу объема в состоянии естественной гравиметрической насыпной плотности, также соответствует времени 160с. Зависимость массы порошка цеолита, помещающегося в цилиндрическом пробнике с объемом 1 мл

КОНТРОЛЬ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЦЕОЛИТА МЕТОДОМ КАРМАНА-КОЗЕНИ В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

без утрамбовки, от времени механоактивации представлена в таблице 2.

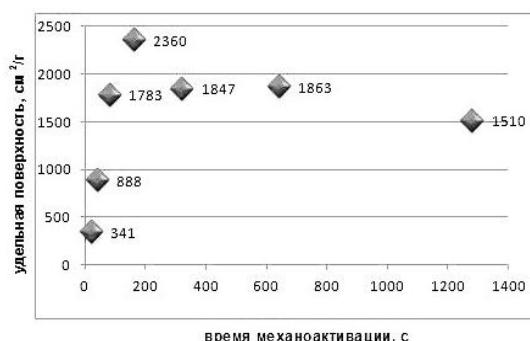


Рисунок 2 – Зависимость удельной поверхности $S_{уд}$ от времени механоактивации $t_{МА}$

Таблица 2 – Зависимость массы порошка от времени механоактивации

Время $t_{МА}$, с	0	20	40	60
m , г	2,45	2,26	1,91	1,73
Время $t_{МА}$, с	160	320	1640	1280
m , г	1,70	1,74	1,75	1,76

Таким образом, достоверно установлено, что клиноптилолит, который был подвергнут механоактивации в течение 160с, обладает максимальной удельной поверхностью и абсорбционной способностью. Дальнейшее увеличение времени механической активации порошков цеолита в планетарной мельнице приводит к появлению агломератов.

Выводы

В завершающей стадии исследования провели эксперимент, позволяющий количественно сравнить способность механоактивированного цеолита к адсорбции углеводородов. Как и ожидалось, порошок, активированный в течение 160 секунд показал максимальную, по отношению к остальным образцам, адсорбционную способность.

Таким образом, наше исследование экспериментально показало существование оптимального времени механоактивации порошков клиноптилолита, соответствующего его максимальной удельной поверхности, из чего следует наличие явно выраженного максимума комбинированной сорбционной способности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек; пер. с англ. – М. : Мир, 1976. – 781 с.
2. Gulyaev I.P., Solonenko O.P. Hollow droplets impacting onto a solid surface // Experiments in Fluids, 2013.- Vol. 54, № 1.- P.1-12.
3. Свищула А.Е., Матиевский Д.Д., Гуляев П.Ю., Еськов А.В. Экспериментальное исследование характеристик топливных струй дизельных форсунок // Двигателестроение, 1999, №1, С.29-31.
4. Гуляев П.Ю., Реутов Ю.И., Иордан В.И. Экспериментальное исследование процесса формирования высокопористой металлокерамики с наноструктурированным наполнителем методом СВ-синтеза // Перспективные материалы, 2008.- Спец. вып. № 6, ч. 2. – С. 35 – 40.
5. Gulyaev I.P. Production and modification of hollow powders in plasma under controlled pressure // Journal of Physics: Conference Series, 2013.- Vol. 441, № 1.- P. 012033. doi:10.1088/1742-6596/441/1.
6. Гуляев П.Ю., Котванова М.К., Милюкова И.В., Павлова С.С., Стась И.Е., Серегин А.Е., Трифонов А.Л. Исследование структуры и удельной поверхности каталитических СВС-материалов на основе Ni3Al и цеолитов // Ползуновский альманах, 2010, № 2, С. 56 -58.
7. Милюкова И.В., Гуляев П.Ю. Кластерный анализ механоактивированных структур в СВС-материалах // Ползуновский альманах, №3, 2007, С.16 – 18.
8. Gulyaev P.Y., Kotvanova M.K., Pavlova S.S., Sobol' E.N., Omel'chenko A.I. Photothermal effects of laser heating iron oxide and oxide bronze nanoparticles in cartilaginous tissues // Nanotechnologies in Russia, 2012.- V. 7, № 3-4.- P. 127-131.
9. Гуляев П.Ю., Долматов А.В., Милюкова И.В., Ширяев С.А., Трифонов А.Л., Серегин А.Е. Разработка СВС-каталитических материалов на основе наноструктурированных интерметаллидов и цеолитов для решения экологических проблем транспорта // Вестник Югорского государственного университета, 2009, № 2, С. 23-28.
10. Hydrodynamic features of the impact of a hollow spherical drop on a flat surface / I. P. Gulyaev, O. P. Solonenko, P. Y. Gulyaev, A. V. Smirnov // Technical Physics Letters, 2009.- T. 35, № 10.- P. 885-888.
11. Гуляев П.Ю., Милюкова И.В. Кластерный анализ и оптимизация параметров механоактивации в процессах СВ-синтеза // Информационные системы и технологии, 2009, №3, С.93-99.

Атюцкая Лилия Юрьевна – студентка, тел.: 8-346-735-7797, e-mail: liliya_atyuckaya@mail.ru;
Бебия Анастасия Георгиевна – студентка, тел.: 8-3467357797, e-mail: bebiya.nastya@mail.ru;
Милюкова Ирина Вавильевна – к.ф.-м.н., доцент, тел.: (3467)-35-77-97, e-mail: xmao357797@gmail.com.