

## ЗАСТОСУВАННЯ МІНЕРАЛЬНИХ АДСОРБЕНТІВ У ПРОЦЕСАХ ОЧИЩЕННЯ, РОЗДІЛЕННЯ ТА КОНДИЦІОНУВАННЯ ГАЗОВИХ І РІДКИХ СЕРЕДОВИЩ

*Неодмінною умовою ефективності використання мінеральних сорбентів в тому чи іншому процесі є відповідність їх якості, висунутій для даного процесу. Якість природних сорбентів в загальному випадку визначається хімічним і мінеральним складом, природою поверхні, характером пористої структури, міцності та іншими властивостями. Виявлення нових родовищ природних адсорбентів та їх всебічне дослідження з метою технологічного застосування є актуальною проблемою великого народногосподарського призначення.*

*Ключові слова :адсорбція, активація, модифікація, питома поверхня, пористість.*

A.Y. GANZYUK, S.A. KARVAN, G.M. DEICHUK

Khmelnytsky National University

## APPLICATIONS OF MINERAL ADSORBENTS FOR CLEANING, CONDITIONING AND DIVISION ADSORPTION PROCESSES IN GAS AND LIQUID STATES

*Natural adsorbents are used in the industry for cleaning and regeneration of liquids and improving the quality of fuels. In addition, they are used to illuminate fruit juices, wine and beer, oil refining, water treatment. The important characteristics relating to the applications of natural adsorbents are particle size and shape, surface chemistry, surface area, surface charge. Wide increasing of natural adsorbents can be explained by many factors. Having developed specific surface and bleaching properties, they are ten times cheaper than synthetic adsorbents. This explains the simple technology they use: stage regeneration is often excluded from the scheme. Identification of new deposits of natural adsorbents and their comprehensive research with the aim of technological applications is the urgent problem of great economic purpose. The effective exploration of adsorbent reserves of local importance for consumption in the area of production has been stimulating the implementation of new adsorption processes, including the issues of environmental protection.*

*Keywords: adsorption, activation, modification, surface area, porosity.*

Адсорбційна техніка в різні періоди базувалася на застосуванні різноманітних матеріалів: вуглецевих адсорбентах, активованому вугіллі, природних мінеральних сорбентах, силікагелях, синтетичних цеолітах [1]. Серед мінералів, знайдених в земній корі, саме глинисті мають найширший інтерес через специфічні властивості, такі як пластичність, високу поглинаючу і каталітичну здатність [2, 3].

Роботами англійського фізико-хіміка Баррера та американського синтетика Брека були знайдені шляхи промислового отримання унікальних алюмосилікатних адсорбентів-цеолітів, що володіють не тільки високою вибірковістю адсорбції, але і здатністю розділяти речовини, використовуючи відмінності в розмірах і формі молекул. На основі патентів Баррера і Брека компанія Лінде (США) в 1955 р. почала в промисловому масштабі виготовляти синтетичні цеоліти загального призначення.

У 1959 р. при Академії Наук під головуванням М.М. Дубиніна була створена комісія з цеолітів. В результаті інтенсивної роботи ряду організацій, яка координувалась комісією, проблема синтезу і випуску цеолітів в промисловому масштабі в нашій країні була вирішена: з 1964 р. країна забезпечена цеолітами загального призначення. Підбором відповідного адсорбенту адсорбційному процесу може бути додана як вибірковість, так і універсальність. Універсальними є адсорбційні процеси, які використовуються при підготовці повітря до низькотемпературного розділення (компоненти, що видаляються – вода, діоксин карбону, ацетилен). Вище вказані адсорбційні процеси можна використати для очищення природного газу в машинобудуванні (вода, сульфід водню, діоксин карбону).

У переважній більшості адсорбційних процесів для регенерації адсорбенту до нього підводять тепло. Розроблені останнім часом установки коротко циклової без нагрівної адсорбції працюють без підведення тепла, завдяки чому інтенсивність їх значно вище інтенсивності звичайних установок з політропним режимом. За допомогою таких установок вирішують не тільки проблему видалення домішок (осушка), але і задачу концентрування суміші (виділення водню) і поділу її на компоненти (повітря - на азот і кисень). Установки цього типу легко піддаються автоматизації.

Період шістдесятих – вісімдесятих років нашого століття відрізняється швидкими темпами впровадження адсорбційної техніки в медицину. Розроблений в США метод очищення крові від шкідливих речовин, названий гемосорбцією, передбачав відбір крові з артерії пацієнта, пропускання її через невелику колонку зі спеціально приготовленим активованим вугіллем або іншим сорбентом і повернення в систему кровообігу пацієнта. Гемосорбцію широко використовують при гострих отруєннях барбітуратами, фосфорорганічними інсектицидами, хлорованими вуглеводнями. До таких сорбентів, висуваються підвищені вимоги, обумовлені контактом адсорбенту з кров'ю людини. Вони повинні володіти високою механічною міцністю, хімічною стійкістю, значною адсорбційною здатністю до видалення речовин; бути нетоксичними, стерильними, мінімально травмувати елементи крові.

Більшість розроблених адсорбційних процесів базуються на синтетичних адсорбентах. Тим часом, поверхня землі і, безумовно, дно океану містить величезний потенціал природних адсорбентів. Перспективи застосування природних адсорбентів в народному господарстві досить сприятливі.

Всі адсорбенти відповідно до розміру пор можна поділити на три граничних структурних класи:

макропористі, мезопористі і мікропористі.

Деякі макропористі адсорбенти застосовуються в хроматографії. До мезопористого адсорбенту належить велика кількість силікагелів, алюмогелів і алюмосилікатних каталізаторів, а також багато видів природних глин, що застосовуються для видалення відносно великих молекул з різних рідких середовищ (наприклад, при очищенні масел). Типовим представником мікропористих адсорбентів являються зневоднені кристалічні алюмосилікати – цеоліти і деякі типи активованого вугілля, зокрема саранове вугілля. Переважна більшість промислових адсорбентів, які застосовуються для очищення газів і рекуперації парів (активоване вугілля, силікагелі), містять широку гаму пор різного розміру і відносяться до змішаних структурних типів адсорбентів. Увагу спеціалістів все більше привертають природні сорбенти. Завдяки пористій структурі та високорозвиненій поверхні такі мінеральні сорбенти здатні селективно вилучати з водних розчинів різні речовини, а їхня не токсичність робить можливим використання цих реагентів для потреб різних галузей промисловості.

Найбільш оптимальним підходом до дослідження механізму адсорбції є вивчення таких важливих характеристик адсорбції як кінетика адсорбції, ізотерми адсорбції, ступінь адсорбції, вплив температури, природа взаємодії між адсорбатом і адсорбентом. Ізотерми адсорбції були класифіковані Гільсом. Різноманітні форми ізотерм адсорбції показані на рисунку 1, де на осі  $x$  зазначена концентрація, а  $y$  – показує кількість адсорбованої речовини.

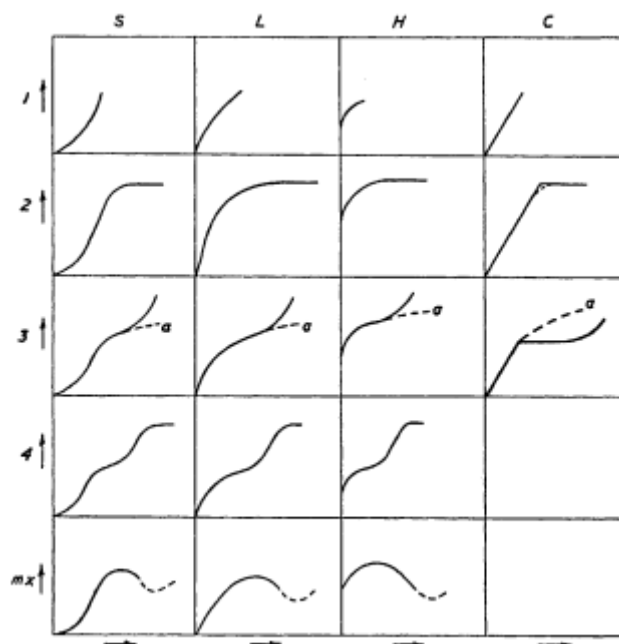


Рис. 1. Класифікація форм ізотерм адсорбції

Виходячи з форми початкової ділянки були виділені чотири характерних класи ізотерм, а поділ ізотерм на окремі типи всередині кожного з цих класів пов'язано з подальшою зміною їх форми при більш високих концентраціях.

Клас L (клас Ленгмюра) є найбільш загальним; на початковій ділянці ізотерми цього класу увігнуті щодо осі концентрацій. Ізотерми типу L2 досягають насичення, а подальша адсорбція вище цього рівня дає ізотерму типу L3. Якщо при подальшій адсорбції досягається друге плато, то ми маємо справу з ізотермою типу L4. Для ізотерм типу L5 характерна наявність максимуму, вони відображають стан речовини в розчині, адже в чистій системі максимум неможливий за термодинамічними причинами. Такого типу ізотерми отримують при вивченні адсорбції з розчинів ПАР і деяких барвників або ж розчинів сполук, що містять домішки високоактивних ПАР, тобто таких сполуки яких знаходяться в розчині у вигляді асоціатів. Подібний повний набір типів ізотерм отримано і для інших класів. Початкова ділянка ізотерм S класу вигнута щодо осі концентрації, проте далі розташована точка згину, що і надає ізотермі характерну S-подібну форму. Ізотерми класу H (висока спорідненість) спостерігаються при надзвичайно сильній адсорбції і дуже низьких концентраціях; вони перетинаються з віссю ординат. Ізотерми класу C мають початкову лінійну ділянку, що вказує на постійне розподілення розчиненої речовини між розчином і адсорбентом. Дані ізотерми зазвичай отримують при адсорбції на мікропористих адсорбентах [4].

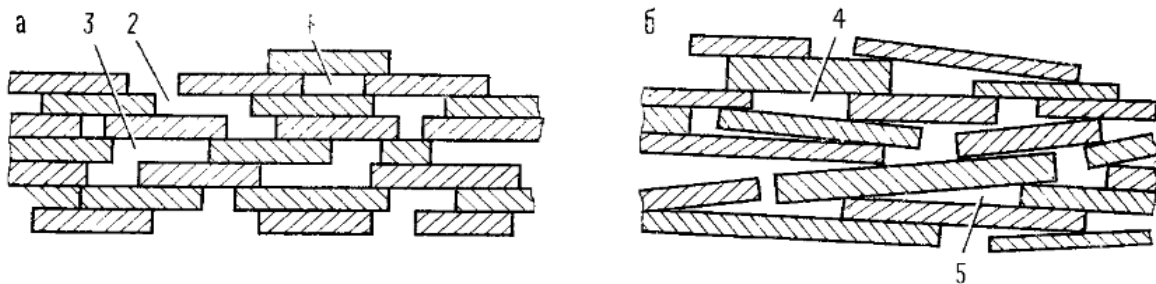
Серед адсорбентів значне місце займають глинисті мінерали, до складу яких зазвичай входять мінерали з регулярною структурою. Унікальність природних глинистих мінералів полягає не лише у високій ефективності та селективності сорбційних процесів, а й у широких можливостях проведення хімічного та структурного модифікування з метою зміни їх властивостей з необхідними заданими параметрами. Глинисті мінерали за класифікацією Тарасевича [5] можна розбити на три основні групи. Шаруваті мінерали з решіткою, яка розширюється: основними представниками цієї групи є монтморилоніт і вермикуліт. Вони

відносяться до дрібнопористих сорбентів. Їх структура має, за аналогією з гранульованими цеолітами, первинну і вторинну пористості. Первинна пористість обумовлена кристалічною будовою мінералів, вторинні пори утворені зазорами між контактуючими частинками. При адсорбції полярних речовин решітка первинних пор розширюється, і в міжпакетний простір вбудовується один або кілька шарів адсорбата. Питома поверхня первинних пор досягає 420–470 м<sup>2</sup>/г. Азот і вуглеводні цими порами практично не сорбуються. Переважно радіус вторинних пор складає 5–10 нм, їх питома поверхня не перевищує 60 м<sup>2</sup>/г.

Шарувато-стрічкові мінерали: типовими представниками їх є палигорськіт і сепіоліт. Первинні пори шарувато-стрічкової групи представлені цеолітними каналами 0,37X0,64 та 0,56X1,1 нм відповідно. У ці канали проникають молекули води, метанолу, аміаку, але не вуглеводнів. Поверхня вторинних пор цих мінералів досить добре розвинена, у зв'язку з чим адсорбенти активно поглинають високомолекулярні речовини, зокрема, вуглеводні.

Шаруваті мінерали з жорсткою решіткою: основними представниками їх є тальк, пірофіліт, гідролюда, каолініт. Пористість цих мінералів обумовлена зазорами між контактуючими частинками, мікропори відсутні, питома поверхня не перевищує 150 м<sup>2</sup>/г. Плоскі частинки шаруватих мінералів з жорсткою решіткою укладаються переважно базисними площинами один до одного, тобто в основному орієнтовано. На рисунку 2 зображена ідеалізована схема розташування частинок і утворення пор між частинками в таких системах [6]. Представлена схема знаходиться у відповідності з широким набором пор різних розмірів, виявлених у глухівського каолініту [7].

У побуті під терміном "глина" розуміють землистий матеріал з розміром часток не вище 2 мкм і високим вмістом глинистих мінералів, який здатний давати пастоподібні маси різної консистенції. Залежно від переважаючого мінералу, конкретну глинисту породу відносять до того чи іншого типу. Так, монтморилоніт є основним мінералом бентонітових глин та відбілюючих земель (гумбрин, асканіт). Окрему групу природних глин складають кремнеземисті породи – діатоміти, трепел, опоки.



1 – замкнуті пори; 2 – лабіринтоподібні пори; 3 – пори, утворені пластинками суміжних шарів;  
4 – тупоклиновидні пори; 5 – гостроклиновидні пори

Рис. 2. Пориста структура шаруватих мінералів з жорсткою структурою, що складаються з частинок однакової (а) і різної (б) товщини

Глинисті матеріали як адсорбенти застосовують в основному для очищення різних рідких середовищ від домішок. Як правило, очищення рідких середовищ супроводжується видаленням забарвлених речовин, в результаті чого продукт знебарвлюється. Звідси виникла назва "відбілююча земля", хоча в деяких сучасних процесах застосування цих адсорбентів пов'язано з видаленням безбарвних речовин.

Частина глинистих природних адсорбентів володіє високою активністю в природному вигляді та їх підготовка до використання в промисловості полягає лише в термічній обробці. До цієї групи відносяться Фаулерові землі і флоридини, гумбрини і нальчікіни. Інша частина глинистих порід (бентоніти) набувають високі адсорбційні властивості після хімічної активації, трепели і опоки активації практично не піддаються, тому перед застосуванням їх лише прокалюють для видалення адсорбційної вологи. Структурна характеристика основних глинистих мінералів наведена в таблиці 1.

Таблиця 1

**Характеристика глинистих мінералів**

Мінерал	Питома поверхня (в м <sup>2</sup> /г), розрахована по адсорбції		Сумарний адсорбційний об'єм, V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	Структура пор				
	N <sub>2</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>		Мезопори			Мікропори	
				V <sub>ME</sub> , см <sup>3</sup> /г	S <sub>ME</sub> , м <sup>2</sup> /г	R <sub>ME</sub> , 10 нм	V <sub>MI</sub> , см <sup>3</sup> /г	R <sub>MI</sub> , нм
Монтморилоніт пижевський	39	36	0,37	0,05	39	45	0,32	0,48
Вермикуліт ковдорський	12	14	0,18	0,03	12	90	0,15	0,28
Палигорськіт черкаський	224	153	0,45	0,29	153	80	0,16	0,50
Каолініт глухівський	70	69	0,17	0,17	80	40	-	-

Природні глинисті мінерали є полімінеральними високодисперсними системами із хімічним складом, що коливається в широких межах. Склад відбілюючих глин: 40–72 %  $\text{SiO}_2$ , від 5 до 33 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , від 1,2 до 15 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , до 7 %  $\text{CaO}$  до 8 %  $\text{MgO}$ , від 4 до 15 % оксидів лужних та інших металів, а також вода. Склад діатомітових земель, трепелів, опок: від 75 до 90 %  $\text{SiO}_2$ , від 1,5 до 9 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , решта оксиди  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{K}$  та інших металів, а також вода.

Адсорбційні та відбілюючі властивості природних адсорбентів і оптимальні умови їх термічної або хімічної активації визначаються на основі дослідження комплексу фізико-хімічних і адсорбційно-структурних властивостей. Кінцевим етапом лабораторних досліджень є встановлення придатності адсорбентів для конкретного технологічного процесу.

Найбільш поширеним видом активації природних глин є їх обробка мінеральними кислотами. Найчастіше застосовують 20% сульфатну та хлоридну кислоти. У результаті кислотної обробки повністю або частково видаляються оксиди кальцію, магнію, заліза, алюмінію, інших металів. Одночасно з цим при хімічній обробці підвищується кислотність глин, відбувається утворення додаткових пор, збільшується питома поверхня і об'єм пор. Питома поверхня глин, за літературними даними, коливається від 20 до 400 м<sup>2</sup>/г, але може досягати 500 м<sup>2</sup>/г, середній ефективний радіус пор змінюється від 3 до 100 нм [8]. Модифікування поверхні і структури глин може бути досягнуто в результаті обробки не тільки кислотами, а й іншими реагентами [9, 10].

За спостереженнями Батталової відбілююча здатність активованих глин тим вище, чим більша катіонообмінна ємність вихідної глини. Висока відбілююча здатність активованих монтморилонітових глин пов'язана з наявністю в них монтморилоніту, що характеризується кислими властивостями, тобто містить в обмінному положенні іони  $\text{H}^+$  і  $\text{Al}^{3+}$ . Видалення азоту і кисневмісних сполук відбувається внаслідок хемосорбції на кислотних центрах поверхні адсорбенту.

Заміна катіонів, що входять до складу монтморилоніту, на катіони великих розмірів призводить до «розкриття» міжшарового простору, який стає доступним для молекул вуглеводнів. Так, введення катіонів  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$  в решітку монтморилоніту збільшує адсорбційну ємність цього мінералу по *n*-гексану в 1,5 разу, а  $\text{Cs}^+$  – в 4,5 разу.

Природні адсорбенти застосовують в нафтопереробній промисловості для очищення і регенерації мастил, трансформаторних та інших спеціальних масел, для тонкої очистки та підвищення якості рідких палив. Крім того, їх використовують для освітлення фруктових соків, вин і пива, рафінування рослинних олій, очищення води. Широке і неухильне збільшення масштабів застосування природних адсорбентів обумовлено тим, що, володіючи розвинутою питоною поверхнею і специфічними властивостями, вони в десятки разів дешевше штучних адсорбентів [11]. У зв'язку з цим спрощується технологія їх застосування: зі схеми часто виключають стадію регенерації.

**Висновки.** Виявлення нових родовищ природних адсорбентів та їх всебічне дослідження з метою технологічного застосування є актуальною проблемою великого народногосподарського призначення. Поряд з пошуком родовищ великих промислових масштабів, представляє безперечний інтерес розвідка ефективних адсорбентів із запасами місцевого значення, для споживання їх в районі видобутку, що стимулює впровадження нових адсорбційних технологічних процесів, у тому числі для вирішення питань захисту навколишнього середовища.

## Література

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1984. – 592 с.
2. Murray H.H., Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. Applied clay science. – 2000 – V. 17 – P. 207–221.
3. Murray H.H., Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays. Elsevier. –2006. –179 p.
4. Парфит Г. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Г. Парфита, К. Рочестера ; пер. с англ. – М. : Мир, 1986. – 488 с.
5. Тарасевич Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. – К. : Наук. думка, 1975. – 352 с.
6. Хим. и технология топлив и масел. / В.И. Юзефович и др. – 1972. – № 1. – С. 59–61.
7. Wilson M. Rock-Forming Minerals, Sheet Silicates: Clay Minerals / Wilson M., Deer W., Howie R., Zussman J. // Geological Society, London. – 2013. – V. 3. – 736 p.
8. Brigatti M. Structures and mineralogy of clay minerals. Handbook of clay science / Brigatti M., Galan E., Theng B. // Elsevier. – 2006. – P. 19–69.
9. Гузенко Н.В. Адсорбционное модифицирование высокодисперсного кремнезёма поливинилпирролидоном / Гузенко Н.В., Пахлов Е.М., Липковская Н.А., Воронин Е.Ф. // Журн. прикл. химии. – 2001. – Т. 74, № 12. – С. 1957–1961.
10. Українські дисперсні мінерали в процесах очищення стічних вод : збірник матеріалів II-го Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю / В. В. Співак, М. М. Бабчук, І.М. Астрелін, О. Ф. Алексєєв – К. : Україна, 2011.