

С.А. АБДУЛИНА<sup>\*</sup>, М.А. САДЕНОВА<sup>1</sup>, М.Е. УТЕГЕНОВА<sup>1</sup>,  
Б.М. КАБЛАНБЕКОВ<sup>1</sup>, Т.А. РЫСПАЕВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Восточно-Казахстанский государственный технический университет  
им. Д. Серикбаева, Усть-Каменогорск, \*abdulina.saule@mail.ru

<sup>2</sup>Technischen Universitat Clausthal, Клаусталь-Целлерфельд, Германия

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ВОСТОЧНОГО КАЗАХСТАНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Изучены свойства природного минерального сырья Восточного Казахстана с целью оценки перспективы его использования в качестве носителя для катализаторов очистки газовых промышленных выбросов. В результате проведенного исследования установлено, что структура исходного природного клиноптилолита уже после прогрева при 500 °С подвергается деформации, которая выражается снижением интенсивности рефлексов основных структурных составляющих, а при высокотемпературной прокатке практически полностью разрушается. Получение смеси клиноптилолит/бентонит с соотношением 60:40 соответственно и прокаливание вплоть до 1000 °С способствует образованию твердых растворов на основе природных кварца и плагиоклаза. Установлено, что путем подбора состава клиноптилолит-бентонитовой пластической массы, условий синтеза и термической тренировки можно получить композиции в виде гранул, таблеток и блоков с заданными свойствами, удовлетворяющими требованиям для носителей катализаторов газоочистки.

**Ключевые слова:** клиноптилолит, бентонит, микроструктура, термостабильность, носитель.

**Введение.** Целью настоящей работы является исследование свойств минерального сырья Восточного Казахстана для получения носителей катализаторов газоочистки. Минеральные сорбенты являются полезными ископаемыми, которые могут без дополнительной обработки поглощать газы, жидкости, растворенные вещества, ускорять течение реакций. Объем и структуру использования природных минеральных сорбентов определяют в основном бентонитовые глины и цеолиты (типа клиноптилолита, далее клиноптилолит). Практический интерес к природным минеральным сорбентам обусловлен разнообразием, спецификой, зачастую уникальным характером свойств, доступностью получения, крупными ресурсами в недрах и возможностями применения с экономической выгодой в сравнении с другими видами сырья и синтетическими аналогами.

В настоящее время поиск методов приготовления эффективных катализаторов газоочистки ведется в направлении снижения себестоимости известных катализаторов путем замены бла-

городных металлов на более дешевые и доступные композиции. Реальной альтернативой может стать разработка катализаторов, содержащих переходные металлы на основе природного минерального сырья, благодаря наличию значительных запасов клиноптилолита и бентонита в Восточном Казахстане, что открывает возможности для системного исследования.

Известно, что все природные клиноптилолиты представляют собой кристаллические алюмосиликаты, содержащие оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, отличающиеся строго регулярной структурой пор, заполненных в обычных температурных условиях молекулами воды. Благодаря системе каналов и полосей, которые пронизывают кристаллы, клиноптилолит обладает хорошо развитой внутренней поверхностью, доступной для адсорбируемых молекул. Природный клиноптилолит легко подвергается регенерации и может быть повторно использован [1-4]. Бентонитовые глины представляют собой продукты естественного разрушения вулканических лав, пеплов, туфов под



Рисунок 1 – Карта месторождений цеолитов и бентонитов Казахстана

воздействием окружающей среды. Основным минералом в бентонитах является монтмориллонит, которому сопутствует каолинит, бейделит, примеси кварца, полевых шпатов. Высокая степень дисперсности частиц бентонитов обуславливает их исключительную пластичность.

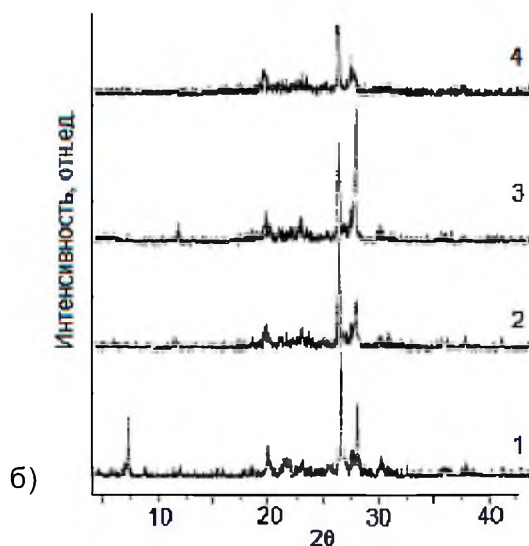
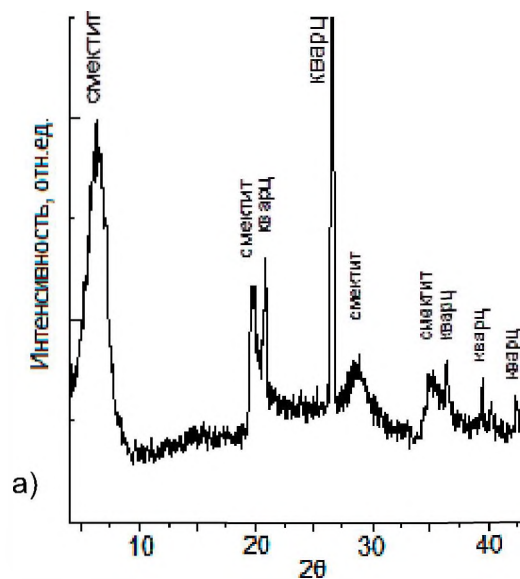
В Казахстане в настоящее время разведаны такие месторождения бентонитовых глин, как Чардарьинское, впадины Карагие, Кушмурунское, Верхне-Убаганское, Андреевское, Таганское, а также месторождения цеолитов: Тайжугенское, Кызыл-Адыр, Чапканайское, Алтын-Эмельское, Южное и Даубабинское (рисунок 1) [5,6].

**Экспериментальная часть.** В качестве объектов исследования были использованы природные сорбенты Казахстана и изготовленные на их основе носители катализаторов в виде гранул, таблеток и блоков по методике, описанной в [7]. Химический и фазовый состав изучаемых образцов исследовали на дифрактометре X'Pert PRO (Голландия). Исследуемые образцы предварительно измельчали до однородной пудры, насыпали в рентгеновскую кювету и выравнивали поверхность порошка в кювете стеклянной пластинкой. Выбор интервала термического превращения минералов соответствует диапазону рабочих температур для катализаторов газоочистки.

Термический анализ выполняли на дериватографе Q-1000/D. Съемка осуществлялась в воз-

душной среде, в диапазоне температур 20-1000 °C, режим нагрева – динамический ( $dT/dt = 10$  град/мин), эталонное вещество – прокаленный  $Al_2O_3$ , навеска образца – 100 мг с ценой деления шкалы изменения веса образца – 500  $\mu V$ . Чувствительность измерительных систем прибора для всех проб устанавливалась одинаковой:  $DTA = 250 \mu V$ ,  $DTG = 500 \mu V$ ,  $T = 500 \mu V$ . Идентифицирование компонентов порошковой пробы проводилось по морфологиям термических кривых и численных значений интенсивностей эндо- и экзотермических эффектов с использованием сопряженных с ними термогравиметрических показаний TG-линий.

Электронно-микроскопическое исследование образцов проводили на растровом электронном микроскопе марки JSM-6390LV (Jeol Япония) при ускоряющем напряжении от 5 до 20 кВ, снабженном детекторами обратно-рассеянных и вторичных электронов. Образцы исходных материалов в виде порошка наносили на двусторонний электропроводящий скотч. Для исследования увеличенных изображений микрообъектов, которые не видны невооруженным глазом, применяли оптический металлографический микроскоп Olympus BX 51, используя метод светлого поля в отраженном свете. Образцы исходных сорбентов (в виде таблеток) шлифовали на станке с применением мелкозернистой шлифовальной бумаги с размерами зерен от 14-20 до



а – бентонит, 100 °С; б – клиноптилолит 1 – 100; 2 – 500; 3 – 700; 4 – 1000 °С

Рисунок 2 – Спектры образцов после прогрева

7-10 мкм, при вращении со скоростью 400-500 оборот/мин.

**Обсуждение результатов.** Методом рентгенодифрактометрического анализа была изучена серия образцов, включающая объекты исследования – природные сорбенты – клиноптилолит и бентонит в исходном состоянии, а также смеси их основе. На первом этапе с целью изучения состава и свойств получили спектры природных сорбентов. Показано, что основными структурными составляющими бентонитовой глины являются кварц, монтмориллонит (рисунок 2), который обозначен как смектит, т.к. это другое название того же минерала, монтмориллонита, относящегося к группе смектитов. После прогрева клиноптилолита Тайжугенско-

го месторождения в интервале температур 500-1000 °С изменяется интенсивность рефлексов, представленных клиноптилолитом (9,9056), кварцем (26,7130) и альбитом (27,89). Постепенное увеличение температуры прогрева до 700 °С приводит к повышению интенсивности рефлексов кварца и альбита и исчезновению клиноптилолита. После прогрева при 1000 °С на дифрактограмме сохраняются лишь рефлексы кварца и альбита.

По данным анализа исходной смеси клиноптилолит-бентонит (60÷40 соответственно) (рисунок 3) установлено, что количество монтмориллонита в образце составляет 33 %, клиноптилолита – 10,6 %, остальные минералы: кварц, плагиоклаз и ортоклаз – 56,4 %. После прокаливания при 1000 °С на дифрактограмме наблюдается некоторое смещение межплоскостных расстояний кварца и плагиоклаза, что, вероятно, вызвано образованием твердых растворов на основе структуры природных кварца и плагиоклаза соответственно. Обнаруженные рефлексы муллита могут быть результатом разложения глинистых минералов.

Исследования с помощью термического анализа осуществляли в том же порядке, то есть сначала изучили свойства исходного Тайжугенского клиноптилолита, а затем клиноптилолит-бентонитовой смеси (рисунок 4).

Анализ дериватограммы клиноптилолита Тайжуген в интервале от 20 до 1000 °С выявил потерю веса в интервале температур 4,35 % ( $H_2O$ ), а дальнейшая убыль его массы на 2,85 %, вызвана выходом из структуры гидроксильной воды.

На дериватограмме клиноптилолит-бентонитовой смеси выявлено соответствие состава образца с реальной смесью и подтверждена в ней степень концентрации клиноптилолита и бентонита. Изучение термических характеристик комплекса, содержащего два гидросиликата, сопряжено с трудностями дифференциации их потерь веса в зонах температур одновременно обезвоживания. Данная порошковая смесь кремнистых образований в условиях динамического нагрева от 20 до 1000 °С дает серию термических эффектов, связанных с деструкцией ее водосодержащих минеральных включений. Термические кривые в каждом промежутке температур дают такие же эффекты, которые отмечаются на линиях отдельно нагреваемых проб бентонита и клиноптилолита. Нагревание порошковой смеси (клиноптилолит + бентонит) приво-



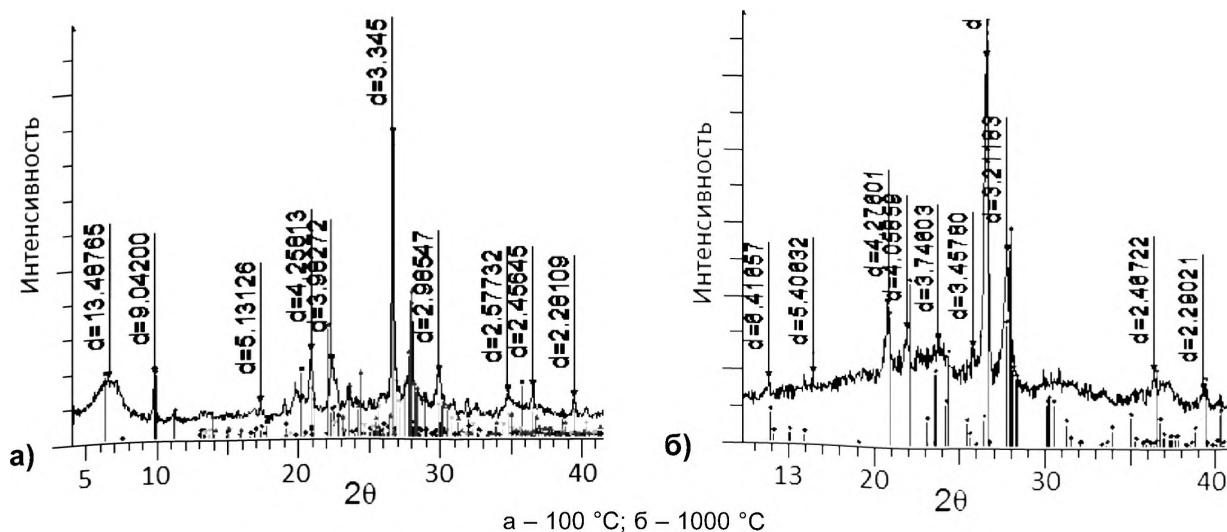
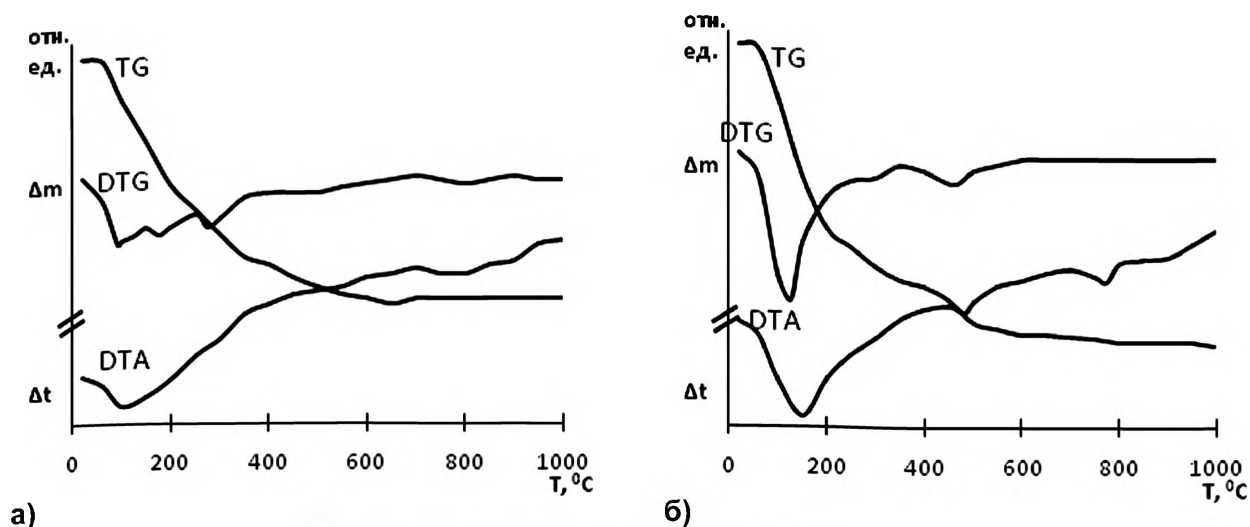


Рисунок 3 – Спектры смеси клиноптилолит/бентонит после прогрева



а – клиноптилолит; б – смесь клиноптилолит/бентонит

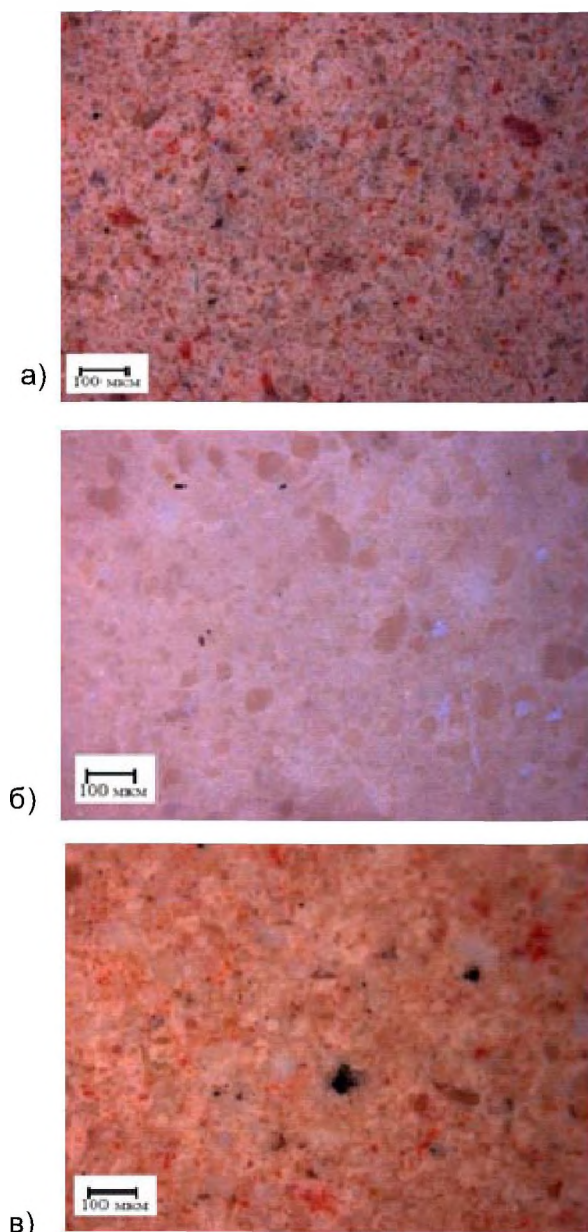
Рисунок 4 – Термические кривые

дит к поэтапному разложению ее составляющих. В пределах 60–220 °С проба теряет 7,45 % своего веса, затем по мере повышения температуры вплоть до 1000 °С потеря составляет 3,95 %. Низкотемпературную дегидратацию претерпевают как бентонит, так и клиноптилолит, при которой последний теряет 1,74 % своего веса. Масса бентонита уменьшается на 5,71 %. Обе потери веса протекают в одном интервале температур, хотя природа связи их в кристаллических структурах различна. Клиноптилолит в этом случае отдает адсорбированную воду, в то время как глинистая часть пробы теряет молекулы  $H_2O$  другой принадлежности – из межслоевого пространства кремнекислородного каркаса. Дальнейшее обезвоживание происходит в интервале 220–370 °С, за пределами которого оно

осуществляется преимущественно за счет диссоциации бентонита. Реакция оставляет на DTA-кривой явно выраженный эндотермический эффект в области 490 °С. Высокотемпературные изменения состояния смеси вызваны исключительно глинистым компонентом пробы. В пределах 700–800 °С члены монтмориллонитового ряда слоистых силикатов обычно имеют на DTA-кривых S-образный изгиб, связанный с переходом системы в новую фазу.

На следующем этапе изучена поверхность природных клиноптилолита и бентонита, а также их смеси с помощью оптического микроскопа при увеличении  $\times 100$  (рисунок 5).

Видно, что поверхность клиноптилолита тонкозернистая. Ввиду различия зерен имеет место ясно выраженное мозаичное строение. Зер-



а – клиноптилолит; б – бентонит;  
в – клиноптилолит/бентонит

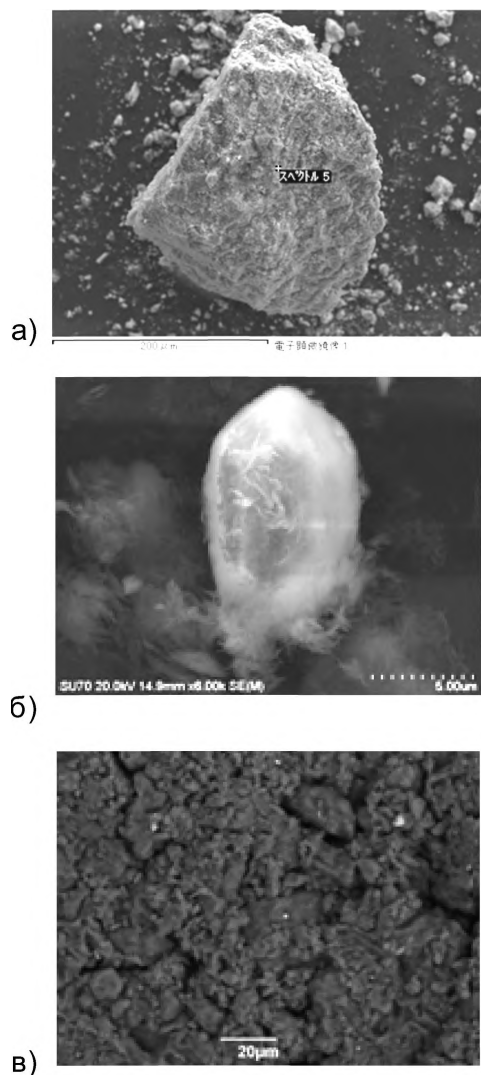
Рисунок 5 – Топография таблетированных образцов

на характеризуются неправильной формой и относительно маленькими размерами  $\sim 0,02$  мкм, достигая иногда  $0,1$  мкм. В исследуемом образце клиноптилолит имеет красный, белый и прозрачный цвета. Зерна клиноптилолита равномерно распределены по площади, часто имеют изогнутую форму вследствие сдавленности кварцевыми зернами. Включения кварца неправильной и округлой форм размером  $0,05-0,1$  мкм рассеяны равномерно по всей площади шлифа. Содержание форм сероватого оттенка алевритовой размерности представлены не окатанны-

ми зернами альбита. Основная часть поверхности исходного бентонита представлена однородной смесью тонкодисперсной глины. Наблюдаются отдельные зерна кварца, имеющие вид неправильных листочков с четкими контурами. Кварцевые зерна чистые, имеют кремовую, сероватую окраску с розовым оттенком, восковидны, блеск матовый. Минимальный размер составляет  $0,03-0,04$  мм, максимальный –  $0,15$  мм. Содержание кварца от площади всей поверхности составляет  $15-20$  %. Двухфазная структурная составляющая представляет собой смесь глинистого бентонита и клиноптилолита в соотношении  $40:60$  и имеет вид крупных и мелких чешуек, объединенных в ультрамикроагрегаты и микроагрегаты.

Электронно-микроскопические снимки исходного глинистого материала показали, что просматривается слоистая микроструктура материала, от которой зависят сорбционные свойства бентонита (рисунок 6). Клиноптилолит в основном имеет сложный рельеф микро-поверхности, образованный микрокристаллами и агрегатами, представленными в большинстве случаев тонкодисперсной массой. В образцах клиноптилолитовых пород обнаружены скопления микрокристаллов игольчатой формы, ломонтит присутствует в виде удлиненных призматических агрегатов, образующихся на стенках пор и трещин. Здесь же видны скопления по морфологии напоминающие микросферолиты, вероятно, они являются центрами новообразований. Микроструктура поверхности клиноптилолит-бентонитовой смеси отличается однородностью и высокой дисперсностью, видно, что сохраняется пористость образца.

Путем варьирования в широком интервале составов и температуры прокаливания на основе отечественных природных минералов были получены пресс-массы, из которых были изготовлены образцы носителя катализатора в виде таблеток, гранул и блоков и изучены их пластичность и механическая прочность [8-10]. Анализ контактов показал, что большинство известных каталитических систем базируется на использовании благородных металлов (Pt, Rh, Ru, Pd) либо их смесей, нанесенных на различные синтетические носители и поэтому отличается дороговизной (от  $1000$  \$/кг), тогда как разработка катализаторов на основе природного минерального сырья, с нанесенными переходными метал-



а – бентонит; б – клиноптилолит;  
в – клиноптилолит/бентонит  
Рисунок 6 – Микрофотографии  
исследуемых образцов

лами позволит снизить их себестоимость (200-250 \$/кг) и повысить доступность.

**Выводы.** Данные рентгеноструктурного исследования свидетельствуют о недостаточной термостабильности природного цеолита, но его структура может быть усовершенствована путем введения различных модификаторов и подбором режима термической тренировки образцов. Термические анализы показали хорошее соответствие состава смеси с количественным составом в ней клиноптилолита и бентонита.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Брек Д. Цеолитные молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 781 с.
- 2 Химия цеолитов и катализ на цеолитах: В 2 т./ Под ред. Дж. Рабо. – М.: Мир, 1980. – Т.1. – 512 с.

3 Novikova L., Belchinskaya L., Roessner F., Alsawalha M. Characterization of surface acidity and catalytic ability of natural clay minerals by means of test catalytic reaction // *Acta Geodyn. Geomater.* – 2013. – V.10. – № 4. – P. 475-484.

4 Rikhtegar N., Panahi H.A., Mansourt N. Chemical modification and characterization of clinoptilolite by 1,3-Phenylenediamine as a sorbent for the removal of NO<sub>2</sub> // *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management.* – 2013. – № 2. P. 182-189.

5 Обзор рынка бентонитовой глины и глинопо-  
рошка в СНГ. – М.: ИнфоМайн, 2014. – 6 изд. – 200 с.

6 Обзор рынка природных цеолитов в СНГ. – М.: ИнфоМайн, 2010. – 2 изд. – 89 с.

7 Технология катализаторов / Под ред.  
И. П. Мухленова. – Л.: Химия, 1989. – 188 с.

8 Abdulina S.A., Sadenova M.A. Moldabekov R.E. Utegenova M.E. Development and study of catalysts for industrial gas emissions cleaning // *Зеленая экономика – будущее человечества: Матер. Междунар. науч.-практ. конф., Усть-Каменогорск, Казахстан.* 2014. – Т.5. – С. 5-17.

9 Abdulina S.A., Sadenova M.A. Innovation technology of making bulk catalyst for NO<sub>x</sub> conversion of TPP (Thermal Power Plant) emissions // *International Symposium for Research Scholars on Metallurgy, Materials Science & Engineering.* – Chennai: IIT Madras, India. 2012. – P. 148-150.

10 Саденова М.А., Абдулина С.А., Утегенова М.Е., Акижанов Е.О., Кенетбаев Б.С. Математическое моделирование механической прочности носителей для катализаторов // *Совм. выпуск Вестн. ВКГТУ им. Д.Серикбаева и ИВТ Сиб.ОРАН.* – Усть-Каменогорск, 2013. – Ч.2. – С. 171-173.

#### REFERENCES

- 1 Brek D. *Tseolitnye molekuliarnye sita.* M.: Mir, 1976, 781s. (in Russ.).
- 2 Pod red. Dzh. Rabo. *Khimiya tseolitov i kataliz na tseolitakh.* M.: Mir, 1980, 1, 512. (in Russ.).
- 3 Novikova L., Belchinskaya L., Roessner F., Alsawalha M. *Acta Geodyn. Geomater*, 2013, 10, 4, 475-484. (in Eng.).
- 4 Rikhtegar N., Panahi H.A., Mansourt N. *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management*, 2013, 2, 182-189. (in Eng.).
- 5 *Obzor rynka bentonitovoi gliny i glinoporoshka v SNG.* M.: InfoMain, 2014, 6, 200. (in Russ.).
- 6 *Obzor rynka prirodnikh tseolitov v SNG.* M.: InfoMain, 2010, 2, 89. (in Russ.).
- 7 Pod red. I.P.Mukhlenova. *Tekhnologiya katalizatorov.* Leningrad: Khimiya, 1989, 188. (in Russ.).
- 8 Abdulina S.A., Sadenova M.A. Moldabekov R.E. Utegenova M.E. *Mater. Mezhdunar. nauch.-prakt. konf., Ust'-Kamenogorsk, Kazakhstan.* 2014, 5, 5-17. (in Russ.).
- 9 Abdulina S.A., Sadenova M.A. *International Symposium for Research Scholars on Metallurgy, Materials Science & Engineering, Chennai, IIT Madras, India.* 2012, 148-150. (in Eng.).

10 Sadenova M.A., Abdulina S.A., Utegenova M.E., Akizhanov E.O., Kenetbaev B.S. *Matematicheskoe modelirovanie mekhanicheskoi prochnosti nositelei*

*dlya katalizatorov. Sovm. vypusk Vestn. VKGTU im. D.Serikbaeva i IVT Sib.ORAN, Ust'-Kamenogorsk, 2013, 2, 171-173. (in Russ.).*

### Түйіндеме

Өнеркәсіптік газ лақтырындыларын тазартуға арналған катализаторлар үшін Шығыс Қазақстанның табиғи минералдық шикізатын тасымалдауыш ретінде қолданудың келешегін бағалау үшін оның қасиеттері зерттелген. Тайжүзген кенорнының цеолиті және Таған кенорнының бентонитінің және олардың қоспаларының құрылымының рентгендифрактометриялық талдау нәтижелері, олардың негізінде бастапқы компоненттер және композициялардың термиялық тұрақтылығы бойынша мәліметтер келтірілген. Гравиметриялық және микроскопиялық зерттеулердің нәтижелері негізінде технологиялық регламент негізделіп, ол қалыптаушы материалды даярлау, алныған үлгілерді экструзиялық қалыптау немесе ары қарайғы күйежен-тектеуді еткізу арқылы нығыздаудан құралатын катализаторлардың тасымалдауышын даярлау технологиясын әзірлеу кезінде қолданылуына болады. Катализатордың тасымалдауышын түйіршіктер, таблеткалар және блоктар түрінде ұнтақты металлургия әдістерімен синтезеді.

**Түйін сөздер:** сорбент, цеолит, бентонит, микроқұрылым, термотұрақтылық.

### Summary

The properties of natural mineral raw materials of Eastern Kazakhstan have been studied in order to estimate perspectives of their usage as catalyst carrier for purification of gaseous industrial emissions. The results of X-ray diffraction analysis of structure of Taizhuzgen zeolite and bentonite from Taganskoye deposit as well as their mix are represented. Besides thermal stability data of initial components and compositions on their basis are given. Derivatograms and photos of the studied samples that have been done by means of scanning, electronic, and optical microscopy are shown. It was found that the structure of initial natural clinoptilolite deformed already at 500 °C, and completely disintegrated at high temperature glowing. Obtaining of a mix clinoptilolite / bentonite with ratio 60:40 respectively and sintering up to 1000 °C promotes formation of solid solutions on the basis of natural quartz and plagioclase. The obtained experimental data were used for developing catalyst carriers technology that includes preparation of molding material, extrusion formation or compressing with further sintering of the obtained samples. Catalysts carriers were synthesized by methods of powder metallurgy in the form of granules, pellets and blocks.

**Key words:** sorbent, zeolite, bentonite, microstructure, thermal stability, sintering, powder metallurgy.

Поступила 19.06.2014

