

КИСЛОТНАЯ АКТИВАЦИЯ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ

Л.В. Мосталыгина, Е.А. Чернова, О.И. Бухтояров

Проведена активация бентонитовой глины растворами 0,1 М и 1,8 М соляной кислоты. С помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа и сканирующей электронной микроскопии установлен химический состав и морфология частиц полученных образцов. Выяснено, что минерал монтмориллонит, основной компонент исследуемой бентонитовой глины, представлен кальциевой формой (СаМ). В результате обработки бентонитовой глины растворами разбавленных кислот происходит удаление обменных катионов с сохранением основных структурных ионов монтмориллонита.

Ключевые слова: монтмориллонит, кислотная активация, обменные катионы.

Введение

Бентонитовые глины представляют собой хорошие недорогие сорбенты для различных веществ, таких как ионы тяжелых металлов [1], органические красители [2]. Сорбция происходит благодаря наличию в составе глин слоистых силикатов (филлосиликатов, смектитов), таких как монтмориллонит, палыгорскит, иллит.

Основным пороодообразующим минералом бентонитовых глин является монтмориллонит, структура которого включает в себя слои кремнийкислородных тетраэдров, между которыми заключены алюминийкислородные октаэдры. Частичное изоморфное замещение ионов Al^{3+} ионами Mg^{2+} , а также ионами Fe^{2+}/Fe^{3+} и в меньшей мере ионов Si^{4+} ионами Al^{3+} приводит к возникновению структурного отрицательного заряда, который компенсируется межслоевыми (обменными) катионами. Как правило, обменными катионами являются Ca^{2+} и Na^+ . Монтмориллонит является наиболее изученным минералом [3]. Особенностью структуры монтмориллонита является расширяющаяся кристаллическая решетка, благодаря которой минерал может быть модифицирован крупными органическими молекулами [4], в результате чего область практических приложений бентонитовых глин резко расширяется.

Кислотная активация бентонитовой глины является распространенным способом получения пористых сорбентов для органических и неорганических веществ [5, 6], кислотных катализаторов [4, 7]. Кроме того, кислотная активация с сохранением слоистой структуры необходима как начальный этап химического модифицирования филлосиликатов [8].

Основные параметры кислотной активации, такие как природа и концентрация кислоты, температура и время активации, соотношение глина/раствор кислоты варьируют в зависимости от дальнейшего применения целевого продукта. Известно, что на начальном этапе кислотной активации обменные катионы замещаются на ионы водорода, получается так называемый Н-бентонит. Далее, в зависимости от концентрации кислоты, происходит вымывание структурных катионов в следующей последовательности: $Mg^{2+} > Fe^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+}$ [9]. Таким образом, глинистые минералы, структура которых содержит значительное количество ионов магния, быстрее разрушаются при воздействии кислот.

Следует отметить, что активация должна быть экономически эффективной. Предпочтение отдается, по возможности, разбавленным растворам кислот, сравнительно невысоким температурам и времени активации. Необходимо также учесть, что промывание глины от избытка кислоты является довольно трудоемким процессом, поэтому в большинстве случаев желательно заранее рассчитать оптимальную концентрацию кислоты, учитывая особенности химического состава природной глины, наличие примесей. Исследованию физико-химических параметров глин различных месторождений, активированных различными кислотами, посвящено достаточно работ [9–14]. Изучены особенности изменения химического состава и структуры глинистых минералов в результате воздействия растворов фосфорной, серной, соляной кислот в диапазоне concentra-

ций от 0,5 М до 6 М при различных температурах (от 80 до 100 °С). Так, например, в работе [12] с помощью рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии изучены образцы бентонитовой глины месторождения Тулант (Монголия), подвергшиеся кислотной активации 2 М соляной кислотой при температуре 80 °С в течение 0,5–12 часов. Установлено, что в течение 2 часов кислотной активации происходит удаление ионов Ca^{2+} на 82,2 %, одновременно уменьшается количество ионов Mg^{2+} на 30,6 % и ионов Fe^{3+} – на 30,1 %. Авторы работы заключают, что уже на ранних этапах активации удаляется значительное количество обменных ионов, а также начинается высвобождение структурных катионов из кристаллической решетки смектита. Авторы отмечают также, что наличие примесей, таких как полевой шпат, кальцит затрудняет полное удаление ионов Ca^{2+} и K^{+} из образцов глины.

Интересным направлением является кислотная активация органоимодифицированных глин [4, 13]. Так, в исследовании [13] проведена интеркаляция глинистых минералов различных месторождений с помощью солей тетраалкиламмония с последующей кислотной активацией соляной кислотой. В результате получены гидрофобные кислотные катализаторы для органического синтеза.

Следует отметить, что выбор кислоты зависит от химического состава нативной глины и дальнейшего применения активированных образцов. Азотная и серная кислоты легко окисляют органические компоненты, которые присутствуют в образцах глин. Эти кислоты часто применяют на стадии очистки бентонитовых глин. Соляная кислота способствует переводу смектитов в Н-форму без побочных процессов окисления. Поэтому наиболее часто для кислотной активации глины применяется соляная кислота.

Условия кислотной обработки бентонитовых глин различных месторождений индивидуальны, поэтому актуальным является исследование кислотной активации глины каждого месторождения. Особенно актуальной является проблема поиска оптимальных условий кислотной активации глины с сохранением структуры глинистых минералов. В настоящей работе проведено исследование влияния воздействия разбавленных растворов соляной кислоты на химический состав и структуру бентонитовой глины Зырянского месторождения Курганской области.

Результаты и их обсуждение

Для работы использовали обогащенную фракцию глины, которую получали следующим образом: готовили суспензию 30 г нативной глины в 300 мл дистиллированной воды при тщательном перемешивании; при этом частицы всех минералов, входящих в состав глины, делились на фракции. Полученную суспензию оставляли на сутки. Далее обогащенную фракцию глины отделяли центрифугированием при 7000 об/мин в течение 5 мин. Полученную фракцию высушивали на воздухе в течение 12 часов, затем при температуре 65 °С – в течение 12 часов.

Активацию проводили соляной кислотой концентрации 0,1 М и 1,8 М при температуре 88 °С в течение двух часов. После активации суспензию глины немедленно остужали, приливая к 200 мл дистиллированной воды. Далее глину промывали несколько раз дистиллированной водой, центрифугировали и высушивали в течение 12 часов при комнатной температуре, затем в течение 12 часов – при температуре 65 °С, растирали в ступке и хранили в полиэтиленовых емкостях.

Химический анализ образцов бентонитовой глины проведен на энергодисперсионном спектрометре «Oxford INCA X-max 80», установленном на сканирующем электронном микроскопе «JEOL JSM 7001 F». Химический состав образцов глины приведен в таблице.

Химический состав образцов бентонитовой глины

Образец	Нативная глина	Обогащенная глина	Активированная 0,1М HCl глина	Активированная 1,8М HCl глина
Вещественный состав	Содержание, %			
SiO_2	53,61	50,08	50,66	51,11
Al_2O_3	11,38	12,40	13,41	12,46
Fe_2O_3	7,59	7,63	8,09	6,38
TiO_2	1,05	1,00	1,03	0,88
Na_2O	0,43	0,40	0,13	0,03
K_2O	1,2	0,89	0,89	0,82
CaO	0,91	0,84	0,27	0,07
MgO	1,33	1,40	0,85	0,71
SO_2	0,0749	0,015	0,015	0,04

Из таблицы можно заключить, что обработка соляной кислотой концентрацией 0,1 М приводит к снижению содержания катионов кальция и натрия, причем соотношение Ca/Na стабильно сохраняется как 2 : 1. Снижение концентрации ионов кальция и натрия происходит на 67,9 и 67,5 % соответственно. Одновременно на 39,2 % уменьшается количество ионов магния, что свидетельствует, возможно, о начале вымывания структурных катионов. Количество ионов калия остается неизменным, и можно предположить, что данный катион входит в состав полевого шпата, устойчивого к воздействию кислот [12]. После обработки 1,8 М соляной кислотой содержание ионов кальция приближается к минимальному уровню. Содержание ионов кальция и натрия уменьшается на 91,7 и 92,5 % соответственно; количество ионов магния снижается на 49 %. Содержание катионов алюминия и кремния остается неизменным, следовательно, в целом сохраняется структура глинистых минералов.

По данным сканирующей электронной микроскопии и химического анализа минерал монтмориллонит, входящий в состав бентонитовой глины Зырянского месторождения, относится к Са-типу (рис. 1, а, б) [15].

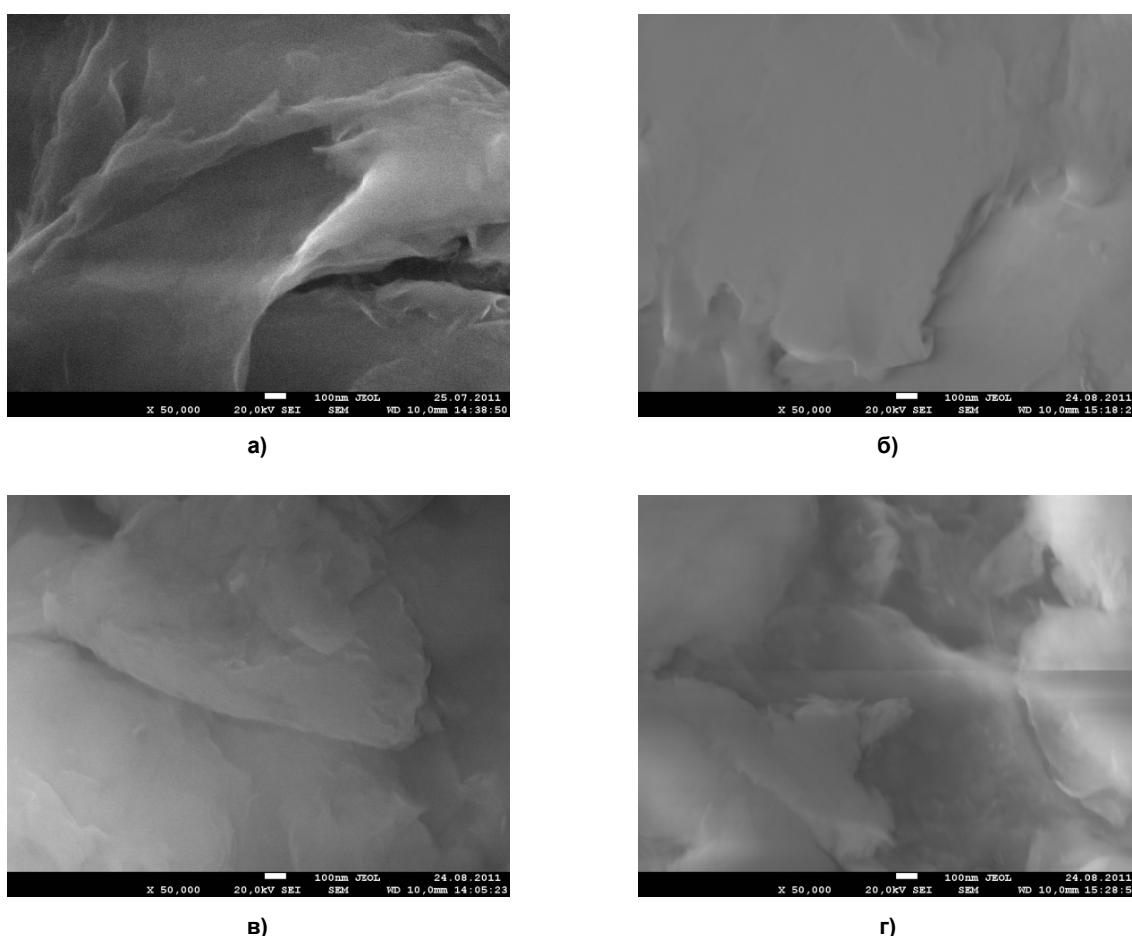


Рис. 1. Электронные микрофотографии образцов бентонитовой глины: а – нативная глина; б – обогащенная глина; в – образец кислотноактивированный 0,1М HCl; г – образец кислотноактивированный 1,8М HCl

В отличие от Na-монтмориллонитов, частицы которых зачастую обладают вытянутой брусковидной формой [16], частички Са-монтмориллонита формируют слои, плотно прилегающие друг к другу. При кислотной активации происходит разделение плотноупакованных слоев монтмориллонита на отдельные листочки (рис. 1, в, г).

Заключение

Монтмориллонит, входящий в состав бентонитовой глины Зырянского месторождения, представлен Са-формой.

Кислотная активация бентонитовой глины 0,1 М раствором соляной кислоты приводит к удалению ионов кальция и натрия на 67,9 и 67,5 % соответственно, вымывание ионов магния происходит на 39,2 %.

Активация бентонитовой глины раствором 1,8 М соляной кислоты приводит к снижению концентрации ионов кальция на 91,7 %, ионов натрия на 92,5 %, удаление ионов магния происходит на 49 %.

Таким образом, для практически полного удаления обменных катионов Ca^{2+} и Na^{+} из межслоевого пространства исследуемой бентонитовой глины рекомендуется активация 1,8 М соляной кислотой в течение 2 часов при температуре 88 °С. В результате активации сохраняется слоистая структура глинистых минералов, что очень важно для дальнейшего модифицирования поверхности полученных образцов.

Литература

1. Naseem, R. Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as adsorbent / R. Naseem, S.S. Tahir // *Wat. Res.* – 2001. – Vol. 35, № 16. – P. 3982–3986.
2. Eren, E. Removal of basic dyes using raw and acid-activated bentonite samples / E. Eren, B. Afşin // *J. of Hazard. Mat.* – 2009. – Vol. 166, № 2. – P. 830–835.
3. Meunier, A. *Clays* / A. Meunier. – Heidelberg: Springer, 2005. – 472 p.
4. Breen, C. Acid-activated organoclays: preparation, characterization and catalytic activity of polycation-treated bentonites / C. Breen, R. Watson // *Appl. Clay Sci.* – 1998. – Vol. 12, № 6. – P. 479–494.
5. Christidis, G.E. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands Milos and Chios, Aegean, Greece / G.E. Christidis, P.W. Scott, A.C. Dunham // *Appl. Clay Sci.* – 1997. – Vol. 12, № 4. – P. 329–347.
6. Eloussaief, M. Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb (II) from aqueous solutions / M. Eloussaief, M. Benzina // *J. of Hazard. Mat.* – 2010. – Vol. 178, № 1–3. – P. 753–757.
7. Hart, M.P. Surface acidities and catalytic activities of acid-activated clays / M.P. Hart, D.R. Brown // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical.* – 2004. – Vol. 212, № 1–2. – P. 315–321.
8. Suarya, R. Interkalasi tetraetil ortosilikat (TEOS) para lempung teraktifasi asam sulfat dan pemanfaatannya sebagai adsorben warna limbah garmen / R. Suarya, A.A. Bawa Putra, dan Devi Wisudawan // *Jurnal Kimia.* – 2010. – Vol. 1, № 4. – P. 43–48.
9. Novaković, T. Synthesis and characterization of acid-activated Serbian smectite clays obtained by statistically designed experiments / T. Novaković, L. Rozić, S. Petrović et al. // *J. Chem. Eng.* – 2008. – Vol. 137, № 2. – P. 436–442.
10. Адсорбционные характеристики нанопористого монтмориллонита, активированного фосфорной кислотой / Л.И. Бельчинская, К.А. Козлов, С.С. Читечан и др. // *Физикохимия поверхности и защита металлов.* – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 295–299.
11. Salem, A. Physicochemical variation in bentonite by sulfuric acid activation / A. Salem, L. Karimi // *Korean J. Chem. Eng.* – 2009. – Vol. 26, № 4. – P. 980–984.
12. Characterization of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia) / J. Temuujin, Ts. Jadambaa, J. Burmaa et al. // *Ceramics International.* – 2004. – Vol. 30, № 2. – P. 251–255.
13. Breen, C. Acid activated organoclays: preparation, characterization and catalytic activity of acid treated tetraalkylammonium exchanged smectites / Breen C., Watson R., Madejová J. et al. // *Langmuir.* – 1997. – Vol. 13, № 24. – P. 6473–6479.
14. Heyding, R.D. Acid activation of montmorillonite / R.D. Heyding, R. Ironside, A.R. Norris // *Can. J. Chem.* – 1960. – Vol. 38, № 4. – P. 1003–1015.
15. Sadek, O.M. Ca-montmorillonite clay as thermal energy storage material // O.M. Sadek, W.K. Makhamer // *Thermohim. Acta.* – 2000. – Vol. 363, № 1–2. – P. 47–54.
16. Композиционные наноматериалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов / В.П. Финевич, Н.А. Аллерт, В.К. Карпова и др. // *Рос. хим. журнал.* – 2007. – Т. LI, № 4. – С. 69–74.

Поступила в редакцию 17 мая 2012 г.

ACID ACTIVATION OF BENTONITE CLAY

The activation of bentonite clay with 0,1 M and 1,8 M hydrochloric acid solution was carried out. The EDS analysis and scanning electron microscopy were used to determine the chemical composition and morphology of the particles of obtained samples. Montmorillonite, the main component of the examined clay is represented by Ca-form (CaM). The treatment of clay samples with diluted acid solutions results in the interlayer cations removal while the structural ions of montmorillonite were preserved.

Keywords: montmorillonite, acid activation, exchangeable cations.

Mostalygina Lydia Vitaljevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Physical and Applied Chemistry Subdepartment. Kurgan State University. 25, Gogol avenue, Kurgan, 640669.

Мосталыгина Лидия Витальевна – кандидат химических наук, доцент, кафедра физической и прикладной химии, Курганский государственный университет. 640669, г. Курган, ул. Гоголя, 25.

E-mail: mlida59@rambler.ru

Chernova Ekaterina Alexandrovna – postgraduate student Physical and Applied Chemistry Subdepartment. Kurgan State University. 25, Gogol avenue, Kurgan, 640669.

Чернова Екатерина Александровна – аспирант, кафедра физической и прикладной химии, Курганский государственный университет. 640669, г. Курган, ул. Гоголя, 25.

Bukhtoyarov Oleg Ivanovith – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Physical and Applied Chemistry Subdepartment. Kurgan State University. 25, Gogol avenue, Kurgan, 640669

Бухтояров Олег Иванович – доктор химических наук, профессор, кафедра физической и прикладной химии, Курганский государственный университет. 640669, г. Курган, ул. Гоголя, 25.