

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.72

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ И ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ
БЕНТОНИТОПОДОБНЫХ ГЛИН НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ Fe^{3+} В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2022 г. А. И. Везенцев^{a,*}, Н. А. Воловичева^{a,**}, С. В. Королькова^{a,***}, П. В. Соколовский^{b,****}

^a Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, 308015 Россия

^b Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vesentsev@bsu.edu.ru

**e-mail: volovicheva@bsu.edu.ru

***e-mail: korolkova@bsu.edu.ru

****e-mail: carbsorb@gmail.com

Поступила в редакцию 24.05.2021 г.

После доработки 24.05.2021 г.

Принята к публикации 28.05.2021 г.

Исследовано влияние способа активации бентонитоподобной глины (кислотной, щелочной и комплексной) на адсорбционные характеристики по отношению к ионам Fe^{3+} в статических условиях. Установлен механизм кислотной и щелочной активации монтмориллонита в зависимости от концентрации активирующего агента. В качестве активирующих агентов использованы растворы серной кислоты и гидроксида лития. Установлено, что в процессе комплексной обработки обогащенной глины, включающей активацию серной кислотой и гидроксидом лития, происходит увеличение ее поглотительной способности по отношению к ионам Fe^{3+} в 2.0–9.4 раза.

Ключевые слова: бентонит, монтмориллонит, просвечивающая электронная микроскопия, удельная поверхность, пористость, сорбция, изотермы сорбции

DOI: 10.31857/S0044453722010265

Глинистые минералы и породы на их основе широко используются в различных отраслях хозяйственной деятельности человека. Доступность и распространенность данного сырья сочетаются с уникальными сорбционными характеристиками, а также гибкостью структуры по отношению к воздействию различных модификаторов органического и неорганического происхождения [1–3]. Одно из направлений, представляющих научный и практический интерес, – применение глин для сорбционной очистки природных и сточных вод от ионов тяжелых металлов. Высокими поглотительными показателями отличаются глинистые породы на основе слоистых гидроалюмосиликатов структурного типа 2 : 1 с разбухающей кристаллической решеткой. К данной группе минералов относится наноструктурный монтмориллонит. Толщина элементарного пакета монтмориллонита, состоящего из двух внешних кремнекислородных тетраэдрических сеток и одной внутренней алюмогидроксилкислородной сетки, равна 0.94 нм. Толщина межпакетного пространства может варьироваться в зависимости от содержания воды и состава катионообменного комплекса и достигать 3 нм [4, 5].

Структурная модель кристаллической решетки монтмориллонита была предложена Гоффманом, Энделлом и Вальмом еще в 1933 г. и позднее несколько усовершенствована Маршаллом и Хендриком (рис. 1).

Однако, мы полагаем, что в структуре монтмориллонита ключевую роль играют катионы металлов: кремния, алюминия, железа, магния. Нами была предложена модель кристаллической решетки указанного минерала, представленная на рис. 2.

Кристаллическая решетка монтмориллонита отличается электрической неуравновешенностью, создаваемой избытком отрицательных зарядов. К одной из причин несбалансированности зарядов тетраэдрических и октаэдрических слоев кристаллической решетки монтмориллонита можно отнести изоморфные замещения, вследствие которых и возникает избыток нескомпенсированных отрицательных зарядов. Так, например, в тетраэдрическом слое характерны незначительные изоморфные замещения ионов Si^{4+} на Al^{3+} [6–8]. Также в тетраэдрическом слое возможна замена кремния на фосфор, а в октаэдриче-

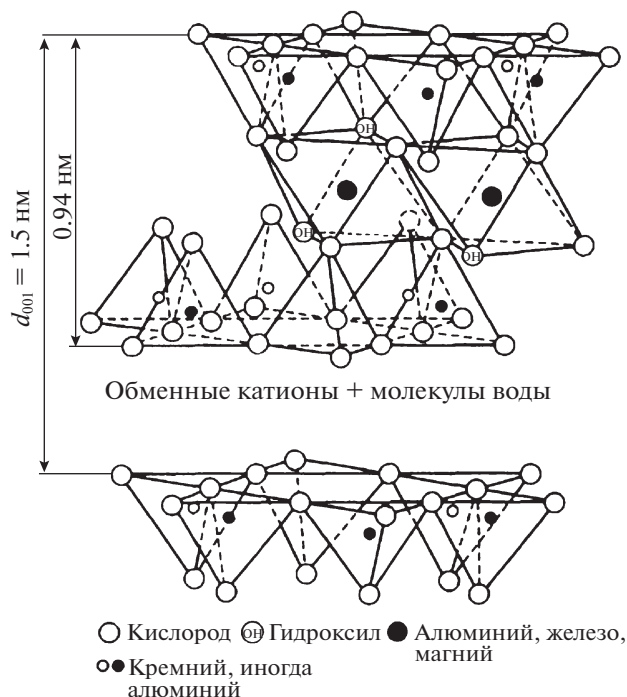


Рис. 1. Схема кристаллической решетки монтмориллонита по Маршаллу и Хендриксу [4].

ском — Al^{3+} способен замещается на Mg^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Li^{+} и т.д. Суммарный отрицательный заряд компенсируется катионами, которые адсорбируются на поверхности монтмориллонита в межслоевом пространстве, а также вокруг элементарных структурных пакетов.

Кислотная и щелочная активация монтмориллонита позволяет более эффективно производить обмен катионов в его структуре, а также способствует образованию кислотных и основных центров на поверхности. Известно, что на начальном этапе кислотной активации обменные катионы замещаются на ионы водорода, получается так называемая Н-форма бентонита. Далее, в зависимости от концентрации кислоты, происходит вымывание структурных катионов в следующей последовательности: $\text{Mg}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+}$ [9]. 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 глине. Эти кислоты часто применяют на стадии очистки бентонитовых глин. Соляная кислота способствует более эффективному переводу смектитов в Н-форму без побочных процессов окисления. Поэтому наиболее часто для кислотной активации глины применяется соляная кислота. Условия кислотной обработки бентонитоподобных глин различных месторождений индивидуальны, поэтому актуален подбор параметров кислотной активации глины для каждого месторождения. Особенно актуальна проблема поиска оптимальных условий кислотной активации глины с сохранением структуры глинистых минералов.

Перспективный метод активации бентонитоподобных глин — щелочная активация. Данный метод более универсален по сравнению с кислотной активацией, как по получению более активных сорбентов, так и по меньшим требованиям к исходному

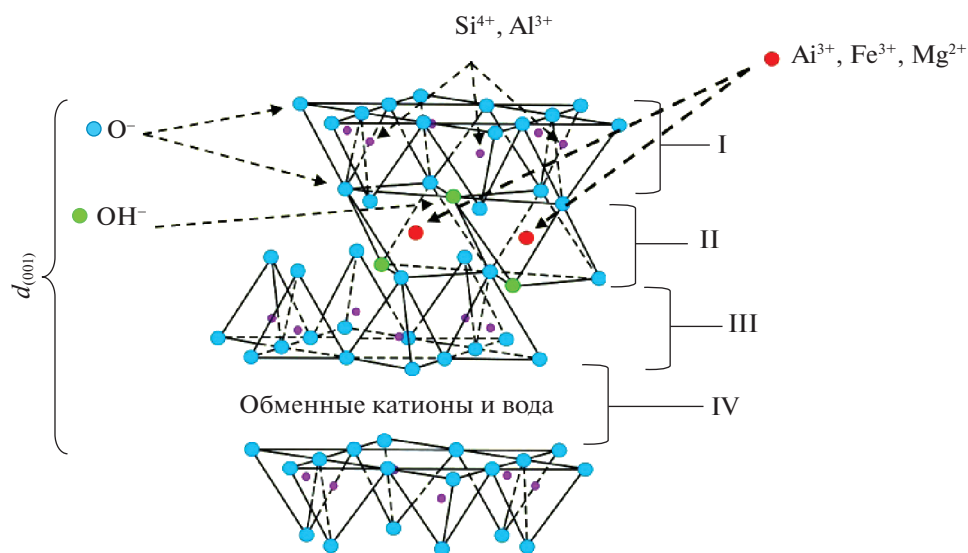


Рис. 2. Усовершенствованная модель кристаллической решетки монтмориллонита; I — тетраэдрический, II — октаэдрический, III — тетраэдрический слой, IV — межпакетное пространство.

сырью. В качестве щелочных агентов используют как гидроксиды щелочных металлов, так и смеси гидроксида кальция с солями минеральных кислот (NaCl , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , Na_2CO_3 и др.).

Щелочная активация природных алюмосиликатов по сравнению с кислотной имеет ряд принципиальных отличий, связанных как с механизмом растворения глинистых минералов, так и с составом продуктов, образующихся в растворе. При щелочной обработке гидроксидами натрия и кальция в присутствии указанных солей в активирующем растворе будут переходить не только в оксиды алюминия, железа, магния и других металлов, но и в диоксид кремния, что при последующем осаждении гидроксидов совместно с активируемой глиной может приводить к образованию алюмосиликатного компонента, гидросиликатов кальция и алюминия, а также соединений, обладающих собственной развитой пористой структурой и имеющих кислую природу поверхности [10].

Цель настоящего исследования – сравнительная оценка сорбционной активности бентонитоподобной, подвергнутой кислотному, щелочному и комплексному кислотнo-щелочному модифицированию глины по отношению к ионам железа (III). В качестве активирующих агентов применяли серную кислоту, а также гидроксид лития в различных концентрациях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве материала исследования использовали обогащенную глину месторождения “Поляна” (Шебекинский район, Белгородская область) с содержанием монтмориллонита до 65 мас. %. Кислотную обработку проводили согласно экспериментальной методике, описанной в работе Ш.Б. Баталовой [11]. Измельченную и просеянную через сито с размером ячеек 80.0 мкм глину заливали 10%-ным раствором серной кислоты. Массовое соотношение глина : раствор кислоты составляло 1 : 4. Полученный раствор нагревали в течение 6 ч на кипящей водяной бане при постоянном перемешивании. По окончании процесса материал тщательно промывали дистиллированной водой до полного удаления сульфат-ионов, которые определяли по отрицательной реакции с Ba^{2+} . Щелочную активацию проводили раствором гидроксида лития с концентрацией 2.5, 5.0 и 10.0 мас. %. Массовое соотношение глина : модифицирующий агент составляло 1 : 0.09–0.36. Смесь перемешивали и нагревали в течение 6 ч при температуре 80–100°C. По завершении процесса полученный продукт промывали до удаления избытка гидроксида лития, рН контролировали в пределах 8.5–9.5. В результате получали серию образцов: ГО – обогащенная глина; ГМК – глина, модифицированная серной кислотой;

ГМЩ – глина обогащенная, обработанная растворами гидроксида лития в соответствующем массовом соотношении 1 : 0.09–0.36; ГКЩ – глина кислотно-активированная, обработанная растворами гидроксида лития в соответствующем массовом соотношении 1 : 0.09–0.36.

Химический состав экспериментальных образцов определяли методами классической аналитической химии, а также с использованием энергодисперсионного анализа EDAX, совмещенного с растровым электронным микроскопом Quanta 200 3 D. Светлопольное электронно-микроскопическое исследование глины, в сочетании с микродифракцией электронов и энергодисперсионным определением химического состава, проводили с использованием трансмиссионного электронного микроскопа JEM-2100, оснащенного электронной пушкой 200 кВ и энергетическим фильтром, позволяющим производить локальное определение химического состава исследуемого объекта, включая распределение элементов вдоль заданного отрезка или внутри выбранной области. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Ultima IV XRD-320 по методу порошка в диапазоне двойных углов $2\Theta = 4^\circ\text{--}64^\circ$ в автоматизированном режиме.

Удельную поверхность исследованных образцов определяли на автоматическом анализаторе удельной площади поверхности и пористости TriStar II 3020. Истинную плотность образцов устанавливали пикнометрическим методом.

Определение величины электрокинетического потенциала образцов, находящихся в состоянии суспензии, (дисперсионная фаза – дистиллированная вода) проводили на анализаторе Zetasizer Nano ZS.

Способность тестовых образцов поглощать катионы Fe^{3+} оценивали в статических условиях с использованием модельных водных растворов методом переменных концентраций при постоянном массовом соотношении фаз глина : раствор = 1 : 100. Растворы термостатировали при 295 К в течение 60 мин. Модельные водные растворы готовили с использованием хлорного железа. С целью предотвращения гидролиза указанной соли в раствор добавляли несколько капель серной кислоты, разбавленной дистиллированной водой в соотношении 1 : 5. По завершении экспозиции суспензию фильтровали. Остаточную концентрацию ионов Fe^{3+} в фильтрате определяли спектрофотометрически при длине волны 425 нм. Методика анализа основана на образовании окрашенного в желтый цвет комплекса дисульфосалицилата железа в щелочной среде (рН 9–11.5), создаваемой раствором аммиака. Предел обнаружения – 0.2 мг/л.

Таблица 1. Химический состав экспериментальных образцов глины, мас. % (п.п.п. – потери при прокаливании)

Образец	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	п.п.п.
ГО	63.23	16.73	3.36	0.60	2.20	3.20	1.95	2.06	–	6.80
ГМК	73.25	14.43	2.51	0.52	1.94	0.65	1.06	0.29	–	5.35
ГМЩ 1 : 0.09	60.12	15.63	4.73	0.60	3.43	4.31	2.08	1.85	1.04	6.21
ГМЩ 1 : 0.18	60.16	15.60	4.70	0.41	3.42	4.23	1.97	1.48	1.23	6.80
ГМЩ 1 : 0.36	58.87	15.61	4.74	0.50	3.92	4.80	2.05	1.47	1.30	6.74
ГКЩ 1 : 0.09	70.30	14.27	2.33	0.60	2.71	1.85	1.08	0.23	1.07	5.56
ГКЩ 1 : 0.18	70.23	13.85	2.18	0.55	2.52	1.89	1.07	0.33	1.51	5.87
ГКЩ 1 : 0.36	70.26	13.54	2.40	0.55	2.49	1.83	1.04	0.35	1.71	5.83

На основании полученных результатов рассчитывали величину сорбционной емкости образцов по отношению к катионам железа (III) (A , ммоль/г):

$$A = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}})V}{m}, \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация катионов Fe³⁺ в растворе, ммоль/л; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация катионов Fe³⁺ в фильтрате, ммоль/л; m – масса навески сорбента, г; V – объем контактирующего модельного раствора, мл.

Для оценки сорбционных свойств применяли модель Ленгмюра в координатах линейной формы:

$$\frac{C_{\text{равн}}}{A} = \frac{1}{A_{\text{max}}K} + \frac{C_{\text{равн}}}{A_{\text{max}}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация катионов Fe³⁺ в фильтрате, ммоль/л; A_{max} – максимальная адсорбция катионов Fe³⁺, ммоль/г; K – константа Ленгмюра.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

После проведения кислотной, щелочной и комплексной активации бентонитоподобной глины исследован химический состав экспериментальных образцов, который представлен в табл. 1.

Установлено, что в процессе щелочной активации как обогащенной, так и кислотообработанной форм глины наблюдается тенденция уменьшения содержания оксидов SiO₂ и Al₂O₃. Данный факт, по всей видимости, объясняется разрушением в сильно щелочной среде тетраэдрического кремнекислородного и октаэдрического алюмокислородного слоев с последующим выходом в раствор силикатных и алюминатных ионов. Повышение концентрации гидроксида лития в модифицирующем растворе приводит к увеличению содержания Li₂O в экспериментальных образцах.

Предварительная кислотная обработка увеличивает количество вакантных позиций в структуре монтмориллонита, что подтверждается уменьшением содержания всех оксидов, за исключением диоксида кремния. Значительно снижается содержание катионов Ca²⁺ и Na⁺. Воздействие на окисленный монтмориллонит растворами щелочи позволяет провести интеркалляцию катионов Li⁺ в структуру монтмориллонита, что наблюдается при исследовании химического состава полученных образцов.

Минералогический состав полученных образцов представлен следующими фазами: монтмориллонит (кальциевая и натриевая формы), низкотемпературный тригональный кварц, иллит, каолинит, мусковит, кальцит, полевые шпаты. В процессе как кислотной, так и щелочной обработки фазовый состав материала не претерпевает существенных изменений.

При анализе электронных микрофотографий и микродифракционных картин (рис. 3) установлены принципиальные структурные изменения, которые претерпевают частицы монтмориллонита в процессе щелочной активации.

Светлопольное электронно-микроскопическое исследование обогащенной формы глины в сочетании с микродифракцией электронов показывает, что монтмориллонит представлен в структуре в виде тонких наноразмерных пленок кристаллического строения (рис. 3а).

Характерно наличие многочисленных перегибов на краях кристалла монтмориллонита, что является следствием слоистой структуры минерала. Размер частиц различен и варьируется от десятых долей до 3–5 мкм. Частицы поликристаллические, что влияет на формируемые ими микродифракционные картины, которые часто имеют кольцевой характер. В образцах глины наряду с монтмориллонитом присутствуют частицы, идентифицируемые как низкотемпературный тригональный кварц, мусковит и иллит.

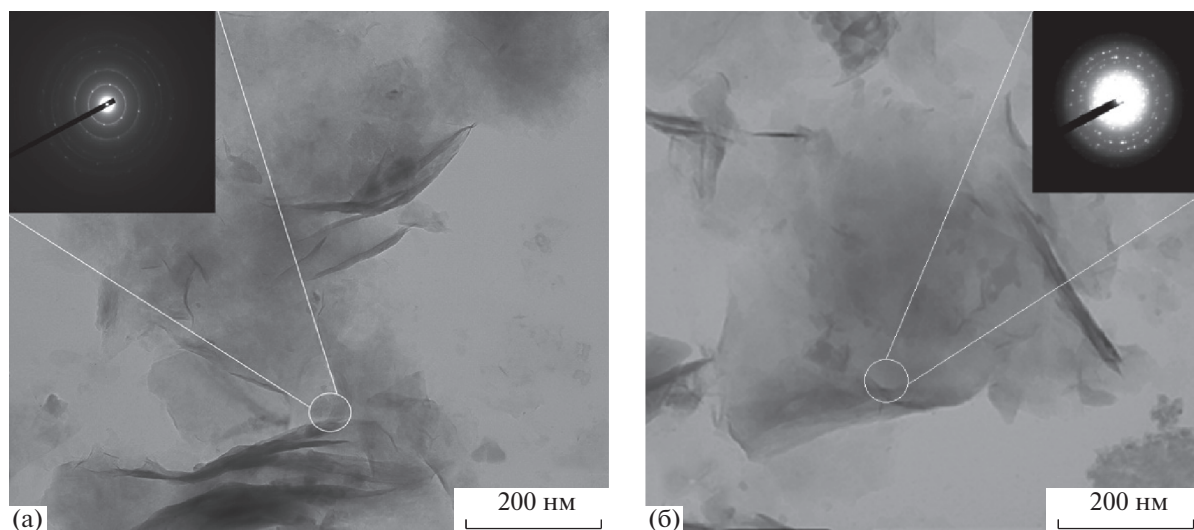


Рис. 3. Электронные микрофотографии и микродифракционные картины частиц монтмориллонита: а – обогащенная форма глины; б – глина, подвергнутая обработке 10%-ным раствором LiOH.

При анализе электронных микрофотографий образца глины, активированной гидроксидом лития (рис. 3б), установлено, что частицы монтмориллонита не меняют своей морфологии. Кислотная активация не приводит к деградации структуры монтмориллонита. Структурно-морфологические изменения, произошедшие в материале в процессе химической активации, нашли свое отражение в текстурных характеристиках получаемых опытных образцов (табл. 2).

Установлено, что в процессе кислотной обработки наблюдается увеличение удельной поверхности от 118 до 164 м²/г и пористости от 0.20 до 0.24 см³/г образца, что связано с частичной деалюминизацией кристаллической решетки монтмориллонита, а также удалением обменных катионов из межпакетных позиций [11]. Это сопровождается и уменьшением истинной плотности образца от 2.20 до 1.70 г/см³. При обработке глинистого субстрата растворами гидроксида лития наблюдается тенденция уменьшения удельной поверхности и пористости получаемых продуктов. Данный факт, возможно, объясняется эпитаксиально-деструкционными процессами [12], вызванными осаждением труднорастворимых силикатов лития на поверхности материалов и возможной экранизацией поровых пространств. Повышение концентрации щелочи в растворе сдвигает равновесие в сторону увеличения растворимости силикатов и облегчения их удаления из раствора в процессе промывки продукта, что приводит к снижению эффекта экранирования, увеличению удельной поверхности, пористости и истинной плотности экспериментальных образцов.

На рис. 4 представлены изотермы адсорбции ионов Fe³⁺ экспериментальных образцов глин.

Установлено, что образец глины, обработанный 10%-ным раствором серной кислоты проявляет самую низкую сорбционную способность в

Таблица 2. Текстуальные характеристики экспериментальных образцов

Образец	S , м ² /г	V , см ³ /г	ρ , г/см ³
ГО	118	0.20	2.20
ГМК	164	0.24	1.70
ГМЩ 1 : 0.09	77	0.16	2.25
ГМЩ 1 : 0.18	80	0.18	2.20
ГМЩ 1 : 0.36	97	0.18	2.20
ГКЩ 1 : 0.09	87	0.18	2.40
ГКЩ 1 : 0.18	96	0.20	2.35
ГКЩ 1 : 0.36	106	0.28	2.15
ГО	118	0.20	2.20
ГМК	164	0.24	1.70
ГМЩ 1 : 0.09	77	0.16	2.25
ГМЩ 1 : 0.18	80	0.18	2.20
ГМЩ 1 : 0.36	97	0.18	2.20
ГКЩ 1 : 0.09	87	0.18	2.40
ГКЩ 1 : 0.18	96	0.20	2.35
ГКЩ 1 : 0.36	106	0.28	2.15

Обозначения: S – удельная поверхность (метод БЭТ), V – общий объем пор (метод ВЖН), ρ – истинная плотность.

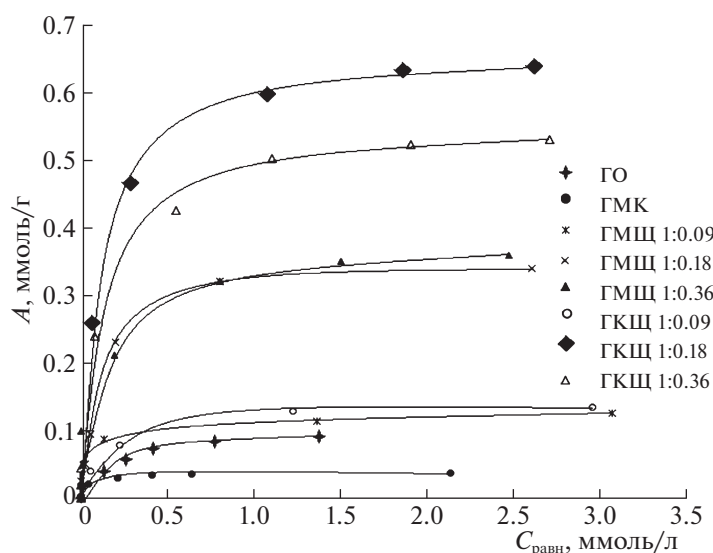


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов Fe^{3+} экспериментальными сорбентами.

отношении ионов железа, обусловленную взаимодействием совокупности факторов, а именно, уменьшением доли ионообменных катионов (Na^+ , Ca^{2+}) в межпакетных позициях монтмориллонита, а также компенсаторным влиянием обменных протонов на разорванные связи. Таким образом, имеет место переход $\equiv\text{SiO}^-$ в $\equiv\text{SiOH}$ -группы, вследствие чего наблюдается уменьшение электрокинетического потенциала глинистых частиц по абсолютной величине (-27.3 и -15.3 мВ для образцов обогащенной и кислотообработанной глины соответственно). При этом обращает на себя внимание, что наибольшей поглощательной активностью к катионам железа обладают образцы, подвергнутые двухстадийной последовательной кислотно-щелочной активации. Положительное влияние предварительной обработки обогащенной глины 10%-ным раство-

ром серной кислоты заключается в увеличении удельной поверхности материала.

В табл. 3 представлены параметры адсорбционного процесса при поглощении ионов Fe^{3+} экспериментальными сорбентами, отвечающие уравнению Ленгмюра.

Установлено, что в процессе комплексного модифицирования обогащенной формы глины, включающего сернокислотную обработку и активацию гидроксидом лития, происходит увеличение ее поглощательной способности по отношению к ионам Fe^{3+} в 2.0–9.4 раза. Можно предположить, что поглощение катиона железа монтмориллонитом происходит за счет совокупного действия нескольких процессов. В частности, имеет место катионный обмен в межпакетных позициях, а также сорбционные процессы, обусловленные наличием значительного количества гидроксильных групп на внешней поверхности минерала, возникающие при щелочной обработке. Кроме того, сорбционные процессы происходят и на торцевой части слоистых кристаллов, имеющей выход активных центров, представляющих собой валентные некомпенсированные связи (электроны несвязанные ковалентно). Также экспериментально показано, что сорбция ионов трехвалентного железа носит необратимый характер. Это обусловлено эпитаксиально-деструкционными процессами, заключающимися в образовании труднорастворимых силикатов на поверхности монтмориллонита.

Работа поддержана грантом № 4-19-01/160 на оказание государственной поддержки внедрения в производство инновационных технологий в рамках технологического проекта полного цикла

Таблица 3. Параметры адсорбционного процесса, отвечающие уравнению Ленгмюра

Образец	A_{max} , ммоль/г	K , л/ммоль	R^2
ГО	0.071	9.61	0.991
ГМК	0.041	12.20	0.988
ГМЩ 1 : 0.09	0.138	9.35	0.993
ГМЩ 1 : 0.18	0.356	8.72	0.979
ГМЩ 1 : 0.36	0.387	6.90	0.995
ГКЩ 1 : 0.09	0.142	8.10	0.987
ГКЩ 1 : 0.18	0.668	6.29	0.994
ГКЩ 1 : 0.36	0.563	6.37	0.975

“Разработка технологии переработки органических отходов сельского хозяйства в адсорбенты и засыпные грунты для мусорных полигонов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Woumfo D., Kamga R., Figueras F. et al.* // Applied Clay Science. 2007. V. 37 (1–2). P. 149.
2. *Gao Z., Xie W., Hwu J.M., Wells L., Pan W.-P.* // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2001. V. 64. P. 467.
3. *Chanra I J., Budianto E., Soegijono I B.* // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (509), 2019.
4. *Грим Р.Э.* // Минералогия и практическое использование глин. М.: Мир, 1967. 511 с.
5. *Соколовский П.В., Реснер Ф., Везенцев А.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 10. № 92. С. 1575.
6. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* // Киев: Наукова думка, 1975. 351 с.
7. *Тарасевич Ю.И.* // Киев: Наукова думка, 1988. 248 с.
8. *Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G.* // Elsevier, 2006. 1125 p.
9. *Novaković T., Rozić L., Petrović S. et al.* // J. Chem. Eng. 2008. V. 137. № 2. P. 436.
10. *Комаров В.С., Ратько А.И.* Адсорбенты: получение, структура, свойства. Минск: Беларус. навука, 2009. 256 с.
11. *Баталова Ш.Б.* Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. Алма-Ата: Наука, 1986. 168 с.
12. *Lawrence F. Drummy, Hilmar Koerner, Karen Farmer et al.* // J. Phys. Chem. 2005. V. 109. № 38. P. 17868.