

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ АКТИВАЦИИ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
СИНТЕТИЧЕСКОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА© 2022 г. О. Ю. Голубева¹, *, Е. Ю. Бразовская¹, Ю. А. Аликина¹¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: olga_isc@mail.ru

Поступила в редакцию 19.05.22 г.

После доработки 04.08.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

Проведено исследование сорбционной способности и пористо-текстурных характеристик синтетического монтмориллонита, подвергнутого кислотной активации в 3 М растворе HCl в различных режимах. Однофазный монтмориллонит, отвечающий химической формуле $\text{Na}_{1.0}\text{Al}_{1.0}\text{Mg}_{1.0}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, получен в гидротермальных условиях. Установлено, что кислотная обработка синтетического монтмориллонита приводит к увеличению его удельной поверхности (от 170 до 356 м²/г), которое сопровождается значительным снижением степени адсорбции органического красителя метиленового голубого (с 60 до 25–30% в зависимости от режима обработки) и ионов свинца (с 35 до 27%) из водных растворов.

Ключевые слова: монтмориллонит, кислотная активация, сорбция, метиленовый голубой, ионы свинца

DOI: 10.31857/S0132665122600236

Известно, что обработка глинистых минералов кислотами может приводить к резкому увеличению их каталитической и сорбционной способности [1–7]. Кислотная обработка бентонитовых глин, то есть глин, состоящих не менее чем на 60–70% из минералов группы монтмориллонита, является распространенной в технологии стадией получения глин с высокой удельной поверхностью [4]. В связи с этим было проведено довольно много исследований по кислотной активации глин и высказаны различные предположения о механизме кислотно-глинистых реакций. Однако вопрос о взаимодействии кислот с глинистыми минералами продолжает оставаться во многом неясным, что связано с различным фазовым и минеральным составом глин различных месторождений. Одним из путей решения данной проблемы является исследование влияния кислотной обработки на синтетические образцы, на 100% состоящих из монтмориллонита.

В работе исследованы сорбционные свойства синтетического монтмориллонита $\text{Na}_{1.0}\text{Al}_{1.0}\text{Mg}_{1.0}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, подвергнутого кислотной обработке в различных режимах. Монтмориллонит синтезировали в гидротермальных условиях при 350°C с использованием ранее описанной методики [8]. По данным химического анализа полученный образец имеет следующий состав (в мас. %): 55% SiO₂, 22.82% Al₂O₃, 8.04% MgO и 2.69% Na₂O.

Кислотную обработку проводили в 3 М растворе HCl в различных режимах, представленных в табл. 1.

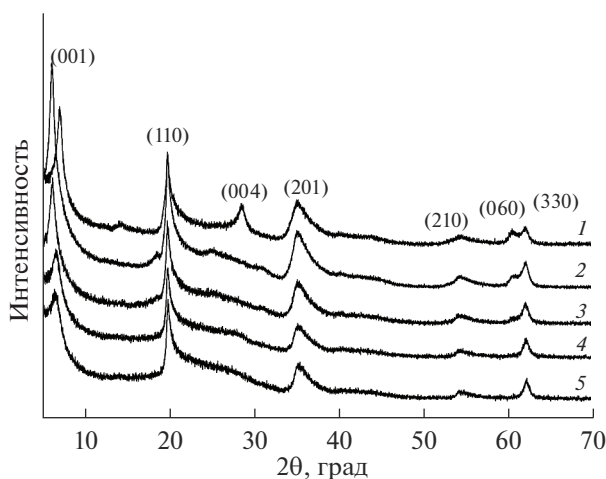
Таблица 1. Условия обработки в 3 М растворе HCl и пористо-текстурные характеристики образцов монтмориллонита

Обозначение образца	Условия обработки		$S_{уд}^*$, м ² /г	Средний диаметр пор, нм
	T , °C	t , мин		
1	Без обработки		170	3.6
2	25	30	192	3.7
3	80	30	265	3.9
4	80	120	310	3.9
5	80	240	356	3.9

* Удельная поверхность по данным низкотемпературной адсорбции азота, расчет по методу Браннауэра–Эммета–Теллера (БЭТ).

На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы исходного и кислотнo-обработанных образцов монтмориллонита. Из представленных дифрактограмм видно, что синтезирован однофазный образец со структурой монтмориллонита, о чем свидетельствует наличие и положение характерных пиков отражения (hkl) в области 7° (001), 19° (110), 28° (004), 35° (201) и 60° – 62° (060 и 330). Кислотная обработка не приводит к разрушению каркаса монтмориллонита, что следует из сохранения положений и интенсивностей основных пиков на дифрактограмме, за исключением рефлекса (004) и (060), который исчезает постепенно по мере увеличения продолжительности и температуры кислотной обработки. Также наблюдается сдвиг положения базального рефлекса d_{001} в область малых углов для образцов, подвергнутых кислотной обработке, а также значительное снижение его интенсивности для образцов, обработанных кислотой при 80°C . Это свидетельствует об увеличении межслоевого расстояния образцов и частичном разрушении пакетной структуры.

С целью оценки влияния кислотной обработки на сорбционные свойства исследуемых образцов монтмориллонита была изучена кинетика адсорбции катионного кра-

**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы исходного и кислотнo-обработанных в различных режимах образцов монтмориллонита (обозначения образцов приведены в соответствии с табл. 1).

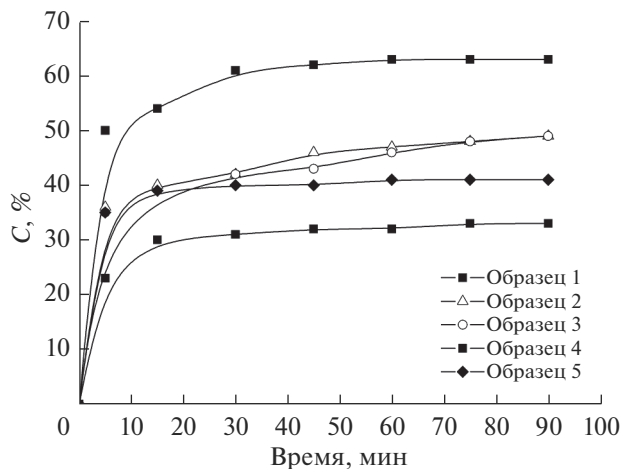


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции МГ образцами монтмориллонита, подвергнутого кислотной обработке в различных режимах (обозначения образцов соответствуют обозначениям в табл. 1).

сителя метиленового голубого $C_{16}H_{18}N_3SCl$ (МГ) и ионов свинца из водных растворов. Исследования проводили с использованием методик, описанных в [9, 10].

Для проведения экспериментов 20 мг образца диспергировали в водном растворе МГ с концентрацией 1.5 г/л или водном растворе нитрата свинца с концентрацией 50 мг/л при температуре $(25 \pm 1)^\circ C$. Эксперименты проводили при перемешивании с регулярным забором проб в течение 90 мин, что соответствовало моменту установления равновесия. Каждую пробу фильтровали и определяли концентрацию сорбируемого компонента в фильтрате как среднее арифметическое из трех измерений. Концентрацию МГ определяли с использованием УФ-спектрофотометрии поглощения (спектрофотометр LEKISS2109UV) по величине оптической плотности на длине волны 246 нм [11]. Содержание ионов свинца в исследуемых растворах определяли методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрометре iCE3000.

Имеющиеся в литературе данные по адсорбции МГ кислотно-активированными глинистыми минералами, содержащими монтмориллонит, свидетельствуют об увеличении их адсорбционной способности после кислотной обработки (например, [12–14]). Как видно из результатов, представленных на рис. 2, это не так в случае образцов синтетического монтмориллонита.

Обработка образцов в 3 М растворе HCl различной продолжительности (от 30 мин до 4 ч) и в различных температурных режимах (20 и $80^\circ C$) во всех случаях приводит к снижению адсорбционной способности образцов по отношению к МГ. Увеличение продолжительности обработки ведет к существенному снижению степени адсорбции МГ из водных растворов. Подобный результат был получен и при исследовании адсорбционной емкости кислотно-активированных образцов по отношению к ионам свинца. Так, за время обработки образцов раствором нитрата свинца с концентрацией 50 мг/л в течение 60 мин, степень извлечения ионов свинца образцом монтмориллонита составила 35%, кислотная обработка в различных режимах привела к постепенному снижению этого показателя до 27%. При этом результаты исследования образцов методом низкотемпературной адсорбции азота показали рост удельной поверхности и незначительное увеличение диаметра пор.

По данным исследования образцов методом рентгеновской дифракции кристаллическая структура образцов не была разрушена. Результаты химического анализа показали полное вымывание ионов натрия из структуры образцов. Таким образом, сорбционная емкость монтмориллонита вероятнее всего обусловлена главным образом катионным обменом, в то время как в работах, посвященным исследованию адсорбции природными бентонитовыми глинами часто делается вывод о влиянии размера пор, увеличивающегося в ходе кислотной активации, на адсорбцию МГ. Причем чем больше концентрация кислоты и продолжительность обработки, тем выше сорбционная способность образцов. Так в работе [12] максимальное значение адсорбции по МГ зафиксировано у образца, обработанного 30% H_2SO_4 в течение 6 ч, адсорбционная способность такого образца возросла в 2.9 раза по сравнению с немодифицированным образцом природной глины. Различие в поведении кислотно-активированных природных бентонитовых глин и синтетических монтмориллонитов, вероятно, обусловлено отсутствием примесных фаз в исследуемом образце. Повышение адсорбционной способности природных глинистых минералов после их кислотной обработки может быть связано не с увеличением пористости монтмориллонита, как предполагалось ранее, а с растворением и удалением всевозможных примесных фаз, приводящим к получению мономинерального продукта, разрушением вторичной структуры (крипструктуры) и увеличением доступа адсорбируемого компонента к поверхности адсорбента.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (тема 0081-2022-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова Думка. 1975. 351 с.
2. *Shattar S.F.A., Zakaria N.A., Foo K.Y.* One step acid activation of bentonite derived adsorbent for the effective remediation of the new generation of industrial pesticides // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. 20151.
3. *Komadell P.* Acid activated clays: Materials in continuous demand // *Applied Clay Science.* 2016. V. 131. P. 84–99.
4. *Панкина Г.В., Чернавский П.А., Локтева Е.С., Лунин В.В.* Оптимизация кислотной обработки бентонитовых глин отечественных месторождений // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия.* 2010. Т. 51. № 2. С. 75–80.
5. *Дуадова А.Л., Межидов В.Х., Висханов С.С.* Кислотная модификация бентонитов различного химического состава // *Изв. ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Технические науки.* 2015. № 1. С. 118–123.
6. *Финевич В.П., Алерт Н.А., Карпова Т.Р., Дулякин В.К.* Композиционные наноматериалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов // *Рос. хим. жур. (Ж. Рос. хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева).* 2007. № 4. С. 69–74.
7. *Мосталыгина Л.В., Чернова Е.А., Бухтияров О.И.* Кислотная активация бентонитовой глины // *Вестник ЮУрГУ.* 2012. № 24. С. 57–61.
8. *Golubeva O.Yu.* Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2016. V. 224. P. 271–276.
9. *Golubeva O.Yu., Alikina Yu.A., Kalashnikova T.A.* Influence of hydrothermal synthesis conditions on the morphology and sorption properties of porous aluminosilicates with kaolinite and halloysite structures // *Applied Clay Science.* 2020. V. 199. 105879.
10. *Голубева О.Ю., Масленикова Т.П., Ульянова Н.Ю., Дякина М.П.* Сорбция ионов свинца(II) и паров воды синтетическими гидро- и алюмосиликатами со слоистой, каркасной и нанотрубчатой морфологией // *Физ. и хим. стекла.* 2014. Т. 40. № 2. С. 343–350.
11. *Ghosh D., Bhattacharyya K.G.* Adsorption of methylene blue on kaolinite // *Applied Clay Science.* 2002. V. 20. P. 295–300.
12. *Кормош Е.В.* Модифицирование монтмориллонитсодержащих глин для комплексной очистки сточных вод / *Кормош Екатерина Викторовна: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.11.* Белгород. 2009. 184 с.
13. *Sarma G.K., SenGupta S., Bhattacharyya K.G.* Blue adsorption on natural and modified clays // *Separation Science and Technology.* 2011. V. 46. I. 10. P. 1602–1614.
14. *Gil A., Mouzdahir Y.El, Elmchaouri A., Vicente M.A., Korili S.A.* Equilibrium and thermodynamic investigation of methylene blue adsorption on thermal- and acid-activated clay minerals // *Desalination and Water Treatment.* 2013. V. 51. P. 13–15.