

## ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ СОДЕРЖАЩЕЙ ГЛИНЫ ОРЕНБУРГСКОЙ ОБЛАСТИ

Глины используют в производстве бумаги, красок, для буровых растворов, очистки нефтепродуктов и во многих других направлениях. Проведено множество исследований, посвященных рассмотрению гидрофильных, сорбционных и ионообменных свойств глинистых материалов. Однако сведений о свойствах глин Оренбургской области крайне мало. Интерес представляет изучение ионообменных процессов, протекающих на поверхности природных не обогащенных монтмориллонит содержащих глин Оренбургской области. Исследовано влияние высокотемпературной обработки на pH и ионообменные свойства водных суспензий, содержащих частицы природной глины Оренбургского месторождения размерами от 160 до 630 мкм.

С целью разделения физических и химических процессов, протекающих при высоких температурах в частицах глинистых минералов, была проведена серия последовательных ступенчатых обжигов в диапазоне температур от 300 до 900°C с выдержкой 2 часа при каждой температуре. Значения pH суспензий глины после такого температурного воздействия изменяются немонотонно – от 8,90 в исходном образце до 12,46 после обжига при 900°C. По результатам потенциометрического титрования рассчитана ионообменная емкость в зависимости от pH. При переходе pH от 3,5 до 7 наблюдается значительное увеличение ионообменной емкости. Переход в щелочную зону резко ослабляет ионообменные свойства глины. В диапазоне pH от 7 до 9 ионообменная емкость снижается и становится незначительной. Температурная обработка не влияет на сохранение ионообменных свойств глины.

Полученные результаты объясняются потерями влаги при нагреве и происходящими фазовыми превращениями, а также особенностями химического состава изучаемой глины. Наличие в глине большого количества ионов железа, меди и кобальта в щелочной среде приводит к образованию в структуре монтмориллонита прочных гидроксокомплексов различного состава, которые затрудняют ионный обмен.

**Ключевые слова:** глина, обжиг, кислотность, ионообменные свойства.

Глины являются одним из давно и широко используемых видов минерального сырья. В необъятном мире современных материалов традиционная алюмосиликатная керамика, несмотря на солидный возраст, по-прежнему занимает ведущее место [1]. В различных отраслях промышленности широко применяют глинистые алюмосиликатные минералы и изделия из них.

На территории Оренбургской области сосредоточены огромные запасы глин, по данным [2] суммарные запасы каолина составляют 33049 тыс. т, запасы огнеупорных глин составляют 45801 тыс. т. Глины Южного Урала и особенно монтмориллонит содержащие недостаточно изучены в качестве сырья для функциональной керамики.

Целью данной работы является изучение влияния температуры обжига на pH и ионообменную емкость природных глинистых минералов.

### Материалы и методы

В качестве материала для исследования выбрана монтмориллонит содержащая глина Оренбургского месторождения. Исследуемая глина является полиминеральной, содержит низкосимметричные кристаллические модификации. Вклад аморфных компонентов не превышает 10% [3]–[6]. Химический состав исследуемой глины представлен в таблице 1 [3].

В глине высоко содержание красящих оксидов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что делает ее легкоплавкой. По содержанию оксида алюминия, согласно ГОСТ 9169-75, глина относится к полукислой. Монтмориллонит (Al<sub>2</sub>[OH]<sub>2</sub>)·{Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>}·mH<sub>2</sub>O, составляющий около 20% (масс.) [4], со средним размером частиц менее 1 мкм, является природной наноструктурой.

Методом полусухого прессования формовали образцы в виде дисков диаметром 35 и

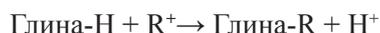
Таблица 1 – Химический состав монтмориллонит содержащей глины

Глина	п.п.п.	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Σ, %
М	7,08	55,9	9,51	0,86	18,63	0,72	2,05	1,9	3,24	99,89

высотой 10 мм. В течение двух суток образцы высушивали на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 140°C, в течение 4 часов. Высокотемпературное воздействие осуществляли в рамках специально разработанных режимов последовательных обжигов, при которых одни и те же образцы выдерживались по 2 часа при температурах 300, 500, 700, 800, 900, 1000°C. Скорость нагрева печи составляла 30°/мин, охлаждение осуществлялось вместе с печью.

Для оценки влияния температуры обжига на кислотность рН и ионообменную емкость глины использовали порошки, полученные путем измельчения образцов в лабораторных мельницах с последующим рассевом через сита с размерами ячеек от 0,16 до 0,63 мм.

Известно, что природные глинистые минералы в обычных условиях являются катионитами Н-формы [7]–[12]. Ион водорода на поверхности глинистых частиц может вступать в реакцию обмена с другими катионами. Реакцию катионного обмена глины с катионами щелочных металлов можно представить таким образом:



При обмене значение рН раствора будет меняться, поэтому обмен ионов щелочных металлов на глинистых минералах может быть исследован методом потенциометрического титрования.

Сущность определения обменной адсорбции по потенциометрическому методу заключается в построении двух кривых титрования раствора соли щелочью и кислотой при отсутствии и наличии ионита, причем ионитом является глина (рис. 1).

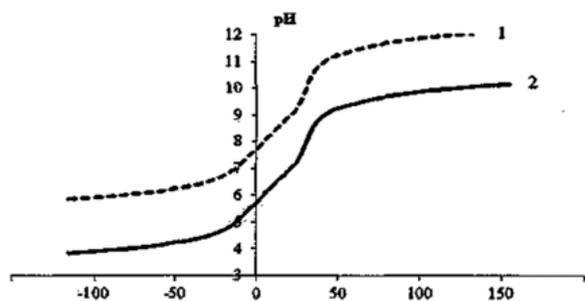


Рисунок 1 – Кривые титрования катионита:  
1 – без ионита; 2 – с ионитом

Разность абсцисс точек, лежащих на двух кривых при одном значении рН, показывает количество адсорбированных нейтрализованных Н-ионов (или ОН-ионов), т. е. количество металлических катионов (или анионов кислотного остатка), поступивших из раствора на их место. Измеряя эти разности находили ионообменную емкость  $Q_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$  (ммоль/г) для каждого заданного значения рН по формуле:

$$Q_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = C(V - V_0) / m,$$

где  $C$  – концентрация титранта, моль/л;  $V$  и  $V_0$  – его объем с глиной и без глины, мл;  $m$  – навеска глины, г.

В случае обмена катионов величина  $Q_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$  считается положительной, а при обмене анионов – отрицательной.

Для получения кривой титрования без адсорбента отбирали 50 мл 1%-ного раствора NaCl и добавляли 50 мл дистиллированной воды. Погружали в раствор электрод и фиксировали значения рН после каждого добавления титранта.

Для построения кривой титрования в кислой области раствор соли титровали  $C(\text{HCl}) = 0,1$  моль/л, при этом в раствор титранта добавляли по порциям 5 мкл. При титровании в щелочной области аналогично использовали раствор  $C(\text{NaOH}) = 0,1$  моль/л.

При титровании суспензий глины в сухие колбы помещали навески глины массой 1 г при погрешности измерения  $\pm 0,0001$  г и наливали по 50 мл 1%-ного раствора NaCl. Колбы закрывали пробками и встряхивали при помощи мешалки в течение часа, затем оставляли еще на час для отстаивания и дальнейшей адсорбции. Это обеспечивало эффективность и полноту процесса адсорбции.

После адсорбции из каждой колбы брали по несколько параллельных проб для определения рН. Раствор не фильтровали, так как наличие взвешенных частиц глины при измерении рН обеспечивает более точный результат.

### Результаты и обсуждение

В специальной литературе данных об изменении значений рН глин в процессе термического воздействия нет, однако такие данные могут по-

мочь усовершенствованию технологии спекания алюмосиликатной керамики. Поэтому было принято решение провести определение потенциометрическим методом рН суспензий глины, подвергнутой обжигам из измельченных и обожженных образцов монтмориллонитовой глины. Суспензии готовили из расчета 1 г порошка глины на 100 г дистиллированной воды, смесь многократно взбалтывали и отстаивали в течение 1 часа. Образцы после обжига при 1000°C измельчить не удалось, прочность их оказалась очень высокой. Результаты измерений рН глины представлены на рисунке 2.

Температура обжига влияет на кислотность глины рН. Первый этап – сушка – снижает кислотность с 9,5 до 9,2. При  $T \leq 500^\circ\text{C}$  значения рН уменьшаются до 8,3. После обжига при 700°C рН существенно возрастает (в 1,5 раза). Обжиги при температурах выше 700°C на кислотность глины не влияют.

На наш взгляд, полученная зависимость объясняется двумя причинами. Во-первых, потерей влаги во время сушки (140°C), когда удаляется основное количество свободной воды. Это приводит к ослаблению гидролитических процессов, определяющих характер среды.

Причиной роста рН является изменение фазового состава глины: разложение монтмориллонита, высвобождение кристаллизационной и структурной воды из монтмориллонитовых частиц. В интервале от 500 до 700°C происходят фазовые и полиморфные превращения в частицах кварца переход у кварца и многие другие процессы. В итоге изменяется не только фазовый состав, но и количество гидроксильных групп, способных к взаимодействию с водой.

Температурная обработка глин значительно повлияла на ионообменные свойства глины. По

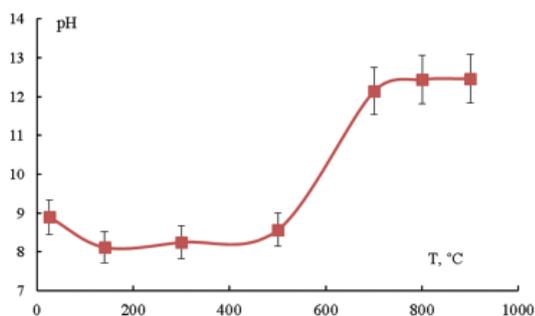


Рисунок 2 – Влияние температурного воздействия на рН глины

полученным результатам титрования после обработки графиков были рассчитаны значения ионообменной емкости. Графические зависимости ионообменной емкости от рН для различных образцов глины приведены на рисунке 3.

Зависимости ионообменной емкости от рН суспензии для образцов глины, подвергшихся различной температурной обработке, симбатны.

При повышении рН от 3,5 до 7 наблюдается существенное увеличение (почти в 1,5 раза) ионообменной емкости. Это хорошо согласуется с известными данными для других материалов [11]–[13]. Максимальное значение ионообменной емкости наблюдается при изменении рН от 6,5 до 7. Необходимо отметить, что самое высокое значение обнаружено для глины, обработанной при температуре 50°C,  $Q = 0,094$  ммоль/г.

Переход в щелочную зону резко ослабляет ионообменные свойства глины. В диапазоне рН от 7 до 9 ионообменная емкость снижается и становится незначительной. Температурная обработка не влияет на сохранение ионообменных свойств глины.

Полученный эффект скорее всего связан с особенностями химического состава изучаемой глины. Наличие в глине большого количества ионов железа, меди и кобальта в щелочной среде приводит к образованию в структуре минералов прочных гидроксокомплексов различного состава, которые затрудняют ионный обмен [13]–[15]. Определение состава этих комплексов требует проведения более детальных исследований. Расчет констант устойчивости в различных условиях рН также позволит сделать вывод об образующихся соединениях.

Проведенный эксперимент выявил основные параметры, влияющие на процесс ион-

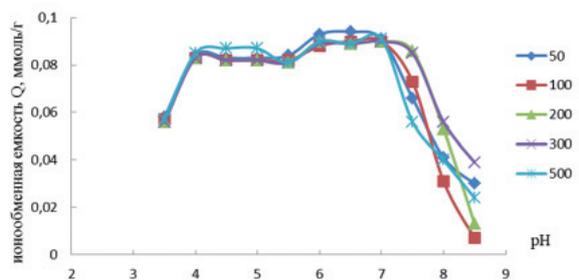


Рисунок 3 – Зависимости ионообменной емкости от рН суспензии

ного обмена в алюмосиликатном материале. Определяющими являются химический состав глинистых минералов, а также их кристаллохимические свойства. Увеличение степени дисперсности, от которой зависит количество адсорбционных центров на поверхности материала и внутри ячеек, приводит к увеличе-

нию сорбционной способности. Кислотность, безусловно, сказывается на результатах ионного обмена, и это один из параметров, который наряду с режимами температурной обработки реально позволяет управлять ионообменными процессами в природных алюмосиликатных материалах.

18.09.2017

**Список литературы:**

1. Доклад ЮНЕСКО по науке «На пути к 2030 году». - <http://unesdoc.unesco.org/images/0023/002354/235407r.pdf>
2. Солодкий, Н. Ф. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности. Справочное пособие / Солодкий Н. Ф., Шамриков А. С., Погребенков В. М. / Под ред. проф. Г. Н. Масленниковой. - Томск: Аграф-Пресс, 2009. - 332 с.
3. Каныгина, О. Н. Монтмориллонит содержащая глина как сырье для функциональных материалов / О. Н. Каныгина, И. Н. Анисина, А. Г. Четверикова, Е. В. Сальникова // Вестник Оренбургского государственного университета. - 2013. - № 10, октябрь. - С. 354-356.
4. Каныгина, О.Н. Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья / О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова, Д.А. Лазарев [и др.] // Вестник ОГУ. - 2010. - № 6 (112). - С. 113 – 117
5. Иванова, Е.С., Взаимосвязь состава, структуры и сорбционных свойств природных алюмосиликатов/ Ю. Ю. Гавронская, В. М. Стожаров, В. Н. Пак // Журнал общей химии. 2014. Т. 84. № 2. - С. 185-188.
6. Fractal approach to the analysis of ceramic surfaces [Электронный ресурс] / О. N. Kanygina, A. G. Chetverikova, M. M. Filyak, A. A. Ogerchuk // Glass and Ceramics, 2016. - Vol. 72, Iss. 11. - pp. 444-448.
7. Во Дай Ту. Изучение физико-химических особенностей процессов, протекающих на поверхности минеральных дисперсий : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.04 / Во Дай Ту; [Место защиты: Иркут. гос. ун-т]. - Иркутск, 2012. - 141 с.: ил. РГБ ОД, 61 12-2/411
8. Bhattacharyya, K. G., Gupta S.S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review // Advances in Colloid and Interface Science // 2008. V. 140. N. - P. 114-131
9. Sandulyak, A.V. Magnetic separation of raw materials for glass and ceramics production. Aspects of ferrous impurities control / Sandulyak A.V., Sandulyak A.A., Ershov D. V., Sandulyak D. A., Ershova V. A. // Glass and Ceramics, 2012. - №6.
10. Schofield, R. K., Calculation of surface area of clays from measurement of negative adsorption, Trans. Ceram. Soc., 48, 207-213, 2014
11. Чулков, А. Н. Особенности оценки ионно-обменных характеристик глин. А.Н. Чулков, В.И. Дейнека, Л.А. Дейнека. Научные ведомости БелГУ. Серия Естественные науки. Химия. 2011. №15 (110) вып. 16 - С. 88 - 94.
12. Kanygina, O. N. Microhardness of anodic aluminum oxide for median alkaline electrolyte [Электронный ресурс] / О. N. Kanygina, M. M. Filyak // Russian Metallurgy (Metally), 2017. - Vol. 2017, Iss. 4. - P. 302-305.
13. Chetverikova, A. G. Colorimetric gradation in RGB-Space as a method for detecting structural changes in ceramic materials [Электронный ресурс] / A. G. Chetverikova, O. N. Kanygina // Measurement Techniques, 2016. - Vol. 59, Iss. 6. - pp. 618-622.
- Evtushenko, E.I. Structural in stability of clay raw materials / E.I. Evtushenko, E.I. Kravtsov, I. Yu Kashcheeva, O.K. Sysa // Glass and Ceramics, 2004. - №5.
- Downs, R.T. Hall-Wallace, M. The American Mineralogist Crystal Structure Database. American Mineralogist, Volume 88, p. 247-250. - 2003. - Режим доступа : <http://truff.geo.arizona.edu/AMS>.

**Сведения об авторах:**

**Кушнарёва Ольга Павловна**, старший преподаватель кафедры химии  
Оренбургского государственного университета  
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13

**Каныгина Ольга Николаевна**, профессор кафедры химии  
Оренбургского государственного университета, доктор физико-математических наук  
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13