

УДК 544.723.21

Н. М. Горбунова, А. И. Везенцев, М. С. Чепчуров

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА БЕНТОНИТОПОДОБНЫХ ГЛИН

Ключевые слова: бентонитоподобная глина, кислотное модифицирование, функциональная зависимость, адсорбент, катионный обмен.

В представленной работе описан метод получения функциональной зависимости химического состава бентонитоподобной глины от условий ее модифицирования ортофосфорной кислотой различной концентрации и соотношения твердой и жидкой фаз (глина и кислота). Проведенный сравнительный анализ содержания обменных катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} в исследуемом монтмориллоните позволил выявить закономерности изменения данного параметра. Обработка экспериментальных данных выполнялась с использованием разработанного авторами программного обеспечения, функционирующего в среде SciLab, что позволило обработать значительные объемы информации с минимальными временными затратами. Использование метода наименьших квадратов при анализе экспериментальных данных позволило авторам построить функциональные зависимости изменения содержания обменных катионов монтмориллонита. При этом, автоматизация расчетов по поиску коэффициентов уравнений, отражающих содержание обменных катионов, позволила проверить большое количество вариантов, и найти сами коэффициенты с наибольшим приближением. Получены оптимальные условия модифицирования монтмориллонита ортофосфорной кислотой посредством определения минимального содержания обменных катионов. Результаты, полученные на основании статистических исследований, подкреплены математическими расчетами. Разработан комплекс программных процедур для обработки исследуемых параметров и получения функциональных зависимостей, описывающих экспериментальные закономерности, использование этих процедур, оперативно, в ходе выполнения исследований, позволяет быстро получить достоверные уравнения, отражающие исследуемый процесс. Также в результате вычислений оптимальных значений входных параметров эксперимента – получены результаты, позволяющие утверждать, что при модифицировании бентонитоподобной глины орто-фосфорной кислотой с концентрацией 20%, соотношением твердой и жидкой фаз принимает значение 1:1, содержание обменных катионов достигает своего максимального значения.

N. M. Gorbunova, A. I. Vezentsev, M. S. Chepchurov

MODIFICATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF BENTONITE-LIKE CLAYS

Keywords: bentoninite-like clay, acid modification, functional dependence, adsorbent, cation exchange.

Method for obtaining a functional dependence of the chemical composition of bentonite-like clay on conditions of its modification by ortho-phosphoric acid with various concentrations and on different solid/liquid phase ratios (clay/acid) is described in the presented work. A comparative analysis of the content of exchangeable cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} in the studied mineral (montmorillonite) revealed regularities of change in this parameter. Processing of experimental data was performed using software developed by the authors that operates in the SciLab environment. This method allowed to process significant amounts of information with minimal time. Application of the least squares method in the analysis of experimental data allowed the authors to construct functional dependences of changes in the content of exchange cations in the studied minerals. Wherein, automation of calculations for coefficients of equations reflecting the content of exchangeable cations made it possible to check a large number of options and find the coefficients themselves with the greatest approximation. The optimal conditions for the modification of montmorillonite with phosphoric acid by determining the minimum content of exchangeable cations are presented. Results obtained from statistical studies are supported by mathematical calculations. A set of software procedures has been developed for processing the data under study and obtaining functional dependencies that describe experimental regularities. The use of these procedures in the research allows to obtain quickly reliable equations that reflect the process under study. Moreover, the calculations of the optimal values of the input parameters of the experiment show that at modification of bentonite-like clay with orthophosphoric acid the optimal concentration assumes a value of 20% and the solid:liquid phase ratio takes a value of 1:1.

Введение

Использование сорбционно-активных материалов – одно, из наиболее перспективных направлений в очистке водных и воздушных сред. Адсорбентом, характеризующимся наибольшей величиной экономической эффективности (коэффициент экономической эффективности адсорбента представляет отношение адсорбционной емкости к его стоимости) является глинистый минерал монтмориллонит. Этот слоистый силикат структурного типа 2:1 имеет расширяющуюся кристаллическую решетку по оси Z. Именно благодаря его составу и структуре, он

способен поглощать ионы тяжелых металлов [1] и органические соединения [2].

Теоретическая часть

Монтмориллонит – основа бентонитовых и бентонитоподобных глин, залегающих на поверхности Земли [3]. Его добывают по всему миру. Известными месторождениями являются: французское близ города Монтмориллон и Вайомингское месторождение, США. В нашей стране известно около 15 месторождений. Компонентные составляющие добытых пород зависят от места добычи монтмориллонитовой глины. Очень часто природный материал имеет

недостаточную сорбционную эффективность в связи с тем, что в природе он находится в тесном взаимодействии с другими породами. Поэтому возникает необходимость получить чистые материалы для последующей сорбционной очистки водных сред [4], газов [5], сорбции нефтепродуктов [6] или же для других целей [7]. Для улучшения сорбционных характеристик глин используют способ обогащения, в том числе отмучивания с последующим седиментационным анализом. После получения сравнительно чистого продукта, который содержит монтмориллонита до 60-90 масс. %, некоторые исследователи проводят кислотную активацию глины. Чаще всего для этих целей применяют серную, соляную или же ортофосфорную кислоту. Авторы [8,9,9] приводят в качестве примера результаты экспериментальных исследований по обработке бентонитовых глин ортофосфорной кислотой различной концентрации и при различном соотношении твердой и жидкой фаз. В данной работе мы проследили

закономерность влияния кислоты на химический состав бентонитоподобной глины.

Экспериментальная часть

Для выявления закономерностей изменения химического состава (% масс.) глинистого материала на основе монтмориллонита проведен процесс модифицирования исходной бентонитоподобной глины.

На рис. 1 приведена рентгеновская порошковая дифрактограмма продуктов отмучивания. Анализ порошковых рентгеновских дифрактограмм отмытых глин дистиллированной водой (рис. 1) показал, что данный образец включает следующие фазы: монтмориллонит (10,10; 4,97; 4,48; 3,22; 1,69; 1,50 Å), каолинит (7,18; 4,48; 3,56; 2,56; 2,28; 1,99 Å), иллит (2,99; 1,99; Å) и кварц (4,25; 3,34; 2,45; 2,28; 1,81; 1,54 Å). По данным дифрактограммы установлено, что исследуемый монтмориллонит является Na-монтмориллонитом.

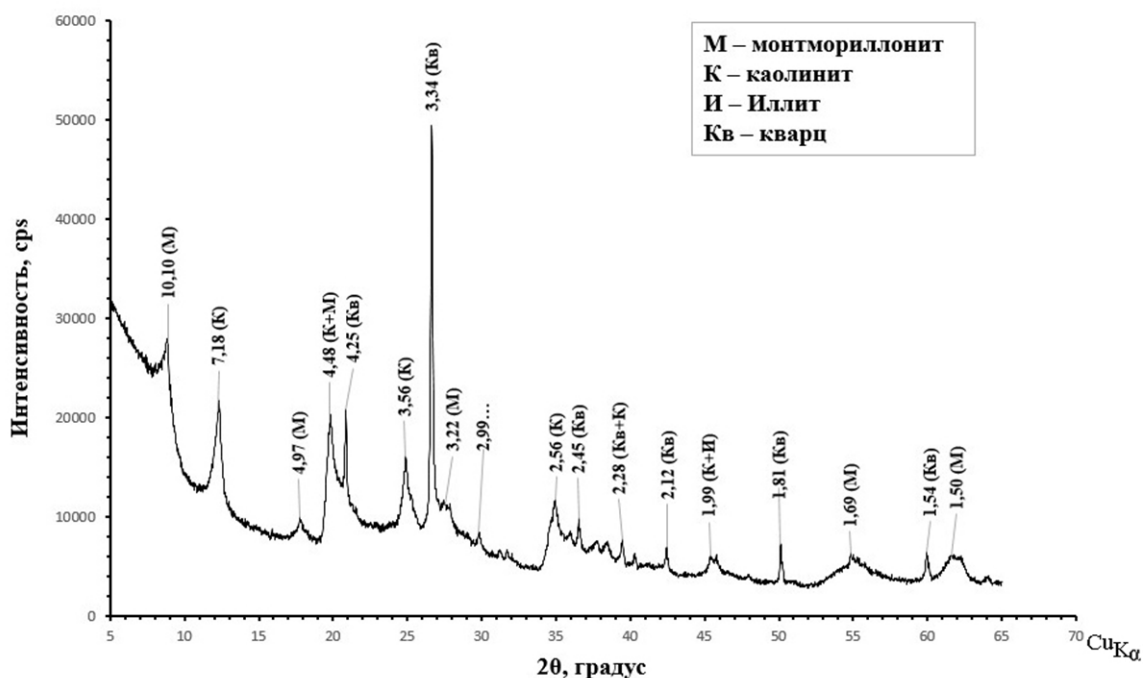


Рис. 1 - Рентгеновская порошковая дифрактограмма продуктов отмучивания глины дистиллированной водой

Установлено, что в исследуемой глине отсутствуют минералы (кроме монтмориллонита), в которых могут содержаться катионы Na^+ , Ca^{2+} . Катионы K^+ может входить в межпакетные позиции иллита, а так же содержаться в структуре монтмориллонита.

После отмучивания проведен отбор частиц размером не более 10 мкм седиментационным способом. Затем продукт обогащения высушивали в сушильном шкафу при температуре 100 ± 5 °С и измельчали в фарфоровой ступке фарфоровым пестиком до размера частиц ≥ 50 мкм. После этого

проводили кислотную обработку материала 5, 10, 15, 20 масс. % орто-фосфорной кислотой при соотношении твердой и жидкой фаз 1:1 и 2:1. Затем оценивали изменение катионного состава продуктов кислотной обработки, т.е. проводили анализ по содержанию катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} в межплоскостном пространстве слоистого силиката. Установили, что их количество стремится к минимальному, следовательно, указанные катионы замещается ионами H^+ . Полученные результаты представлены в таблице. Изучение химического состава исследуемых образцов с использованием энергодисперсионного анализатора EDAX, совмещенного

с ионно-электронным растровым микроскопом «Quanta 200 3D».

В результате выполнения экспериментов получены данные, позволяющие выполнить поиск закономерностей по изменению содержания катионов в бентонитоподобной глине, эти закономерности можно представить в графическом виде. Но, данных из таблиц недостаточно для

построения полноценных графиков, отражающих закономерности изменения состава, по этой причине выполнена интерполяция значений функции представленных в табл. 1. Авторами была выбрана бикубическая сплайн-интерполяция, как наиболее адекватно отражающая искомую закономерность [11].

Таблица 1 - Изменение содержания катионов в образцах глины

	Химический элемент	Содержание катионов нативной глине, масс. %	Содержание катионов в обогащенной глине, масс. %	5 % H ₃ PO ₄ (1:2)*	10 % H ₃ PO ₄ (1:2)*	15 % H ₃ PO ₄ (1:2)*	20 % H ₃ PO ₄ (1:2)*	5 % H ₃ PO ₄ (1:1)*	10 % H ₃ PO ₄ (1:1)*	15 % H ₃ PO ₄ (1:1)*	20 % H ₃ PO ₄ (1:1)*
1	O	40,65	46,46	38,98	39,65	39,00	40,16	39,0	40,99	42,25	41,80
2	Si	28,10	28,23	32,05	33,88	32,56	34,51	32,36	33,78	32,75	34,56
3	Al	15,09	12,17	13,69	13,87	13,43	13,25	13,51	13,56	12,72	13,00
4	Fe	7,31	6,74	8,57	7,17	8,58	6,64	8,58	6,54	6,78	5,24
5	K	2,27	2,05	2,39	2,32	2,30	2,20	2,30	2,28	2,18	1,92
6	Na	1,48	0,94	0,11	0,08	0,07	0,06	0,10	0,09	0,08	0,06
7	Mg	1,44	1,44	1,29	1,29	1,26	1,17	1,25	1,32	1,15	1,18
8	Ti	0,68	0,64	0,78	0,77	0,82	0,76	0,84	0,74	0,63	0,73
9	Ca	0,35	0,31	0,44	0,32	0,31	0,29	0,31	0,26	0,26	0,19
10	Cu	0,30	0,26	0,31	0,48	0,41	0,39	0,49	0,28	0,55	0,59
11	S	0,27	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-
12	P	0,04		1,42	0,12	1,22	0,64	1,30	0,14	1,00	0,37
13	Σ	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

*1:2 – массовое соотношение кислоты и глины

Все необходимы расчёты выполнены в среде SciLab с использованием специальных макросов.

Аналогичным образом выполняем построения графиков по изменению количества катионов калия и кальция. На рис. 2, а приведены графики по изменению содержания кальция в глине для двух соотношений жидкой и твёрдой фаз. Содержание масс. % катионов натрия, калия и кальция в модифицированных образцах меньше, чем в нативном образце. Количество масс. % катионов натрия, калия и кальция уменьшается при увеличении концентрации кислоты не значительно, только при соотношении жидкой и твёрдой фаз 1:1. При соотношении жидкой и твёрдой фаз 2:1 количество катионов значительно меньше, чем в нативной глине и при соотношении 1:1.

Для более наглядного представления построены трёхмерные графики представленных экспериментальных результатов, как это показано на рис. 3. Для воспроизведения расчётов можно воспользоваться макросом, расположенным по адресу <https://cloud.mail.ru/public/A6K5/pzaxH3KDF>.

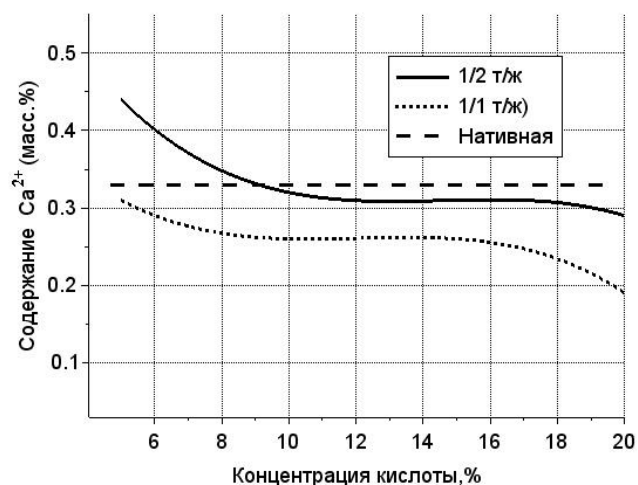


Рис. 2 – Зависимость содержания обменных катионов Ca²⁺ в глине от концентрации ортофосфорной кислоты

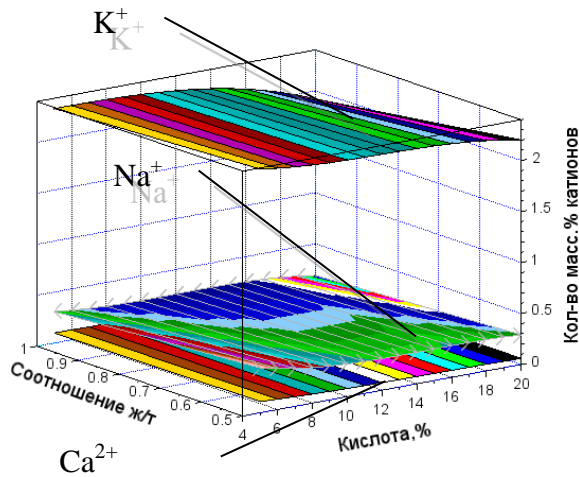


Рис. 3 – Зависимость содержания обменных катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} в гле от концентрации ортофосфорной кислоты и отношения твердой и жидкой фаз при модификации

В результате интерполяции графическое представление закономерностей по изменению процентного содержания обменных катионов исследуемых элементов показывает линейный характер закономерности. При этом, совместив графики, отражающие минимальное количество катионов, можно увидеть, что они имеют схожие очертания с графиком изменения количества масс. % Ca^+ . Согласно, представленным на рис. 2 графикам при изменении концентрации кислоты количество катионов натрия, калия и кальция уменьшается и достигает своего минимального значения при концентрации H_3PO_4 равной 20 мас. %. При этом минимальные значения количества катионов достигаются: для натрия и кальция при соотношении твердой и жидкой фаз – 1:2, а для калия при соотношении твердой и жидкой фаз – 1:1. Описанные сравнения графиков при различных состояниях представлены на рис.4.

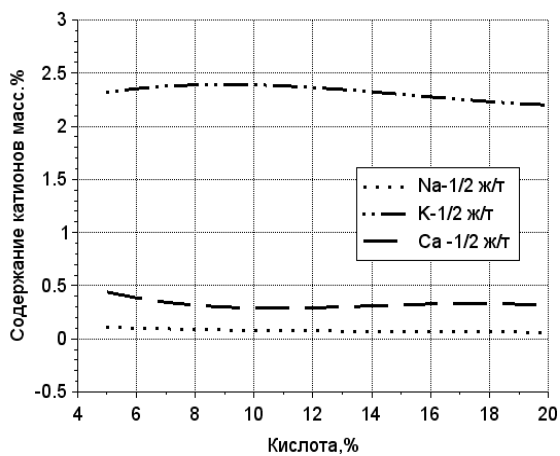


Рис. 4 - Сравнение количества мас. % для Na^+ , Ca^{2+} , K^+ катионов

Если в качестве критерия адсорбционной способности полученного вещества принять

минимальное содержание обменных катионов, согласно выражению:

$$P_{min} = \min(P_{i,j}^{Na} + P_{i,j}^K + P_{i,j}^{Ca}), \quad (1)$$

где P – содержание обменных катионов; i – номер строки массива значений содержания обменных катионов, отражающий содержание кислоты в %; номер столбца массива отражающий соотношение жидкой и твердой фаз.

Воспользуемся методом наименьших квадратов для поиска функциональных зависимостей изменения количества катионов Na^+ , Ca^{2+} , K^+ в крайних точках соотношения жидкой и твердой фаз, в качестве исходного используем следующее выражение:

$$P = (k_1 - k_2 \cdot x) \cdot (k_3 - x)^2, \quad (2)$$

где x – концентрация кислоты, %

Макрос для поиска коэффициентов выражения для всех катионов в отдельности, разработанный авторами находится по адресу, указанному выше.

Таким образом, имеем для натрия:

$$\text{Соотношение жидкой и твердой фаз } \frac{1}{2} - P^{Na} = (0.0000693 + 0.0000047 \cdot x) \cdot (37.977686 - x)^2, \quad (3)$$

$$\text{Соотношение жидкой и твердой фаз } 1 - P^{Na} = (0.0008190 - 0.0000318 \cdot x) \cdot (-2.4957759 - x)^2, \quad (4)$$

Для калия:

$$\text{Соотношение жидкой и твердой фаз } \frac{1}{2} - P^K = (0.0011028 - 0.0000293 \cdot x) \cdot (44.204655 + x)^2, \quad (5)$$

$$\text{Соотношение жидкой и твердой фаз } 1 - P^K = (0.0003909 - 0.0000100 \cdot x) \cdot (77.76424 + x)^2, \quad (6)$$

Для кальция:

$$\text{Соотношение жидкой и твердой фаз } \frac{1}{2} - P^{Ca} = (0.0000404 + 0.0000013 \cdot x) \cdot (88.429618 - x)^2, \quad (7)$$

$$\text{Соотношение жидкой и твердой фаз } 1 - P^{Ca} = (0.0000254 + 0.0000002 \cdot x) \cdot (119.47015 - x)^2, \quad (8)$$

На рис.5 представлены графики сравнения экспериментальных и расчётных данных по количеству катионов кальция.

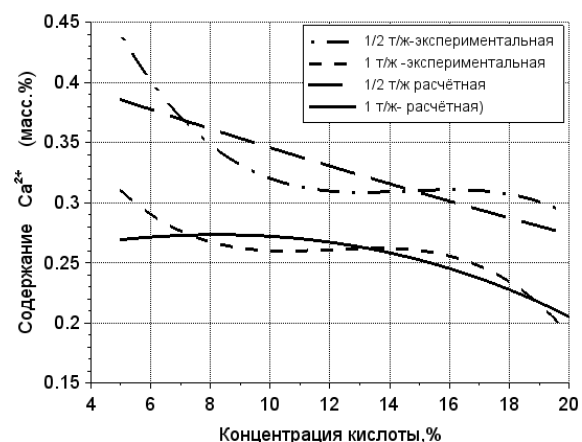


Рис. 5 - Сравнение экспериментальных и расчётных значений содержания обменных катионов мас.% для кальция

Таким образом, необходимо обработать три массива одинаковой размерности, поскольку для всех опытов процентное содержание и соотношения жидкой и твёрдой фаз принималось одинаковым и с одинаковым шагом, а массивы информации подготовлены при построении графиков. Но поиск минимального суммарного содержания масс. % катионов в соответствии с выражением 1, при наличии представленных в настоящей работе возможно только лишь при соотношении жидкой и твёрдой фаз от 1:2 и 1, эти значения можно принять как границы диапазона. Следовательно, при определении содержания обменных катионов между границами необходимо определить коэффициент, отражающий изменения в зависимости от соотношения фаз. Согласно графику, на рис. 4 изменения содержания обменных катионов в зависимости от концентрации кислоты на границах соотношения фаз – функции не конгруэнтны, соблюдается только диапазон концентрации кислоты, т.е. коэффициенты определяются для каждого значения концентрации кислоты. Авторы приняли шаг изменения концентрации кислоты 0,2% мас., что ниже допустимого значения погрешности концентрации – 0,4% мас., которое следует из требований статистической обработки результатов эксперимента [12]. А шаг вариации жидкой и твёрдой фаз принимаем 0,05, из расчёта пропорционального соотношения фаз, изменения соотношения с шагом 0,005 от 1:2 до 1. Таким образом, запишем выражение для определения суммарного количества протонов на каждом шаге для концентрации кислоты

$$\sum P_i = P_{i_1}^{Na} - (0,5 + \Delta \cdot j) \cdot \frac{(P_{i_1}^{Na} - P_{i_1/2}^{Na})}{R_{max}} + P_{i_1}^K + (0,5 + \Delta \cdot j) \cdot \frac{(P_{i_1}^K - P_{i_1/2}^K)}{R_{max}} + P_{i_1}^{Ca} + (0,5 + \Delta \cdot j) \cdot \frac{(P_{i_1}^{Ca} - P_{i_1/2}^{Ca})}{\frac{2}{2}}, \quad (9)$$

где $P_{i_1/2}^{Na}$ – содержание обменных катионов натрия, на i -м шаге концентрации кислоты; $P_{i_1/2}^K$ – содержание обменных катионов калия, на i -м шаге концентрации кислоты; $P_{i_1/2}^{Ca}$ – количество катионов кальция, на i -м шаге концентрации кислоты; R_{max} – ширина диапазона соотношения жидкой и твёрдой фаз, 0,5; Δ – шаг изменения соотношения жидкой и твёрдой фаз; j – номер шага соотношения жидкой и твёрдой фаз, $j=1..R_{max}/\Delta$.

На основании выражения 9 получаем макрос для определения суммарного содержания обменных катионов на каждом шаге по концентрации кислоты и соотношения жидкой и твёрдой фаз.

На рис.6 представлена поверхность, отражающая суммарное содержание обменных катионов мас. %. В результате вычислений получаем: минимальное содержание обменных катионов 2.11 мас.% при концентрации кислоты – 20 % мас.%, соотношении жидкой и твёрдой фаз – 1:1.

Обсуждения и выводы

Результатом исследований, изложенных в настоящей статье явилось получение данных влияния о концентрации кислоты и соотношении жидкой и твёрдой фаз для минимального

суммарного содержания обменных катионов в бентонитоподобной глине после модификации ее ортофосфорной кислотой. Таким, образом, найденные значения параметров процесса позволят сосредоточить последующие исследования в области незначительно отклоняющейся от полученных значений.

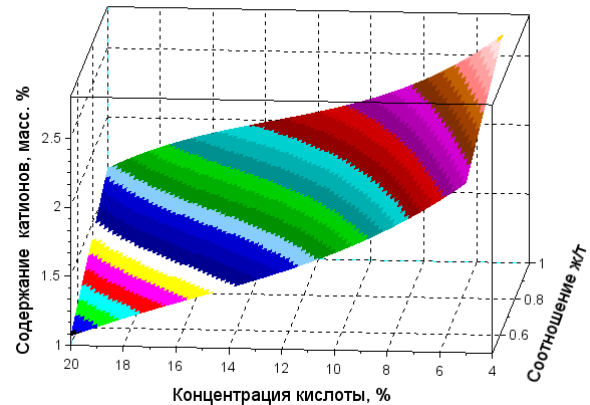


Рис. 6 - Изменение суммарного количества обменных катионов мас. %

Исследования позволили сформулировать закономерности изменения количества катионов различных элементов в зависимости от концентрации кислоты и соотношения жидкой и твёрдой фаз, что позволяет расширить перечень используемых элементов с целью получения материалов обладающих сорбционной способностью. Выявлены оптимальные параметры модифицирования исходного материала при помощи ортофосфорной кислоты с концентрацией 20 мас. % и при соотношении твёрдой и жидкой фаз 1:1.

Использование приложения SciLab, в соответствии с рекомендациями, изложенными в работе [14], позволило разработать комплекс программных процедур для обработки экспериментальных данных и получения функциональных зависимостей описывающих найденные закономерности. При расширении диапазона исследования или проведении обработки данных любых других экспериментов эти процедуры также позволяют сократить время обработки результатов. При получении функциональных зависимостей использовалось общее уравнение квадратичной функции, но это не исключает её замену, любой другой.

Таким образом автоматизация расчётов по обработке экспериментальных данных влияния изменения концентрации ортофосфорной кислоты на катионный состав монтмориллонита не только позволила найти функциональные зависимости с наилучшим приближением, но и позволила исследовать множество вариантов за незначительный, по отношению к длительности экспериментов, промежуток времени.

При необходимости можно связаться с авторами для получения полного комплекта процедур для среды SciLab¹ [14] необходимых для обработки результатов эксперимента.

¹ SciLab – свободно распространяемый программный продукт, аналог MATLAB. Ссылка: <https://www.scilab.org/>

Литература

1. А. И. Везенцев, Н. А. Воловичева. Сорбционные и хроматографические процессы, 7, 4. с. 639 – 643 (2007)
2. М. В. Истрашкина, О. В. Атаманова, Е. И. Тихомирова, Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 18, №2(2), с.381-384 (2016)
3. А.И Везенцев, М.А. Трубицин, А.А. Романщак Горный журнал, №1, с.51-52 (2004).
4. О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова, А.Д. Стрекаловская, О.В. Варламова, ВЕСТНИК ОГУ, №9, с.160-163 (2014)
5. Е.Н. Иванова, Н.Н. Бурмистрова, М.Б. Алехина, А.О. Дудолоадов, Т.В. Конькова, О.А. Маслова Сорбционные и хроматографические процессы., 17, № 4, с.657-666 (2017)
6. С.Н. Бобрышева, М.М. Журов, И.М. Вертячих, Л.О. Кашлач Чрезвычайные ситуации: образование и наука, 10, №1, с.120-128 (2015) .
7. А.Л. Неверов, В.П. Рожков, Каратаев, А.А. Неверов. Известия Томского политехнического университета, 326, № 2, с.103-116 (2015)
8. Г.В. Панкина, П.А. Чернавский, Е.С. Локтева, В.В. Лунин. Вестник Московского университета, Т.51, №2, с.75-80 (2010).
9. Л. И. Бельчинская, К.А. Козлов, С.С. Чичечан, А.В. Бондаренко, Г. А. Петухова, М.Л. Губкина, ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ, 44, №3, с. 295-299 (2009)
10. K. G. Bhattacharyya, S. Sen Gupta, Chemical Engineering Journal, Vol. 136, Issue 1, 1-13(2008) <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.005>
11. А. И. Везенцев, С. В. Королькова, Н. А. Воловичева. Сорбционные и хроматографические процессы, 8, Вып.5, с.790-795 (2008)
12. Рассел, Джесси Бикубическая интерполяция / Джесси Рассел. - М.: Книга по Требованию, 2013. - 814 с.
13. Faheem Uddin. Montmorillonite: An Introduction to Properties and Utilization. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.77987>
14. Sandeep Nagar. Working with Scilab. November 2017. DOI: 10.1007/978-1-4842-3192-0_2

© **Н. М. Горбунова** – аспирант кафедры Общей химии Белгородского государственного национального исследовательского университета, natrase@mail.ru; **А. И. Везенцев** – д.т.н., профессор кафедры Общей химии Белгородского государственного национального исследовательского университета; **М. С. Чепчуров** – д.т.н., профессор кафедры Технология машиностроения Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова.

© **N. M. Gorbunova** - graduate student of Department General Chemistry Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education 'Belgorod National Research University', **A. I. Vezentsev** – Professor of Department General Chemistry Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education 'Belgorod National Research University', **M. S. Chepchurov** - Professor Department of Mechanical Engineering Technology Institute of the process equipment and machine Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov