

УДК 53.082.36:531.755

Г.М. Сокол

Хмельницький національний університет, Україна

**СТРУКТУРНА МОДИФІКАЦІЯ САПОНІТОВИХ ГЛИН КИСЛОТНОЮ ОБРОБКОЮ**

Досліджено зміни у структурі та проведено порівняння характеристик природної та кислотно активованої сапонітової глини. Розраховано структурні параметри пористої системи на підставі ізотерм низькотемпературної (77 К) адсорбції-десорбції азоту та досліджено структурні зміни за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Встановлено, що кислотна модифікація сприяє розвитку питомої поверхні (з 47,7 м<sup>2</sup>/г до 177,9 м<sup>2</sup>/г) та збільшенню загального об'єму пор (з 0,134 см<sup>3</sup>/г до 0,201 см<sup>3</sup>/г).

**Ключові слова:** глинистий мінерал, кислотна активація, низькотемпературна порометрія, структурно-адсорбційні характеристики.

H.M. Sokol

**STRUCTURAL MODIFICATION OF SAPONITE CLAY BY ACID TREATMENT**

The structure changes of raw and acid activated saponite clay has been investigated by nitrogen adsorption method and scanning electron microscopy. Established that the porous structure of saponite clay mineral represented by micro-meso porous system with domination of micropores. Acid modification promotes the development of specific surface area (from 47,7 m<sup>2</sup>/g to 177,9 m<sup>2</sup>/g) and increase the total volume of pores (from 0,134 cm<sup>3</sup>/g to 0,201 cm<sup>3</sup>/g).

**Keywords:** clay mineral, acid activation, low temperature porosimetry, structure-adsorption characteristics.

Г.М. Сокол

**СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ САПОНИТОВЫХ ГЛИН КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКОЙ**

Исследованы изменения пористой структуры, проведено сравнение характеристик природной и кислотно активированной сапонитовой глины. Рассчитано структурные параметры пористой системы на основе изотерм низкотемпературной (77 К) адсорбции-десорбции азота. Установлено, что кислотная модификация способствует развитию удельной поверхности (с 47,7 м<sup>2</sup>/г до 177,9 м<sup>2</sup>/г) и увеличению общего объема пор (с 0,134 см<sup>3</sup>/г до 0,201 см<sup>3</sup>/г).

**Ключевые слова:** глинистый минерал, кислотная активация, низкотемпературная порометрия, структурно-адсорбционные характеристики.

Сапоніт - глинистий мінерал, що відноситься до групи триоктаедричних смектитів. Вперше досліджений в Швеції в 1842 році Сванбергом, який представив його як гідросилікат магнію. Кристалізується в моноклінній системі. Кристалічна решітка представлена блоком, який складається з октаедричного шару, розташованого між двома шарами кремнієвих тетраєдрів [19]. Завдяки великій площі питомої поверхні, оптимальним реологічним характеристикам, каталітичним та сорбційним властивостям, сапонітові глини широко використовують у промисловості.

У літературі наводяться приклади застосування сапоніту як сорбенту для очищення води від радіоактивних елементів [14], барвників та важких металів [3,16], пестицидів, значною мірою триазинів [5]. У роботі [2] авторами запропоновано технологію виготовлення пористих фільтрувальних матеріалів для очищення питних вод на основі композитів з сапонітом. У тваринництві сапоніт використовують як мінеральну добавку в годівлі корів, свиней і птиці. Встановлено вплив сапоніту на зниження ліпідів у крові та печінці тварин [1].

Унікальність природних глинистих мінералів полягає не лише у високій ефективності та селективності сорбційних процесів, а й у широких можливостях проведення хімічного та структурного модифікування з метою зміни їх властивостей з необхідними заданими параметрами. Обробку кислотою глинистих мінералів, як правило, називають "кислотою активацією", так як збільшується питома площа поверхні і кількість активних ділянок твердої фази [17]. Відомо, що кислотно активовані форми сапонітів суттєво відрізняються своїми сорбційними властивостями [6, 12, 16] і переважно проявляють вищу сорбційну ємність.

З точки зору практичного застосування, важливими параметрами, які характеризують природні мінерали є внутрішній об'єм пор, питома поверхня та об'єм мікропор. Найбільш простим і надійним методом визначення даних характеристик є сорбція газів, зокрема азоту.

**Мета роботи** – з'ясувати особливості пористої структури природних мінералів, оцінити вплив кислотної активації на характеристики структури матеріалу.

**Об'єктом дослідження** є процес формування пористої структури природноглинистого матеріалу до та після модифікації.

**Предметом дослідження** є глинистий мінерал сапоніт Ташківського родовища Хмельницької області.

#### **Матеріали та методи**

##### **Зразки сапоніту**

Глинистий мінерал, який використовується в даній роботі є  $\leq 1$  мм фракція сапоніту Ташківського родовища (Хмельницька область, Україна). Активованій кислотою сапоніт отримували шляхом обробки п'яти грамів глини при механічному перемішуванні з 150 мл 2М розчину  $H_2SO_4$  при  $90^\circ C$ . Через 4 години тверду фазу відокремлювали від розчинну та від іонів  $SO_4^{2-}$  і просушували при кімнатній температурі.

##### **Рентгенофлуоресцентна спектрометрія**

Елементний склад природного сапоніту досліджували на енергодисперсійному рентгенофлуоресцентному спектрометрі CEP-01, за допомогою аналізатора EXPERT 3L. Інтерпритація спектрів здійснювалась в програмі ElvaX 2.9.5.

##### **Скануюча електронна мікроскопія (SEM)**

Структуру і морфологію поверхні природного і модифікованого зразків сапоніту було досліджено за допомогою скануючої електронної мікроскопії з сфокусованим йонним променем (SEM / FIB Quanta 200 3D FEG).

##### **Метод низькотемпературної адсорбції азоту**

Параметри пористої структури - питома поверхня ( $S$ ), загальний об'єм ( $V_{total}$ ), об'єм мікропор ( $V_{mic}$ ) та мезопор ( $V_{mes}$ ), діаметр пор ( $D$ ), розподіл пор за розмірами сапонітових глин встановлено на основі отриманих ізотерм низькотемпературної (77K) адсорбції/десорбції парів азоту. Дослідження адсорбції азоту проведені на газовому сорбційному аналізаторі Autosorb – 6B версії 3.0 Quantachrome Instruments (Corp., NOVA 2200 E). Зразки попередньо дегазували у вакуумі при 453 K протягом 20 годин.

##### **Результати досліджень**

Елементний склад природного сапоніту отриманий за допомогою енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного методу наведено у таблиці 1.

Таблиця 1.

#### **Хімічний склад сапонітової породи Ташківського родовища (мас. %)**

Зразок	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CuO	ZnO	ZrO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
Сапоніт природний	52,594	17,007	14,978	9,301	3,767	1,639	0,349	0,126	0,032	0,026	0,018	0,156

Слід зазначити, що дана сапонітова порода характеризується значним вмістом заліза. При чому йони  $Fe^{n+}$  можуть бути присутні як у міжшаровому просторі в вигляді обмінних катіонів, в структурній формі в вигляді ізоморфних заміщень, так і у вигляді мінеральних домішок оксиду заліза [13,9]. Відповідно до [18] обмінні катіони  $Na^+$ ,  $K^+$  та  $Ca^{2+}$  містяться у міжшаровому просторі, а катіони  $Mg^{2+}$  і  $Al^{3+}$  зафіксовані в структурній решітці сапоніту.

Як відомо, обробка глин мінеральними кислотами середніх концентрацій (2 – 4н) призводить до вимивання із міжшарового простору обмінних катіонів ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) та катіонів октаедричної решітки ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ). При цьому розвпорядковуються алюмокремнієві пакети в базальному напрямку, але структура алюмосилікатних шарів не порушується. Як результат - значно розвивається поровий простір, збільшується питома поверхня [4, 11].

На електронно-мікроскопічних знімках (Рис. 1) представлена характерна морфологія зразків сапоніту у вигляді безформених желеподібних купчастих агрегатів, складених з тонко дисперсних лускоподібних глинистих частинок з крипнокристалічною структурою. Розміри глинистих агрегатів знаходяться в межах від 2 до 10 мкм. Форма окремих глинистих кристалітів чітко не простежується. В менших агрегатах глинисті кристаліти сапоніту проявляють еластичність. Роздільна здатність мікроскопу і збита структура глинистих агрегатів не дозволяє однозначно окреслити розміри окремих кристалітів. Але очевидно, що їх розміри є менше 1 мкм. Зразок кислотно активованого сапоніту відрізняється диспергованістю глинистих агрегатів та істотним збільшенням дрібних еластичних агрегатів кристалітів з розмірами 0,5-2 мкм.

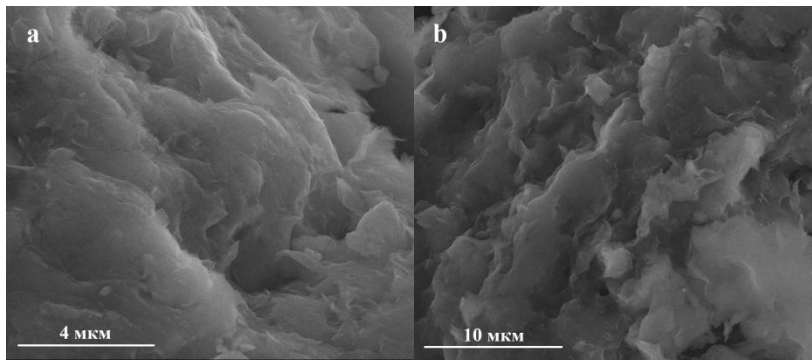


Рис. 1. - Мікрофотографії СЕМ зразків сапоніту: а) природний; б) модифікований кислотою

Питома поверхня визначена з використанням методу ВЕТ (Brunauer-Emmett-Teller) в області ізотерми, обмеженої діапазоном відносних тисків  $P/P_0 = 0,05-0,35$  та за методом DFT (DensityFunctionalTheory), який базується на теорії функціоналу густини. Загальний об'єм пор розраховано шляхом перетворення кількості адсорбованого азоту при  $P/P_s = 0,99$  до об'єму рідкого адсорбату. Метод ВЈН (Barret-Jouner-Halenda) використано для визначення загального об'єму мезопор, діаметру пор та розподілу пор за розміром. Для визначення розподілу мікропор за розмірами, об'єму мікропор  $V_{mic}$ , зовнішньої площі поверхні  $S_{ext}$ , площі поверхні мікропор  $S_{mic}$  використано метод.

Вихідною моделлю для всіх подальших розрахунків є ізотерми сорбції (Рис. 2) зразків, тобто залежність кількості рівномірно адсорбованого зразком азоту від відносного тиску азоту  $P/P_0$ , де  $P$  і  $P_0$  – тиск пари адсорбату (азоту) і тиск його насиченої пари при 77 К.

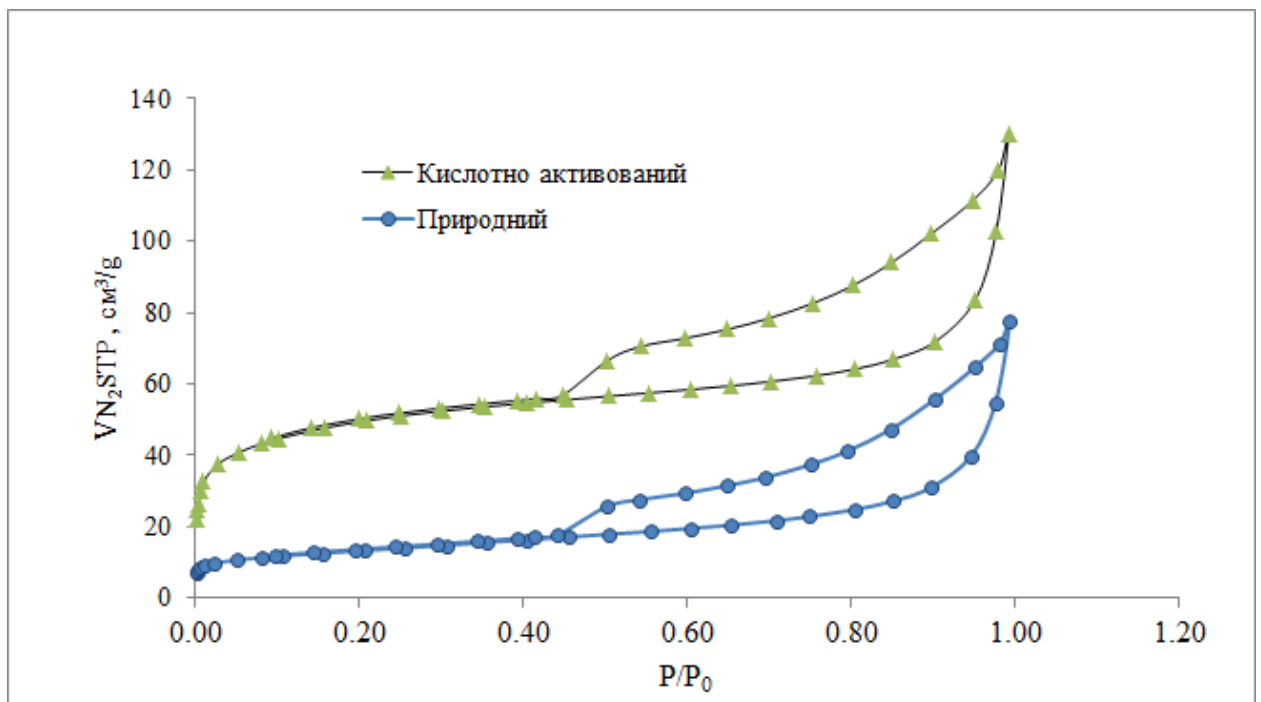


Рис.2. - Ізотерми адсорбції/десорбції азоту на зразках сапоніту

Отримані ізотерми для різних зразків сапоніту є якісно подібні між собою і відносяться до IV типу згідно з класифікацією, представленою Brunauer, Deming, Deming and Teller (BDDT). Ізотерми проявляють гістерезис, який згідно класифікації IUPAC [10] належить до типу H3, зазвичай, пов'язують з порами, що складаються із плоскопаралельних шарів. Форми ізотерм вказують на наявність пор двох типів - мікро і мезопор у досліджуваному матеріалі. Крива ізотерм різко зростає на початку при невеликому надлишковому тиску ( $P/P_0 < 0.1$ ), що пов'язано з присутністю вільних мікропор в матеріалі, в якому відбувається адсорбція азоту. Петля гістерезису наближається до точки відносного тиску, близькому до 0,46, що відповідає

наповненню і звільненню мезопор. [15]. В таблиці 2 наведено значення деяких параметрів, отриманих з аналізу ізотерм.

Таблиця 2.

**Структурно-адсорбційні параметри сапонітів за даними ізотерм адсорбції/десорбції N<sub>2</sub> при 77 К**

Зразок	Питома поверхня S м <sup>2</sup> /г		Об'єм пор V, см <sup>3</sup> /г			Діаметр пор D, Å
	S <sub>ВЕТ</sub>	S <sub>DFT</sub>	V <sub>total</sub>	V <sub>месВН</sub>	V <sub>mic</sub> t	D <sub>ВН</sub>
Природний	47,7	47,2	0,134	0,199	0,008	15,46
Мод. к-тою	177,9	189,8	0,201	0,130	0,062	15,39

Показники питомої поверхні для зразків сапоніту за даними різних методів знаходяться у межах від 47,7 до 177,9 м<sup>2</sup>/г, загальний об'єм пор у кислотно активованому сапоніті зростає від 0,134 до 0,201 см<sup>3</sup>/г. Істотне збільшення питомої поверхні пов'язано зі збільшенням внутрішньої поверхні, що відповідає поверхні мікропор.

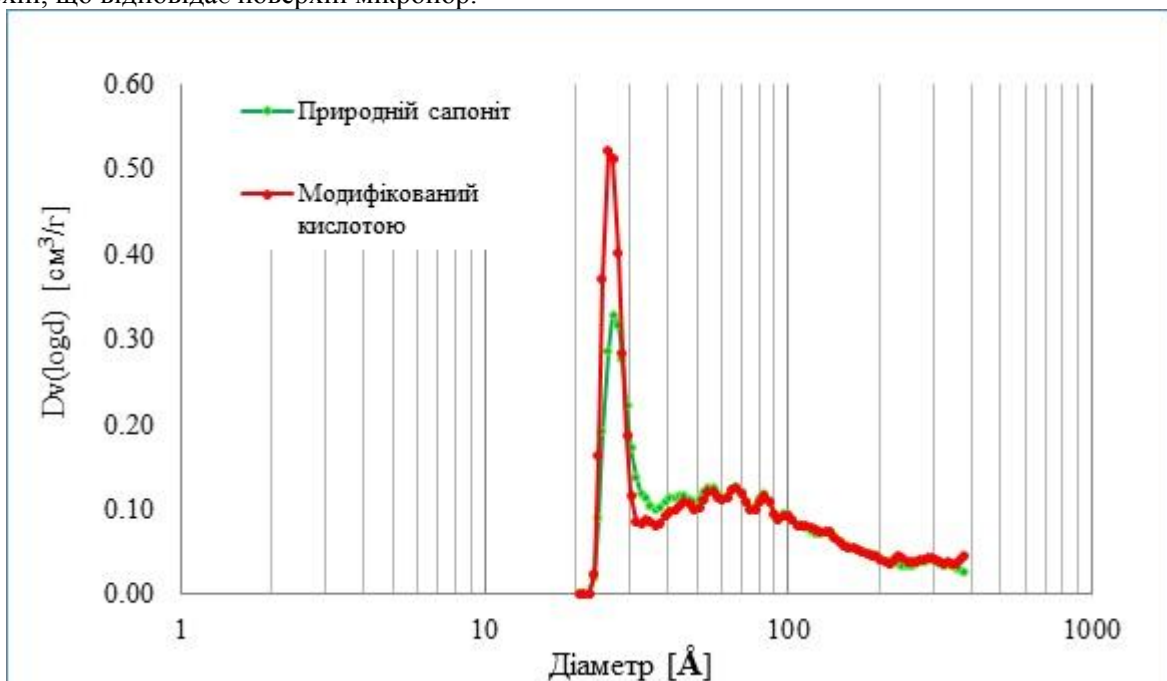


Рис.3. - Диференційна модель ВН адсорбції азоту на зразках сапоніту

З аналізу диференційної моделі ВН (Рис. 3), що відображає розподіл пор за розміром, можна виділити два характерних піки, які відповідають мікропорам з діаметром 20-25 Å та мезопорам у діапазоні 55-80 Å. Зазначимо, що для сапоніту модифікованого кислотою у розподілі пор відмічається суттєве зростання частки мікропор, більше, ніж у 7 разів і оцінюється як 0,062 см<sup>3</sup>/г за t-методом. Таке значне зростання об'єму мікропор після обробки кислотою відбувається за рахунок вимивання міжшарових катіонів, що спричиняє послаблення зв'язку між шарами і розширення простору між частинками глини та в результаті часткової деструкції октаедричного шару (видалення катіонів Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) [11, 17].

#### Висновки

Методом адсорбції/десорбції азоту встановлено, що пориста структура глинистого мінералу представлена мікро-мезопористою системою, в якій переважають мікропори. Хімічна модифікація кислотою призводить до вимивання катіонів у міжшаровому просторі, що впливає на збільшення питомої поверхні, зростання об'єму мікропор та розшарування тонкодисперсної структури мінералу.

**Подяки**

Дослідження виконані за фінансової підтримки Міжнародного Вишеградського фонду, проект 51501546/2015 та Міністерства освіти і науки України, проект 0115U000227

**Список використаної літератури:**

1. Кулик М. Ф. Сапоніт і аеросил у тваринництві та медицині / М. Ф. Кулик, Т. В. Засуха, М. Б. Луцок. – Вінниця: ФОП Рогальська І. О. – 2012. – 362 с.
2. Рудь В.Д. Порошкові фільтруючі матеріали на основі природних мінералів / В.Д. Рудь, С.В. Храпатий, Н.М. Гулієва // Наукові нотатки: Міжвуз. зб. (за напрямом «Інженерна механіка»). – 2013. – Вип. 42.–С. 224 – 227.
3. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды / Ю.И. Тарасевич - К: Наукова думка. – 1981. – 208 с.
4. Финевич В.П. Композиционные наноматериалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов / В.П. Финевич Н.А. Аллерт Т.Р. Карпова В.П. Дуплякин // Рос хим ж им. Д.И. Менделеева. – 2007. – Вып. 4 – С. 70 – 74.
5. AGGARWAL V. Triazine adsorption by saponite and beidellite clay minerals /Vaneet Aggarwal, Hui Li, and Brian J. Teppen // *J. Environmental Toxicology and Chemistry*. USA. –2006. –Vol. 25.–No. 2.– P. 392–399.
6. Breen Ch. Characterization and Catalytic Activity of Acid-Treated, Size-Fractionated Smectites / Breen Ch., Deeba Zahoor F., Madejova J., Komadel P. // *J. Phys. Chem. American Chemical Society*. –1997. – Vol. 101. – No. 27. – P.324 -331.
7. Brigatti M.F. Structures and mineralogy of clay minerals /M.F. Brigatti , B.E. Galan, K.G. Theng // *Handbook of Clay Science*. – Elsevier Ltd. *Developments in Clay Science*. – 2006.– Vol. 1.–P.19-86.
8. Dmitrenko Yu. A. Estimation of Saponite Sorptive Properties with Regard to Fluoride Ions / Yu. A. Dmitrenko, A. V. Mamchenko, and N. I. Shpilevaya // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 2012. –Vol.34 – No. 6. –P.271–276.
9. Dmitrenko Yu. A. Sorption of Hydrochloric Acid with Saponite /Yu. A. Dmitrenko and A. V. Mamchenko // *Journal of Superhard Materials*. Allerton Press, Inc. – 2013. – Vol. 35 – No. 1. – P. 15–22.
10. IUPAC/ IUPAC manual of symbols and terminology // *Pure Appl. Chem*. – 1972 –Vol 31–578 p.
11. Jozefaciuk G. Effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals / G. Jozefaciuk G. Bowanko // *Clays and Clay Minerals*. – 2002. –Vol. 50. – No. 6–P. 771–783.
12. Kooli F. Characterization and catalytic properties of a saponite clay modified by acid activation, F. Kooli, W. Jones // *J. Clay Minerals. The Mineralogical Society*. London. – 1997. – Vol. 32. – P.633-643.
13. Ogorodova L. P. Calorimetric Determination of the Enthalpy of Formation of Natural Saponite /L. P. Ogorodova, I. A. Kiseleva, L. V. Mel'chakova, M. F. Vigasina, V. V. Krupskaya and V. V. Sud'in // *Geochemistry International*. Pleiades Publishing, Ltd. – 2015. – Vol. 53. – No. 7 –P. 617–623.
14. Pshinko G. N. Treatment of Waters Containing Uranium with Saponite Clay /G. N. Pshinko, S. A. Kobets, A. A. Bogolepov, and V. V. Goncharuk // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 2010 Vol. 32. – No. 1 – P. 10–16.
15. Sing K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials *Colloids and Surfaces / Sing Kenneth*. – Physicochemical and Engineering Aspects. – Elsevier Ltd. – 2001. – P. 187–188.
16. Spivak V. Ecological sorbent which is mainly consist of saponite mineral from Ukrainian clay-field / V. Spivak, I. Astrelin, N. Tolstopalova, I. Atamaniuk // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2012. – Vol.6. – No.4. – P. 451-457
17. Suarez Barrios M. Textural and structural modifications of saponite from Cerro del Aguliabz acid treatment / M. Suarez Barrios, C. de Santiago Buey, E. Garcia Romero, J.M. Martin Pozas // *Journal of Clay Minerals*. – 2011. – Vol 36.-P. 483 – 488.
18. Tarasevich, Yu.I. The Composition and Thermal Resistance of Hydrates of Exchange Cations of Saponite / Yu.I. Tarasevich, V.E. Polyakova, Z.G. Ivanova, M.Yu. Trifonova // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 2011.– Vol. 33. – No. 4. – P. 381–391.
19. [Wilson](#) M.J. *Rock-Forming Minerals - Sheet Silicates / M.J. Wilson*. – Clay Minerals, Second (2nd) Edition, The geological society. London. –2012 . – Vol. – 724 p.

Стаття надійшла до редакції 06.08.2016