

Среди природных алюмосиликатных образований уже достаточно давно привлекают к себе пристальное т.н. бентонитовые глины (или, проще, бентониты) - группа различных по происхождению глинистых пород, существенно смектитового состава. Благодаря таким свойствам бентонитов, как ярко выраженные ионообменные, сорбционные, связующие, диапазон применения бентонитов весьма широк - от обогащения руд и рудных концентратов и удобрений до различных лекарств. В частности, бентониты используются для приготовления буровых растворов, в качестве сорбентов и катализаторов в химической промышленности, для обработки и очистки воды; в последние годы наметились достаточно широкие горизонты их применения в нанотехнологии и сельском хозяйстве. Одной из важнейших технологических характеристик бентонитовых глин является характер и величина ионообменной емкости, которая выражается в мг-экв сорбируемого катиона металла из расчета на 100 г вещества и определяется в нейтральной среде (т.е. при $\text{pH} = 7.0$) [1,2]. Способность глинистых минералов вообще и бентонитовых глин в частности к катионному обмену обуславливается, прежде всего, следующими нижеперечисленными тремя причинами. 1. Разрушение связей между слоистыми «пакетами» в структуре вышеуказанных минералов обуславливает наличие свободного заряда, который должен быть сбалансирован адсорбированными катионами. Количество нарушенных связей, а следовательно, и величина обменной способности в этом случае возрастают по мере уменьшения размера частиц. К примеру, у такой распространенной разновидности бентонитов, как монтмориллониты, лишь относительно небольшая доля (20%) обменной способности определяется нарушенными связями, тогда как у каолинистых минералов эти связи являются основной причиной их обменной способности. 2. Замещение Si(IV) в тетраэдрическом слое кристаллической решетки поименованных выше минералов на Al(III) и замещение ионами более низкого состояния окисления, например Al(III) на Mg(II) в октаэдрическом слое, приводит к появлению т.н. «несбалансированных зарядов». К примеру, у упомянутого чуть выше монтмориллонита, а также вермикулита с процессами замещения в кристаллической решетке одних ионов на другие связано около 80% их суммарной емкости катионного обмена. 3. Атомы водорода «краевых» гидроксильных групп могут быть замещены катионами, каждый из которых в принципе сам будет способен к ионному обмену. В результате вдоль обломанных краев частиц всех глинистых минералов будет обнажено некоторое количество гидроксильных групп, и катионный обмен, обусловленный нарушенными связями, будет, по крайней мере, частично, определяться замещением атомов водорода этих гидроксильных групп. Отметим, что на величину катионообменной способности бентонитовых глин существенное влияние оказывает также фазовый (минеральный) состав глин; глины, имеющие в своем составе минералы преимущественно смектитового ряда, будут обладать

наиболее выраженной ионообменной способностью. Таким образом, свойства глин целиком зависят от их химического и минерального состава, а также от величины составляющих их частиц. В настоящее время существуют несколько методических приемов, позволяющих определить обменную способность бентонитовых глин [3-7]. Среди них следует отметить, прежде всего, метод Пфедфера, который позволяет определить обменные катионы и общую емкость поглощения, метод Бобко-Аскинази-Алешина, определение обменных катионов трилометрическим методом, вытеснение обменных катионов раствором ацетата аммония. Кроме того, по ГОСТ 21283-93 [6] можно также определить показатель адсорбции и общую емкость катионного обмена с использованием красителя метиленового голубого. В настоящем сообщении нами было осуществлено исследование катионообменной способности различных образцов бентонитовых глин, для чего был использован метод Пфедфера [3-7] в следующих его вариациях: 1) вытеснение катионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} при контакте образцов бентонитовых глин с 0.1 М раствором хлорида аммония (NH_4Cl) в 70%-ном этиловом спирте; 2) вытеснение катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ при контакте образцов бентонитовых глин с 1.0 М раствором хлорида аммония в 70%-ном этиловом спирте; 3) вытеснение катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ при контакте образцов бентонитовых глин с 0.1 М раствором хлорида аммония в 70%-ном изопропиловом спирте. Продолжительность контакта образцов бентонита с вышеуказанными растворами NH_4Cl составляла 24 час, поскольку согласно предварительным испытаниям за указанное время достигалась максимально возможная при заданных условиях контакта степень ионного обмена. Температура в реакционной системе составляла 298 К. В качестве объектов исследования были выбраны шесть образцов бентонитовых глин, обладающих различным фазовым составом и химическим набором глинистых минералов, которые можно с определенной долей условности подразделить на две группы, а именно т.н. группа А, в которую входят бентонитовые глины с содержанием смектитной составляющей 62-69 масс. % и обменной емкостью 49-62 мг-экв (образцы 1-4), и т.н. группа В, в которую входят глины с содержанием смектитной составляющей 40-48 масс. % и обменной емкостью 39-40 мг-экв (образцы 5-6). В качестве фазовых примесей во всех образцах глин обеих групп присутствовали кварц (17-38 масс. %), калиевый полевой шпат (0.1-6 масс. %), натриевый полевой шпат (0.1-9 масс. %), кальцит (1-11 масс. %). Кроме того, в образцах №№ 1 и 3 зафиксировано содержание гипса в количестве 3 и 16 масс. % соответственно. Данные о фазовом составе изучаемых образцов 1-6 представлены в табл. 1. Таблица 1 - Фазовый состав и содержание обменных катионов в различных образцах бентонитовых глин № образца Фазовый состав, масс. % Общее содержание обменных катионов, мг-экв
1 Сmekтит (69), слюда (4) 62.66
2 Сmekтит (67), слюда (2) 58.57
3 Сmekтит (64), слюда (2) 57.45
4 Сmekтит (62), слюда (8) 49.53
5 Сmekтит (48), слюда (2) 40.37
6

Смешанослойный минерал (40), слюда (8) 39.96 Результаты экспериментов по катионному обмену с участием вышеуказанных растворов хлорида аммония представлены в табл. 2-4. Как можно видеть из приведенных в них цифр, максимальная суммарная степень вытеснения (и соответственно, эффективность катионного обмена) обнаруживается при контакте образцов 1-6 с 1.0 М раствором NH₄Cl в этиловом спирте, где имеет место по существу 100%-ный

Таблица 2 - Вытеснение катионов Na⁺, K⁺, Mg²⁺ и Ca²⁺ 0.1 М раствором NH₄Cl в этиловом спирте № пробы Na⁺ K⁺ Mg²⁺ Ca²⁺ Общее содержание вытесненных катионов, мг-экв 1 6,96 0,77 23,02 24,95 55,70 2 6,53 0,77 23,85 23,95 55,10 3 6,96 0,26 21,38 22,46 51,06 4 6,53 1,02 19,74 17,96 45,25 5 4,35 0,51 16,45 16,97 38,28 6 4,35 0,51 13,16 16,97 34,99

Таблица 3 - Вытеснение катионов Na⁺, K⁺, Mg²⁺ и Ca²⁺ 1.0 М раствором NH₄Cl в этиловом спирте № пробы Na⁺ K⁺ Mg²⁺ Ca²⁺ Общее содержание вытесненных катионов, мг-экв 1 2,61 0,77 23,85 35,43 62,66 2 2,18 1,28 24,67 30,44 58,57 3 3,05 0,26 22,20 31,94 57,45 4 1,31 1,53 19,74 26,95 49,53 5 0,44 0,51 16,47 22,95 40,37 6 0,51 11,51 27,94 39,96

Таблица 4 - Вытеснение катионов Na⁺, K⁺, Mg²⁺ и Ca²⁺ 0.1 М раствором NH₄Cl в изопропиловом спирте № пробы Na⁺ K⁺ Mg²⁺ Ca²⁺ Общее содержание вытесненных катионов, мг-экв 1 6,45 0,76 18,19 23,78 49,18 2 6,54 1,03 23,40 23,17 54,14 3 6,66 0,40 16,93 21,16 45,15 4 5,70 1,11 18,69 19,32 44,82 5 4,46 0,73 16,26 18,74 40,19 6 3,78 0,75 13,97 21,23 39,73

уровень вытеснения катионов одной двухзарядных ионов s-элементов и замена их в массиве бентонита катионом [NH₄]⁺. Этот результат вполне ожидаем, поскольку с ростом концентрации «вытесняющего» катиона равновесное состояние в системе должно достигаться при большей доле «вытесняемого» катиона. При этом степень ионного обмена, оцениваемая по общему содержанию «вытесненных» катионов, при одной и той же концентрации NH₄Cl оказывается более значительной в контактирующем с бентонитом растворе, содержащем этиловый спирт (табл. 2, 4), причем различие между этиловым и изопропиловым спиртом по этому показателю выглядит весьма существенным. Однако если рассматривать ионообменный процесс для каждого из отдельно взятых ионов Na⁺, K⁺, Mg²⁺ и Ca²⁺, то, как можно видеть из данных тех же табл. 2 и 4, столь однозначной картины уже не наблюдается, хотя в целом сходная ситуация имеет место и по каждому отдельно взятому из вышеперечисленных катионов. В наименьшей степени эта зависимость от природы содержащегося в контактирующем с бентонитом растворе, как это можно видеть сопоставления данных табл. 2, 4, сказывается на ионном обмене (Ca²⁺ → [NH₄]⁺). Заслуживает в связи с этим внимания то любопытное обстоятельство, что степень вытеснения катиона Na⁺ при контакте всех рассматриваемых здесь образцов бентонита с 0.1 М раствором NH₄Cl в 70%-ном этиловом спирте оказывается существенно более значительной, нежели при контакте этих же образцов с аналогичным по содержанию ингредиентов раствором, но с концентрацией на порядок большей

(табл. 2, 3); для выяснения причин этого своеобразного феномена, однако, требуются дополнительные исследования.