

Оригинальная статья / Original article

УДК 548.3+554.7

DOI: <http://dx.doi.org/10.21285/2541-9455-2018-41-1-99-114>

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОЦЕНКИ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

© А.А. Яковлева^а, Г.Д. Мальцева^б

^{а,б}Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, Российская Федерация, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.

РЕЗЮМЕ. Цель. Анализ изменений, происходящих в кристаллической решетке минерала при кислотной активации. **Методы.** Материалом для исследования явилась глина Слюдянского месторождения. Использованные методы исследования: рентгенофазовый анализ с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (дифрактограмма записана с помощью программы EVA, которая установлена на персональном компьютере в комплексе с дифрактометром, расчеты количественного состава проведены с помощью программы Topas 3.0); сканирующая микроскопия ориентированного образца; титриметрические методы анализа (методы нейтрализации и комплексонометрии 0; кондуктометрия (определение электрической проводимости растворов); потенциометрия (определение электрокинетического потенциала во время электрофореза); седиментационный анализ в гравитационном и центробежном полях. Для термодинамических расчетов использованы современные базы данных и программа Excel. **Результаты.** Кристаллохимический анализ структуры минерала и термодинамическая оценка условий самопроизвольного протекания процесса позволили дать объяснение характера потенциальной кривой после кислотной активации глины Слюдянского месторождения. Экстремальный характер этой зависимости связан с изменениями силового поля на поверхности частиц в результате протекания комплекса физико-химических взаимодействий, важнейшими из которых являются взаимодействия остовообразующих ионов с компонентами среды. В свою очередь, изменения энергии взаимодействия частиц глинистой массы, рассчитанной по результатам коллоидно-химических исследований, позволяют проанализировать процессы, происходящие в кристаллической решетке глины при кислотной активации. Экспериментальные данные подтверждают общность некоторых закономерностей кислотной активации глинистых минералов, связанных с тем, что процесс сопровождается вымыванием из остова кристаллической решетки ионов и образованием дефектов структуры. Дефекты кристаллической решетки с нарушением ее регулярности, переход поверхностного кремнезема в аморфное состояние обеспечивают изменение дисперсности системы и пористости глинистых образцов. **Выводы.** Использование кислотной активации для создания минеральных сорбентов с развитой пористостью оказывается предпочтительным, когда в качестве исходных используются минералы с расширяющейся структурной ячейкой.

Ключевые слова: глинистые минералы, кристаллохимические особенности, энергия притяжения и отталкивания, межкристаллическое пространство, кристаллическая решетка, дефекты, слоистая структура, пористость.

Информация о статье. Дата поступления 24 ноября 2017 г.; дата принятия к печати 21 февраля 2018 г.; дата онлайн-размещения 30 марта 2018 г.

Формат цитирования. Яковлева А.А., Мальцева Г.Д. Кристаллохимические аспекты оценки энергии взаимодействия частиц глинистых минералов // Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле Российской академии естественных наук. Геология, разведка и разработка месторождений полезных ископаемых. 2018. Т. 41. № 1. С. 99–114. DOI: 10.21285/2541-9455-2018-41-1-99-114

^аЯковлева Ариадна Алексеевна, доктор технических наук, профессор кафедры химии и пищевой технологии им. профессора В.В. Тутуриной, e-mail: ayakov@istu.edu

Ariadna A. Yakovleva, Doctor of technical sciences, Professor of the Department of Chemistry and Food Technology named after the Professor V.V. Tuturina, e-mail: ayakov@istu.edu

^бМальцева Галина Дмитриевна, кандидат геолого-минералогических наук, профессор кафедры прикладной геологии, геофизики и геоинформационных систем, e-mail: dis@istu.edu

Galina D. Maltseva, Candidate of Geology and Mineralogy, Professor of the Department of Applied Geology, Geophysics and Geoinformation Systems, e-mail: dis@istu.edu

CRYSTALLOCHEMICAL ASPECTS IN THE EVALUATION OF CLAY MINERAL PARTICLE INTERACTION ENERGY

© A.A. Yakovleva, G.D. Maltseva

Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074, Russian Federation

ABSTRACT. The **goal** of the paper is to analyze the changes in mineral crystal lattice under acid activation. **Methods.** Clay from the Slyudyanka deposit is the material under investigation. The methods used in the study include x-ray phase analysis using Bruker D8 Advance diffractometer. The diffractogram is recorded using the EVA program installed on a PC in combination with the diffractometer. The quantitative composition is calculated using the Topas 3.0 program. The study also uses the methods of scanning microscopy of the oriented sample, titrimetric analysis methods (the methods of neutralization and complexometry 0; conductivity measurement (determination of solution electrical conductivity); potentiometric measurements (determination of electrokinetic potential at electrophoresis); sedimentation analysis in gravitational and centrifugal fields. Modern databases and Excel are used for thermodynamic calculations. **Results.** Crystallochemical analysis of mineral structure and thermodynamic assessment of process spontaneous flow conditions allowed to explain the nature of the potential curve after acid activation of the clay from the Slyudyanka deposit. The extreme nature of this dependence is associated with the changes in the field of force on the surface of particles as a result of the flow of the complex of physico-chemical interactions, the most important of which are interactions of backbone ions with the components of environment. In its turn, the changes in the interaction energy of clay particle weight calculated by the results of colloid-chemical studies allow to analyze the processes occurring in the crystal lattice of clay under acid activation. Experimental data confirm the similarity of some patterns of acid activation of clay minerals associated to the fact that the process is accompanied by the washout of ions from the crystal lattice skeleton and formation of structure defects. The defects of crystal lattice causing the disturbance of its regularity, the transition of surface silica in amorphous state provide the change in both system dispersion and porosity of clay samples. **Conclusions.** It is more preferable to use the acid activation for the production of mineral sorbents with developed porosity when minerals with an expanding structural cell are used as a source material.

Keywords: *clay minerals, crystallochemical characteristics, energy of attraction and repulsion, intercrystalline space, crystal lattice, defects, layer structure, porosity*

Article info. Received 24 November 2017; accepted for publication 21 February 2018; available online 30 March 2018.

For citation. Yakovleva A.A., Maltseva G.D. Crystallochemical aspects in the evaluation of clay mineral particle interaction energy. *Izvestiya Sibirskogo otdeleniya Sektzii nauk o Zemle Rossiiskoi akademii estestvennykh nauk. Geologiya, razvedka i razrabotka mestorozhdenii poleznykh iskopaemykh* [Proceedings of the Siberian Department of the Section of Earth Sciences of the Russian Academy of Natural Sciences. Geology, Exploration and Development of Mineral Deposits], 2018, vol. 41, no. 1, pp. 99–114. (In Russian). DOI: 10.21285/2541-9455-2018-41-1-99-114

Введение

Глинистые минералы – основа пространенных горных пород, которые широко используются с древних времен. Все большее значение они приобретают как сырье для изготовления адсорбентов [1–5]. Привлекательными качествами таких адсорбентов являются их природное происхождение, распространенность в земной коре и широкий спектр составов, а также использование достаточно недорогих предэксплуатационных технологий (методов получения).

По своей коллоидно-химической классификации глинистые минералы относятся к адсорбентам со смешанной пористостью, в которых соотношение микро-, макро- и мезапор зависит от особенностей кристаллического и субмикроркристиаллического строения [6, 7].

Кроме первичной пористости, обусловленной структурой природного минерала, в глинах существенное значение имеет вторичная пористость, образованная зазорами между контактирующими частицами. В некоторых случаях поверх-

ность вторичных пор намного меньше, чем первичных, и при адсорбции небольших молекул адсорбата, проникающих в межпакетное пространство, ею можно пренебречь. Однако именно вторичная пористость становится важной, когда глинистый адсорбент предназначается для очистки среды от поверхностно-активных веществ – как правило, углеводородов, молекулы которых вследствие дифильности имеют особенности строения и проявляют особые свойства: склонность к адсорбции на границе с воздухом и мицеллообразованию [8].

Одними из основных при использовании глин в качестве адсорбентов являются проблемы структурообразования и управления их пористостью и механическими (деформационными) свойствами. Реологические свойства минеральных сорбентов зависят от молекулярных сил сцепления между элементами структуры, взаимодействия элементов между собой и с молекулами среды, особенностей их теплового движения и других факторов. Изменяя эти факторы путем химического или геометрического модифицирования, можно целенаправленно управлять свойствами сорбентов. Известны и активно используются такие методы модификации поверхности, как замена поверхностных гидроксильных групп на различные органические радикалы, ионный обмен, термическая, гидротермальная, кислотная и щелочная обработка. Однако до настоящего времени не сформировалось единого мировоззрения на механизм процессов, происходящих на поверхности и в структуре природных сорбентов при их обработке различными реагентами.

Материалы и методы исследований

В качестве объекта исследования была использована глина Слюдянского месторождения.

Слюдянское месторождение огнеупорных глин образовалось в процессе выветривания пегматитов (рис. 1).

Месторождение, которое находится в 3–4 км от ст. Слюдянка, обнаружили возле Сухого Ручья в начале XX в. при строительстве Кругобайкальского участка железной дороги. Запасы месторождения составляют около 0,5 млн т [9].

Очистку исходной глины от примесей при подготовке образцов для коллоидно-химических исследований проводили по специально разработанной методике [10]. Первоначально вручную освобождали куски минеральной глины, отобранные непосредственно на месторождении, от коричневых прожилок оксидов железа, темных зерен оксидов марганца и других заметных невооруженным глазом примесей и включений. Затем куски дробили, измельчали с применением соответствующих механизмов или вручную в ступке, отсеивали на ситах, чтобы получить порошок с размерами частиц менее 63 мкм. Дальнейшая очистка заключалась в отмучивании, которое проводили с 4 %-й водной суспензией. Для удаления карбонатов и органических примесей и обеспечения высокой чистоты препарата применяли растворы соляной кислоты (0,001 М) и пероксида водорода (1 %). Полученные системы перемешивали на магнитной мешалке в течение 3 ч. По окончании перемешивания суспензию отстаивали 5 мин для отделения от песка, оксидов железа и других тяжелых фракций. Надосадочную жидкость оставляли на 10–15 дней для осаждения глинистых минералов. Осадок (глинистый минерал) отделяли, промывали дистиллированной водой и удаляли остатки влаги седиментацией и центрифугированием. Глину высушивали в сушильном шкафу при температуре 100 °С до постоянной массы. Полученный порошок глины вновь измельчали в ступке и хранили в бюксах.

Модифицирование глины проводили 0,1 М раствором HCl при перемешивании 4 %-й суспензии в течение 0,5 ч на магнитной мешалке. Осадок отделяли

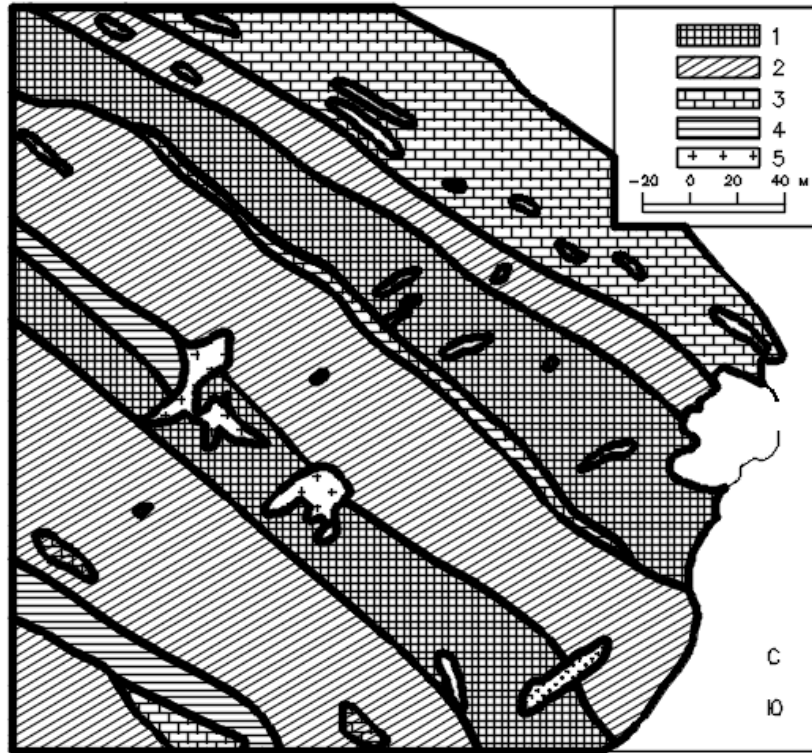


Рис. 1. Схема геологического строения района Слюдянского месторождения:
1 – пироксен-амфиболовые гнейсы; 2 – биотитовые гнейсы; 3 – мраморы;
4 – кварц-диопсидовые породы; 5 – пегматиты

Fig. 1. Diagram of the geological structure of the Slyudyanka deposit area:
1 – pyroxene-amphibole gneisses; 2 – biotite gneisses; 3 – marbles;
4 – quartz - diopside rocks; 5 – pegmatites

отстаиванием после промывания до нейтральной реакции промывных вод. Первое осаждение проводили из исходного раствора. С помощью химического анализа (качественного и количественного, преимущественно титриметрического) был исследован состав раствора для обнаружения веществ, которые появились после контакта с глиной. Для оценки влияния кислотной активации были определены необходимые физико-химические характеристики: дана оценка дисперсионного состава с помощью седиментационного анализа в гравитационном и центробежном полях, найдены электрокинетический потенциал, обменные емкости, пороги коагуляции разнозарядными электролитами и другое, то есть выполнен тот комплекс исследований, который для исходной глины представ-

лен в публикациях [10–12]. Расчет энергии взаимодействия частиц глинистой массы, подвергнутой кислотному модифицированию, проведен с использованием подходов, описанных в источнике [13].

Для характеристики воспроизводимости, исключения ошибок и оценки правильности результатов выполняли несколько определений исследуемого параметра параллельно и использовали классические методы оценки погрешности физико-химического эксперимента.

Результаты исследований

На рис. 2 представлены рассчитанные потенциальные кривые, представляющие суммарный вклад в энергию взаимодействия частиц $U(h)$ сил молекулярного притяжения $U_m(h)$ и электростатического отталкивания $U_s(h)$:

$$U(h) = U_m(h) + U_s(h).$$

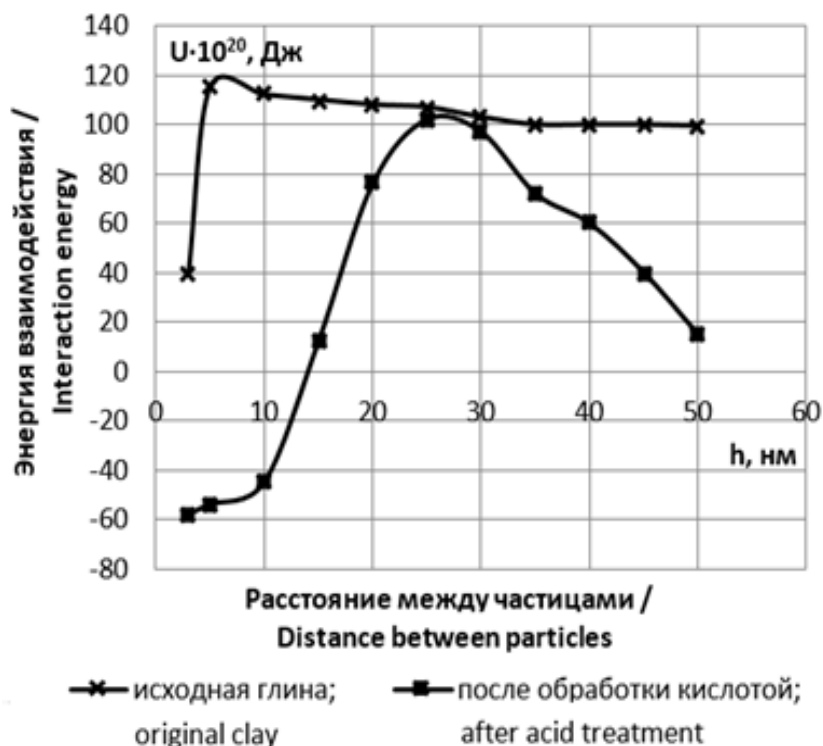


Рис. 2. Энергия взаимодействия частиц глинистого минерала
Fig. 2. Interaction energy of clay mineral particles

Выбор диапазона размеров прослойки h связан с положением некоторого минимума при $h = h_0$, для которого при $h > h_0$ между частицами действует сила притяжения; при $h < h_0$ усиливается эффект отталкивания. В качестве h_0 нами был принят размер иона H_3O^+ , равный 0,135 нм, остальные значения h заданы произвольно в пределе $h_0 < h < r$, поскольку гидратированный протон – основная частица, определяющая механизм взаимодействий.

Кислотная активация оказывает существенное влияние на свойства системы и изменяет энергию взаимодействия U минеральных частиц. При этом на больших и малых расстояниях h она всегда выше.

Вместе с тем, при $h = 30$ нм энергетические кривые сближаются, что, очевидно, связано с особенностями рельефа поверхности.

Активация минерала кислотой, по сути, представляет пример гетерогенного

взаимодействия на границе «твердое – жидкость», поэтому анализ механизма процесса предусматривает несколько этапов:

- 1) рассмотрение особенностей, в том числе поверхностных, твердой фазы;
- 2) рассмотрение особенностей растворителя;
- 3) стадии гетерогенного взаимодействия.

Особенности глинистого минерала

Глинистые породы обычно имеют полиминеральный состав, который зависит от происхождения. Рентгенографический фазовый анализ, выполненный с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance [10], показывает состав исходного глинистого минерала. Больше половины состава представлено смешанослойным монтмориллонит-мусковитом, имеются кварц, альбит и железно-магневая роговая обманка (табл. 1).

Таблица 1

Минеральный состав глины Слюдянского месторождения

Table 1

Mineral composition of Slyudyanka deposit clay

Минерал / Mineral	Смешанослойный монтмориллонит-мусковит / Mixed-layer montmorillonite-muscovite	Кварц SiO ₂ / Quartz SiO ₂	Альбит Na[AlSi ₃ O ₈] / Albite Na[AlSi ₃ O ₈]	Железно-магниева роговая обманка Ca ₂ (Mg, Fe, Al) ₅ (Al, Si) ₈ O ₂₂ (OH) ₂ / Iron-magnesium hornblende Ca ₂ (Mg, Fe, Al) ₅ (Al, Si) ₈ O ₂₂ (OH) ₂
Содержание, мас. % / Content, wt. %	53,2±1,5	18,2±1,8	22,3±1,6	6,3±1,2

Глинистые минералы характеризуются разнообразием неповторимых сочетаний элементарных решеток в реальной кристаллической структуре. Способ сочленения структурных элементов и их количество в элементарной ячейке определяют кристаллический тип глинистых минералов [14]. Обычно для их описания используются идеальные модели, поэтому при анализе полученных экспериментальных результатов определим кристаллохимические особенности используемого глинистого минерала исходя из этих принципов.

Известно, что глины образуются при выветривании силикатных минералов горных пород и имеют вулканогенно-осадочный и гидротермально-метасоматический генезис. Основная область формирования глинистых минералов – кора химического выветривания, которая может достигать 100 м. В зависимости от типа исходных разрушаемых пород формируются те или иные минералы.

В коре выветривания в результате физико-химических и бактериологических процессов обычно происходит разрушение силикатов и физико-химические преобразования. Образовавшийся материал представляет собой тонкообломочные осадочные породы, состоящие из

водных алюмосиликатов состава с молекулярным отношением Al₂O₃ · nSiO₂ · pH₂O с остатками первичных материнских пород. В результате химических превращений щелочных пород и гидролиза силикатов с присоединением к остатку конституционной воды образуются глинистые минералы. По строению кремнекислородного каркаса глинистые минералы делят на три основные группы: двухэтажные (группа каолинита), трехэтажные (группа гидрослюд и монтмориллонита), смешанослойные (группа хлорита), условно Al₂O₃ · 4SiO₂ · H₂O · nH₂O, каолиновые (каолинит, дикит и накрит с одинаковым составом Al₂O₃ · 2SiO₂ · 2H₂O), гидрослюдистые (иллит K₂O · MgO · 4Al₂O₃ · 4SiO₂ · 2H₂O, глауконит, мусковит и др.). В результате гидролиза слюды постепенно переходят в гидрослюды, которые, выветриваясь, превращаются в конечном счете в каолинит или монтмориллонит. Вследствие этих превращений образуется ряд гидрослюд: гидромусковит, гидропарагонит, вермикулит, глауконит и гидробиотит. Гидрослюды по своим структурным и физико-химическим свойствам как слоистые силикаты из трехэтажных слоев занимают промежуточное положение между слюдами и глинистыми минералами.

По основным и ультраосновным магматическим породам, богатым железом и магнием, образуются железистые и магнезиальные смектиты, хлориты, серпентины, сепиолиты, палыгорскиты, гидробиотиты, нонтрониты, по кислым и обедненным фемическими элементами первичным породам – гидромусковиты, монтмориллониты, каолиниты и т. д. Не менее важной сферой формирования глинистых минералов являются процессы наложенного эпигенеза, особенно сопровождаемые воздействием растворов с CO_2 . Глинистые минералы, слагающие основную массу породы, представляют собой водные силикаты алюминия, железа и магния слоистой, слоисто-ленточной и смешанно-слоистой структур, отличающиеся от других силикатов высокой дисперсностью, гидрофильностью, способностью к сорбции и ионному обмену.

Важнейшими глинистыми минералами структуры слоистого типа являются минеральные группы каолинита, смектитов, гидрослюд, хлоритов, куда входят каолинит, диккит, галлуазит, монтмориллонит, нонтронит, вермикулит, гидромусковит, гидробиотит, глауконит, хлорит и др.

Глинистый материал Слюдянского месторождения по основным признакам относится к слоистым силикатам.

Глинистые минералы, имеющие слоистый тип структуры, имеют уплощенную листоватую форму. Главный элемент их строения – слои тетраэдрической (оксидов алюминия и кремния) и октаэдрической (оксидов магния, железа и алюминия) упаковки элементов (рис. 3).

Величина заряда слоев слоистых минералов изменяется в широком диапазоне, именно она определяет характер взаимодействия элементарных пакетов друг с другом.

Для монтмориллонита $(\text{Ca}, \text{Na} \dots)(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ актуален изоморфизм типа $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$, но к нему добавляется также изо-

морфизм типа $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$. Катионами-компенсаторами выступают уже ионы натрия, а также двухзарядные ионы кальция и магния (рис. 4).

Для мусковита $\text{K}_2\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ характерна замена $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ в тетраэдрах и компенсация избыточного отрицательного заряда ионами K^+ (в общем случае и другими щелочными катионами больших размеров). В результате образуются достаточно прочные ионные связи между катионами-компенсаторами и элементарными пакетами, отрицательные заряды которых располагаются вблизи поверхности. Они могут уравниваться гидратированными обменными катионами, расположенными в межпакетном пространстве минералов. По такому же механизму организованы кристаллические упаковки альбита и роговой обманки, однако в составе последней обращает на себя внимание железо.

Железо как элемент побочной подгруппы VIII группы Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева имеет сложную электронную конфигурацию атома. В минералах железо может присутствовать в виде нескольких оксидов – простого FeO , гематита Fe_2O_3 или магнетита Fe_3O_4 , которые различаются между собой характеристиками решеток, но практически утрачивают свою индивидуальность при формировании структуры слоев и межслоевых промежутков в глинистых минералах [15].

Кристаллохимический анализ глины Слюдянского месторождения необходимо дополнить сведениями об особенностях пористой структуры. Пористая структура природных минералов может быть двух типов. У минералов первого типа в зависимости от рода обменных катионов, электронной и геометрической структуры в процессе адсорбции полярных веществ решетка расширяется на 3–12 Å, и в межпакетное пространство внедряется один или несколько молекулярных слоев адсорбируемого вещества.

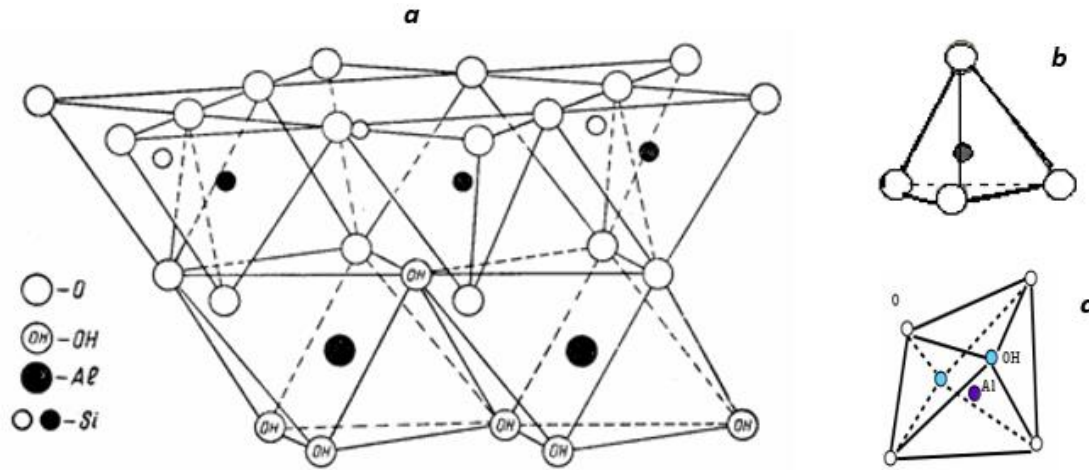


Рис. 3. Структура кристаллической решетки минералов группы каолинита (а) и составляющие фигуры: кремнекислородный тетраэдр (b) и октаэдр (с)
 Fig. 3. Lattice structure of kaolinite group minerals (a) and component figures: silica oxide tetrahedron (b) and octahedron (c)

Такие микропористые адсорбенты способны изменять в процессе адсорбции размеры пор. Кроме того, в минералах с расширяющейся структурой возможно образование вторичных, в основном переходных пор, образованных зазорами между контактирующими частицами. Как правило, поверхность вторичных пор таких минералов и их объем намного

меньше поверхности и объема первичных пор, однако возникновение поверхностей контакта частиц на мезо- и даже макроуровне неотделимо от зарождения микропор. У минералов, отнесенных ко второму типу, пористость обусловлена зазорами между контактирующими частицами.

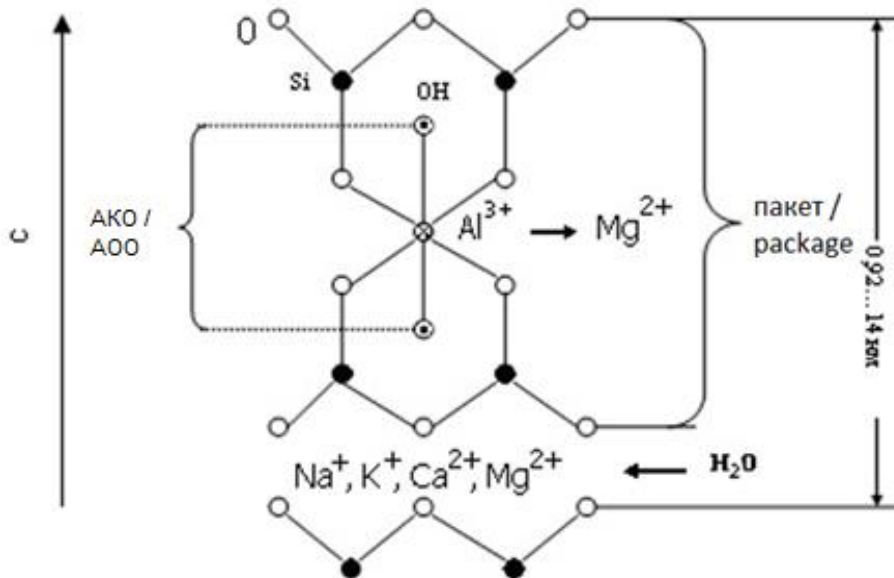


Рис. 4. Структура идеализированного монтмориллонита:
 АКО – алюмо-кислородный октаэдр
 Fig. 4. Structure of the idealized montmorillonite:
 AOO – alumino-oxygen octahedron

Величина удельной поверхности и размер переходных пор определяются дисперсностью частиц, которая зависит от совершенства кристаллической решетки.

К слоистым минералам с расширяющейся структурной ячейкой относятся монтмориллонит, альбит и железно-магниева роговая обманка, к слоистым минералам с жесткой решеткой – мусковит и кварц. К сожалению, расшифровка дифрактограмм рентгенофлуоресцентного анализа не обнаруживает в образцах чистых минералов монтмориллонита и мусковита. Сканирующей электронной микроскопией ориентированного образца подтверждается присутствие только смешанослойного монтмориллонит-мусковита.

Слоистое строение сильно отражается на физических, в частности поглотительных свойствах минералов [16]. Кроме геометрической неоднородности характер поверхности глинистых минералов определяется наличием адсорбционных центров различной природы: обменных катионов, атомов кислорода и гидроксильных групп на базальных гранях частиц слоистых силикатов, координационно ненасыщенных ионов Mg^{2+} , Al^{3+} , и Si^4 , а также обменных катионов и гидроксильных групп на боковых гранях и ребрах кристаллов (рис. 5).

В результате дислокаций, своеобразных трещин и других дефектов на поверхности молекулы среды одновременно связаны с неодинаковым числом атомов подложки, следовательно, энергия их ван-дер-ваальсовского (преимущественно дисперсионного) взаимодействия различна.

Особенности растворителя

Для термодинамической оценки вероятности самопроизвольного взаимодействия растворителя (соляной кислоты) с твердой фазой необходимы данные по величинам свободной энергии Гиббса возможных химических реакций

[17]. Расчеты проведены для стандартной температуры по уравнению

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0,$$

где ΔH_{298}^0 – энтальпия химической реакции (тепловой эффект); ΔS_{298}^0 – ее энтропия; ΔG_{298}^0 – свободная энергия Гиббса химической реакции.

В табл. 2 представлены результаты для двух наиболее интересных реакций взаимодействия оксидов магния и алюминия с хлористым водородом.

В расчетах использованы современные базы термодинамических данных, при этом обычно предполагается, что твердые вещества имеют собственное строение кристаллической решетки без дефектов структуры, вода состоит из молекул H_2O , а для газа HCl характерно наличие ковалентной связи [18]. В подобных расчетах не отражены представления об образовании ассоциатов молекул воды, диссоциации, сольватации, гидратации и других видах межчастичного взаимодействия и их температурной зависимости, но вместе с тем сведения остаются важными и всегда предшествует более детальному анализу процессов. Судя по приведенным в табл. 2 данным, можно ожидать, что оксид магния легко удаляется из кристаллической решетки сложного состава, а вот вымывание алюминия вряд ли возможно, поскольку энергии сольватации на преодоление сил притяжения его кислородными атомами недостаточно [19].

Механизм гетерогенного взаимодействия

В табл. 3 показано изменение состава глинистого минерала по результатам качественного анализа надосадочного раствора, в котором обнаружены многие вещества, входящие в кристаллическую решетку исходного образца.

Представленные данные свидетельствуют, что кислотное активирование глинистого минерала сопровождается переходом в жидкую среду ионов калия, натрия, железа, кальция и магния

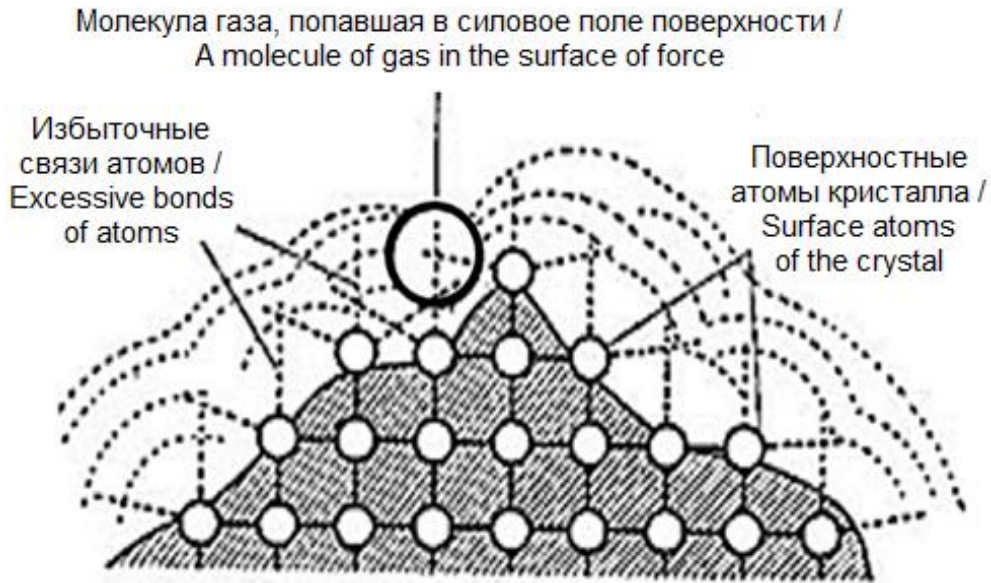


Рис. 5. Схематическое изображение силового поля на поверхности сорбента [16]
 Fig. 5. Schematic view of the field of force on the sorbent surface [16]

Таблица 2

Термодинамические величины для возможных химических реакций

Table 2

Thermodynamic quantities for possible chemical reactions

Реакции / Reaction	ΔH_{298}^0 , кДж/моль / ΔH_{298}^0 , kJ/mol	ΔS_{298}^0 , Дж/(моль·К) / ΔS_{298}^0 , J/(mol·K)	ΔG_{298}^0 , кДж/моль / ΔG_{298}^0 , kJ/mol
$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$	-144,53	-241,15	-72,67
$Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O$	-36,36	-743,20	185,16

Таблица 3

Элементный состав глины после очистки

Table 3

Elemental composition of clay after purification

Элемент / Element	Si	Al	O	K	Na	Fe	Ti	Ca	Mg
Весовой процент до обработки / Weight percentage before treatment	23,86	15,87	51,79	1,06	2,38	3,05	0,45	0,23	1,24
Присутствие в растворе после обработки / Presence in the solution after treatment	Нет / No	Нет / No	-	Да / Yes	Да / Yes	Да / Yes	Нет / No	Да / Yes	Да / Yes

(что находится в хорошей согласованности с термодинамическими расчетами). Переход ионов в водную среду указывает на изменения в структуре кристаллической решетки, на рост доли кремния в твердой фазе, на возникновение дефектов исходных решеток.

Ю.И. Тарасевич и Ф.Д. Овчаренко в своей книге [6] описывают активацию некоторых глинистых минералов горячей серной кислотой и показывают, что процесс сопровождается вымыванием из кристаллической решетки значительной части оксидов магния, железа и алюминия, а также высказывают предположение об образовании значительного количества аморфного кремнезема. В настоящее время общепринято, что освободившийся в результате кислотной активации глинистых минералов кремнезем является аморфным. Образование небольшого количества аморфного кремнезема наблюдается даже при активации чистого каолинита – минерала с жесткой решеткой, обладающего среди слоистых силикатов наиболее устойчивой кристаллической решеткой [19].

В нашем случае при использовании разбавленной соляной кислоты образование значительного количества аморфного кремнезема вряд ли возможно, однако, очевидно, в небольших количествах он все-таки образуется, что подтверждают результаты седиментационного анализа.

Известно, что основой седиментационного анализа является закон Стокса, связывающий скорость осаждения частиц с их размером [1, 2]. При проведении такого анализа следили за нарастанием массы осадка из суспензии во времени. Построенная по экспериментальным данным кривая осаждения позволяет получать сведения о характере распределения частиц дисперсной системы по размерам [10, 13]. Кривые на рис. 6 показывают относительное количество фракций с известным размером частиц,

которое обычно называют функцией распределения [1, 2]. Видно, что кривые распределения частиц в рассматриваемых случаях существенно отличаются, максимум на кривой для обработанных частиц сглажен. Кислотная активация приводит к расширению диапазона размеров частиц r , обеспечивающих мезапористость.

Таким образом, формирование беспорядочной структуры следует связывать с образованием в процессе активации аморфного кремнезема (силикагеля), часть которого оказывается расположенным (заклиненным) между пакетами (в слоях и межслоевом и межкристаллитном пространстве) минерала.

Судя по данным химического анализа, довольно сильно разрушаются при обработке соляной кислотой те минералы из состава глины, для которых характерен развитый изоморфизм в тетраэдрических и октаэдрических положениях (прежде всего монтмориллонит). По-видимому, наличие дефектных октаэдров и тетраэдров облегчает проникновение гидратированных протонов в структуру и растворение полуторных оксидов и оксида магния. Глины, в состав которых входит значительное количество минералов, обладающих расширяющейся структурной ячейкой, оказываются наиболее подходящими для того, чтобы их пористость можно было регулировать кислотной активацией.

При анализе результатов кислотной активации глины необходимо наряду с особенностями кристаллического строения учитывать и их химический состав. На первом этапе реакций взаимодействия компонентов глины с кислотой вынос октаэдрических ионов в раствор должен обязательно сопровождаться компенсацией возникающего отрицательного заряда решетки протонами, то есть фактически образованием групп Si-OH в структуре. Поскольку отдельные трехслойные пакеты минерала отличаются по своему химическому составу, то

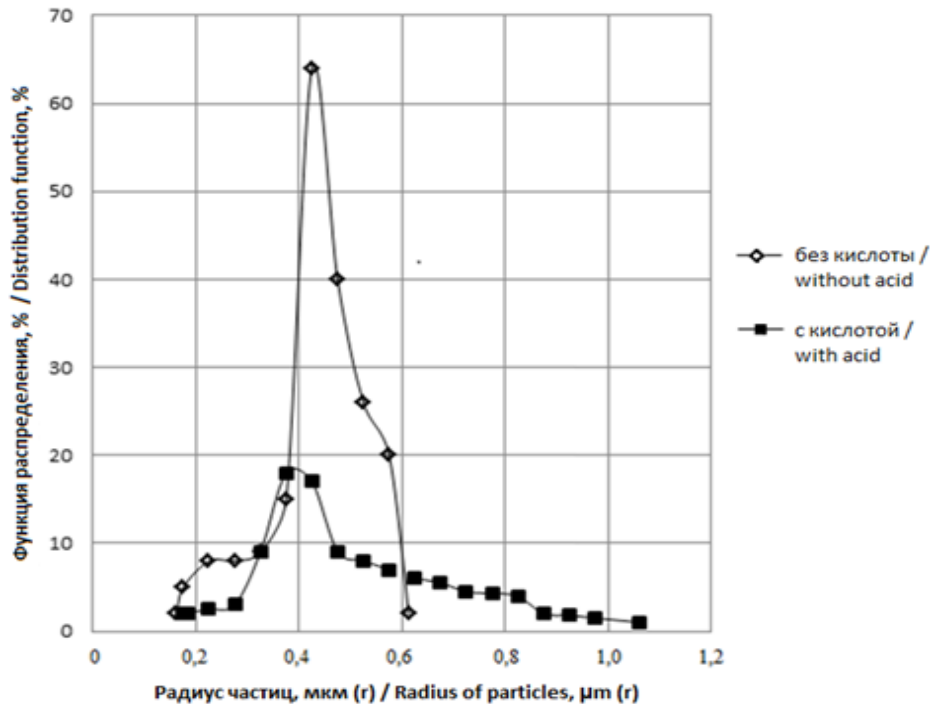


Рис. 6. Распределение частиц глины по размерам
Fig. 6. Size distribution of clay particles

вымывание на них растворимых оксидов идет крайне неравномерно и несомненно сопровождается процессами диспергации и «шелушения» частиц. Наиболее интенсивно реакция протекает на боковых гранях последних. Когда со временем она затрагивает глубинные октаэдри, кремнекислородные (точнее, кремнегидроксильные) сетки не могут более удерживаться у остова частички, обламываются и, полимеризуясь, образуют новую фазу – силикагель.

Анализ вида потенциальной кривой после кислотной активации глины удовлетворительно согласуется с приведенными рассуждениями о возможных реакциях (откликах) решетки под влиянием водного раствора, обогащенного гидратированными протонами и достаточно агрессивным хлор-ионом.

С учетом сложного состава глины, включающего минералы с жесткой и расширяющейся решеткой, очевидно, что наблюдаемые эффекты больше характерны для структур с расширяющейся

ячейкой. На данном этапе исследований можно лишь предполагать, что присутствие жестких решеток все-таки сказывается на обнаруженных эффектах. Суммарная энергия взаимодействия в рассчитанном диапазоне пленки между двумя поверхностями минеральных частиц практически соответствует классическому виду кривой в базовой теории коагуляции [1, 2]. В области отрицательных значений при малых величинах h угадывается наличие первого минимума, обеспечивающего устойчивость кристаллической решетки частиц. На малых расстояниях (порядка 5–10 нм) между глинистыми частицами действуют силы притяжения. Эти силы обеспечивают исходную микропористость системы и условия для адсорбции на активных центрах только внешней поверхности.

При расстояниях около 25–30 нм потенциальная кривая проходит максимум в положительной области энергий. Преобладание электростатического отталкивания здесь является следствием

нарушения регулярности решетки из-за частичного вымывания катионов обмена из межслоевых промежутков. После максимума силы отталкивания постепенно, но неуклонно снижаются, и это, очевидно, связано с проникновением гидратированных протонов в межслоевое пространство. Заполнение их приводит к существенному изменению соотношения сил притяжения и отталкивания, так как в межпакетное пространство внедряется один или несколько молекулярных слоев гидратированных протонов (при их размере в 0,135 нм в межслоевом пространстве, например, монтмориллонита, равном 0,9 нм, адсорбироваться может до 6 протонных слоев).

Происходит замена природного обменного комплекса минерала на другие неорганические катионы, в нашем случае – гидратированные протоны. Именно с такой частицей (протоном) образуются прочные координационные соединения на адсорбционных центрах минеральных частиц и кардинально изменяется природа адсорбционного обменного комплекса с образованием вторичного пористого пространства. Следствием этого является увеличение размеров минеральных частиц, обнаруживаемое на кривой распределения для кислоты (см. рис. 6).

Заключение

Для конкретного типа глины Слюдянского месторождения подтверждается общность некоторых закономерностей кислотной активации глинистых

минералов, связанная с тем, что процесс сопровождается вымыванием из остова кристаллической решетки ионов и образованием дефектов структуры. В раствор переходят многие элементы: калий, натрий, железо, кальций, магний, за счет этого относительное содержание кремнезема в образцах увеличивается. Дефекты кристаллической решетки с нарушением ее регулярности, переход поверхностного кремнезема в аморфное состояние обеспечивают изменение дисперсности системы и повышение пористости глинистых образцов.

Кристаллохимический анализ структуры минерала и термодинамическая оценка условий самопроизвольного протекания процесса позволили дать объяснение характера потенциальной кривой после активации глины. Экстремальный характер этой зависимости, по мнению авторов данной статьи, связан с изменениями силового поля на поверхности частиц в результате протекания комплекса физико-химических взаимодействий. Наиболее важными среди этих взаимодействий оказываются взаимодействия остовобразующих ионов с компонентами среды.

Полученные результаты свидетельствуют, что глина Слюдянского месторождения относится преимущественно к минералам с расширяющейся структурной ячейкой. Для получения высокоэффективных минеральных сорбентов на базе глин такого типа целесообразно использование кислотной активации.

Библиографический список

1. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2006. 444 с.
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. СПб. – М. – Краснодар: Лань, 2010. 416 с.
3. Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н. Адсорбция катионов

никеля (II) природными цеолитами // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 3. С. 262–267.

4. Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н. Адсорбция ионов меди (II) гейландитом кальция // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 4. С. 370–374.

5. Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Помазкина О.И. Исследование адсорбции ионов тяжелых металлов природными алюмосиликатами // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 3. С. 285–289.

6. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 351 с.

7. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наукова думка, 1988. 248 с.

8. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986. 488 с.

9. Тальгамер Б.Л., Федорко В.П. [и др.]. Минерально-сырьевая база и перспективы развития горнодобывающей промышленности Иркутской области. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2002. 91 с.

10. Яковлева А.А., Во Дай Ту, Чыонг Суан Нам. Нерудные минералы Иркутской области как объект коллоидно-химических исследований // В мире научных открытий. 2010. № 4-15. С. 129–132.

11. Yakovleva A.A., Vo Dai Tu. Ionexchange of clay minerals from some deposits of Irkutsk region // Russian journal of applied chemistry. 2012. Vol. 85. № 3. P. 348–351.

12. Яковлева А.А., Во Дай Ту. Влияние электролитов на устойчивость суспензий на основе глины Слюдянского месторождения // Вестник Иркутского

государственного технического университета. 2010. № 6 (46). С. 209–213.

13. Яковлева А.А., Во Дай Ту. Энергия взаимодействия частиц глинистых минералов ряда месторождений Иркутской области // Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции: труды II Всероссийского семинара. Иваново, 2011. С. 72–74.

14. Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микроструктура глинистых пород. М.: Недра, 1989. 211 с.

15. Соколов В.Н. Формирование микроструктуры глинистых грунтов в ходе прогрессивного литогенеза // Инженерная геология: теория, практика, проблемы: сб. науч. тр. М.: Изд-во МГУ, 1993. С. 26–41.

16. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008. 568 с.

17. Бегунов А.И., Яковлев С.А., Яковлева А.А. Кинетические закономерности растворения магния в кислых средах // Известия вузов. Цветная металлургия. 2006. № 2. С. 9–12.

18. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. М.: Мир, 2009. 461 с.

19. Нович Б.Е., Кольцев Т.А. Коллоидная устойчивость глины с использованием фотонной корреляционной спектроскопии // Глины и глинистые минералы. 1984. Т. 32. № 5. С. 400–406.

References

1. Shchukin E.D., Pertsov A.V., Amelina E.A. *Kolloidnaya khimiya* [Colloid chemistry]. Moscow: Vysshaya shkola Publ., 2006, 444 p. (In Russian).

2. Fridrikhsberg D.A. *Kurs kolloidnoi khimii* [A course of colloid chemistry]. Saint Petersburg – Moscow – Krasnodar: Lan' Publ., 2010, 416 p. (In Russian).

3. Pomazkina O.I., Filatova E.G., Pozhidaev Yu.N. Adsorption of nickel (II) cations by natural zeolites. *Fizikokhimiya*

poverkhnosti i zashchita materialov [Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces], 2014, vol. 50, no. 3, pp. 262–267. (In Russian).

4. Pomazkina O.I., Filatova E.G., Pozhidaev Yu.N. Adsorption of copper (II) ions by calcium heulandite. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov* [Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces], 2015, vol. 51, no. 4, pp. 370–374. (In Russian).

5. Filatova E.G., Pozhidaev Yu.N., Pomazkina O.I. Investigation of adsorption of heavy metal ions by natural aluminosilicate. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov* [Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces], 2016, vol. 52, no. 3, pp. 285–289. (In Russian).
6. Tarasevich Yu.I., Ovcharenko F.D. *Adsorbtsiya na glinistykh mineralakh* [Adsorption on clay minerals]. Kiev: Naukova dumka Publ., 1975, 351 p. (In Russian).
7. Tarasevich Yu.I. *Stroenie i khimiya poverkhnosti sloistykh silikatov* [Structure and surface chemistry of layer silicates]. Kiev: Naukova dumka Publ., 1988, 248 p. (In Russian).
8. Parfit G., Rochester K. *Adsorbtsiya iz rastvorov na poverkhnostyakh tverdykh tel* [Adsorption from solutions on the surfaces of solids]. Moscow: Mir Publ., 1986, 488 p. (In Russian).
9. Tal'gamer B.L., Fedorko V.P. *Mineral'no-syr'evaya baza i perspektivy razvitiya gornodobyvayushchei promyshlennosti Irkutskoi oblasti* [Mineral resources and development prospects of Irkutsk region mining industry]. Irkutsk: Irkutsk State Technical University Publ., 2002, 91 p. (In Russian).
10. Yakovleva A.A., Vo Dai Tu, Chyong Suan Nam. *Nerudnye mineraly Irkutskoi oblasti kak ob"ekt kolloidno-khimicheskikh issledovaniy* [Non-metallic minerals of the Irkutsk region as an object of the colloid-chemical researches]. *V mire nauchnykh otkrytii* [In the World of Scientific Discoveries], 2010, no. 4-15, pp. 129–132. (In Russian).
11. Yakovleva A.A., Vo Dai Tu. Ionexchange of clay minerals from some deposits of Irkutsk region. *Russian journal of applied chemistry*, 2012, vol. 85, no. 3, pp. 348–351.
12. Yakovleva A.A., Vo Dai Tu. Effect of electrolytes on the stability of suspensions based on clay from Slyudyansky deposit. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Irkutsk State Technical University], 2010, no. 6 (46), pp. 209–213. (In Russian).
13. Yakovleva A.A., Vo Dai Tu. *Energiya vzaimodeistviya chastits glinistykh minera-lov ryada mestorozhdenii Irkutskoi oblasti* [Interaction energy of particles of clay minerals of a number of fields in Irkutsk region]. *Fizicheskaya khimiya poverkhnostnykh yavlenii i adsorbtsii: trudy II Vserossiiskogo seminara* [Proceedings of II All-Russian Seminar "Physical Chemistry of Surface Phenomena and Adsorption"]. Ivanovo, 2011, pp. 72–74. (In Russian).
14. Osipov V.I., Sokolov V.N., Rumyantseva N.A. *Mikrostruktura glinistykh porod* [Microstructure of clay rocks]. Moscow: Nedra Publ., 1989, 211 p. (In Russian).
15. Sokolov V.N. *Formirovanie mikrostruktury glinistykh gruntov v khode progressivnogo litogeneza* [Clay soil microstructure formation under progressive lithogenesis]. *Inzhenernaya geologiya: teoriya, praktika, problemy* [Engineering Geology: Theory, Practice, Problems]. Moscow: Moscow State University Publ., 1993, pp. 26–41. (In Russian).
16. Roldugin V.I. *Fizikokhimiya poverkhnosti* [Physical chemistry of surface]. Dolgoprudnyi: Izdatel'skii Dom "Intellekt" Publ., 2008, 568 p. (In Russian).
17. Begunov A.I., Yakovlev S.A., Yakovleva A.A. *Kineticheskie zakonomernosti ras-tvoreniya magniya v kislykh sredakh* [Kinetic regularities of magnesium dissolving in acidic media]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya* [Russian Journal of Non-Ferrous Metals], 2006, no. 2, pp. 9–12. (In Russian).
18. Prigozhin I., Kondepudi D. *Sovremennaya termodinamika* [Modern thermodynamics]. Moscow: Mir Publ., 2009, 461 p. (In Russian).
19. Novich B.E., Kol'tsev T.A. *Kolloidnaya ustoichivost' gliny s ispol'zovaniem fotonnoi korrelyatsionnoi spektroskopii* [Colloidal stability of clays using photon correlation spectroscopy]. *Gliny i glinistye mineral* [Clays and clay minerals], 1984, vol. 32, no. 5, pp. 400–406. (In Russian).

Критерии авторства

Яковлева А.А., Мальцева Г.Д. написали статью, имеют равные авторские права и несут одинаковую ответственность за плагиат.

Authorship criteria

Yakovleva A.A., Maltseva G.D. have written the article, have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interests

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this article.