

УДК 665.662.5

ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ОТБЕЛИВАЮЩЕЙ ГЛИНЫ
МЕТОДОМ ДЕРИВАТОГРАФИИ

А. В. САКОВИЧ, Н. А. СОВЕТНИКОВ

(Представлено: П. Ф. ГРИШИН)

Рассмотрены структуры разных видов отбеливающих глин и влияние особенностей их строения на свойства. Изучены свойства образца отбеливающей глины на основании дериватографических исследований.

Введение. Естественные глины очень дешевы и распространены в природе, ввиду чего получили широкое применение в контактных процессах очистки смазочных масел в качестве отбеливающих веществ. Они приобретают высокую отбеливающую способность после сернокислотной активации и сушки при температуре не выше 100-120°C. Для каталитических крекинг-процессов глины после сернокислотной активации прокаливают при 580-600°C; теряя при этом обесцвечивающую способность, они приобретают каталитическую способность и полностью сохраняют её в течение длительного времени [1,2].

Основная часть. Составляющие основу отбеливающих глин алюмосиликаты крайне разнообразны по составу. Каркас алюмосиликатов состоит из тетраэдрических комплексов $[AlO_4]^-$ с общим отрицательным зарядом, поскольку суммарный положительный заряд катиона Si^{4+} и замещающего его Al^{3+} не полностью компенсируют суммарный отрицательный заряд четырёх атомов кислорода. Этот избыточный отрицательный заряд компенсируется, как правило, атомами щелочных, щелочноземельных, иногда — редкоземельных металлов. Наличие некомпенсированного заряда в структуре каркаса и подвижность (способность к замещению) компенсирующих его катионов щелочных и щелочноземельных металлов обуславливают кислотные свойства алюмосиликатов, в то время как чистые Al_2O_3 и SiO_2 такими свойствами не обладают. Кислотность алюмосиликатов значительно выше, чем у силикагелей [3].

Бентонит представляет собой тонкодисперсную глину, состав которой определяется содержанием в ней минералов группы монтмориллонита (не менее чем на 60-70%), имеющего формулу $Si_8Al_4O_{20} \cdot nH_2O$, где кремний может замещаться различными катионами (алюминием, железом, цинком, магнием, кальцием, натрием, калием и др.). Бентониты отличаются высоким соотношением SiO_2 к Al_2O_3 , высокой связующей способностью, адсорбционной и каталитической активностью. Увеличение соотношения SiO_2 к Al_2O_3 приводит к увеличению отбеливающих свойств бентонитов. Отличительной особенностью таких глин служит содержание в них коллоидной кремниевой кислоты [4]. Помимо монтмориллонита в состав бентонитовых глин входят сапонит — $Al_2O_3[MgO]4SiO_2 \cdot nH_2O$, нонтроит — $Al_2O_3[Fe_2O_3]4SiO_2 \cdot nH_2O$, бейделит — $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$, смешанно-слоистые минералы, гидрослюда, польгорскит, цеолиты, каолинит и др. [5,6].

Монтмориллонит обладает слоистой кристаллической структурой, высокой дисперсностью и ярко выраженной способностью к адсорбции, обмену катионов и гидрофильностью. Его кристаллическая структура (трехслойный пакет) характеризуется способностью к изоморфным замещениям в пределах кристаллической решетки в октаэдрическом слое: $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Zn^{2+} \rightarrow Li^+$ [7].

Частичное изоморфное замещение ионов Al^{3+} ионами Mg^{2+} , а также ионами Fe^{2+}/Fe^{3+} и в меньшей мере ионов Si^{4+} ионами Al^{3+} приводит к возникновению структурного отрицательного заряда, который компенсируется межслоевыми (обменными) катионами. Как правило, обменными катионами являются Ca^{2+} и Na^+ . Монтмориллонит является наиболее изученным минералом. Особенностью структуры монтмориллонита является расширяющаяся кристаллическая решетка, благодаря которой минерал может быть модифицирован крупными органическими молекулами, в результате чего область практических приложений бентонитовых глин резко расширяется [8].

Наряду с ионным обменом, для бентонитовых глин характерна физическая и молекулярная сорбция. Физическая сорбция обусловлена наличием избыточного отрицательного заряда на гранях кристаллов и поверхностных гидроксидных групп кислого и основного характера, способных к ионизации. При молекулярной сорбции сорбируемые вещества располагаются между плоскостями пакетов, разрушая первоначальные аквакомплексы, не изменяя строения самих слоев [9].

По составу обменных катионов бентониты можно подразделять на щелочные, где основным При взаимодействии растворов с адсорбентами последние притягивают к своей поверхности молекулы растворителя и растворённого в нём вещества. Однако различные вещества адсорбируются не одинаково активно. Некоторые вещества, находящиеся в нефтепродуктах, адсорбируются легко и быстро, другие труднее и во вторую очередь. К веществам, адсорбируемым в первую очередь, относятся такие поверхностно-активные вещества, как смолистые, асфальтеновые и другие кислородсодержащие соединения, сернистые соединения, ненасыщенные углеводороды; далее при создании необходимых условий извлекаются ароматические углеводороды и в последнюю очередь — алканы и циклоалканы. Необходимо подбирать условия, при которых из нефтепродуктов могут быть удалены именно те соединения, присутствие которых нежелательно (избирательная адсорбция). Сравнительную оценку разных адсорбентов производят по обесцвечивающему (отбеливающему) действию их по отношению к определённому нефтепродукту; устанавливают фактор или процент обесцвечивания; затем определяют механическую прочность, хрупкость, стираемость и др. [10].

Вода содержится в отбеливающих глинах как в химически связанном виде, так и в гигроскопическом состоянии; освобождение от последней улучшает активность глин. Это объясняется тем, что при удалении гигроскопической воды, расположенной между пластинками монтмориллонита и вокруг его кристаллов, освобождается большая адсорбционная поверхность, которая может быть усилена при активации. Удаление химически связанной воды приводит к понижению обесцвечивающей способности глин. Химический состав отбеливающих глин и земель не является показателем их адсорбирующей способности; последняя зависит прежде всего от физического состояния вещества — оно должно быть коллоидно-аморфным. Особенностью для коллоидных систем является их сильная склонность образовывать тела со значительно развитой поверхностью, способной адсорбировать различные вещества [11].

Благодаря своим свойствам бентонитовые глины находят применение в пищевой промышленности и служат антислёживающим агентом Е558. Как осветляющие сорбенты бентониты в процессах очистки вод, масел, жиров, вин, приготовления медицинских препаратов и т.д. Бентонитовые глины являются биологически активной добавкой за счёт наличия в своём составе подвижных микроэлементов (катионы металлов) и применяются для подкормки животных, а также в качестве удобрений с целью повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Бентониты обладают бактерицидными свойствами, способны связывать и выводить токсины из организма, за счёт чего могут применяться в медицине. Также бентониты применяются в литейном и текстильном производстве, при приготовлении буровых растворов и гидроизоляционных составов, мелиорантов [6,12-15].

Целью данной работы является изучение физико-химических свойств, а также состава активной глины.

Экспериментальная часть. Рассматриваемые образцы отбеливающей глины являются активированными раствором соляной кислоты бентонитами (содержание монтмориллонита — 60-80%), применяемыми в качестве адсорбентов и носителей катализаторов крекинга. Глины служат для очистки нефтепродуктов, отработанных жиров и масел, в процессах водоподготовки.

Элементарной ячейкой отбеливающей глины является кристалл монтмориллонита с общей формулой $(Na, Ca)_{0,33}(Al, Mg)_2(Si_{14}O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$.

Свойства образцов отбеливающей глины представлены в таблице 1 [16].

Таблица 1. – Физико-химические свойства глины

Средний размер частиц, мм	0,59
Средний диаметр пор, нм	4,3
Насыпная плотность при температуре сушки 160°C, кг/м ³	746,3
pH водной суспензии	6,0
Содержание SiO ₂ , % масс. не менее	67,8
Содержание Al ₂ O ₃ , % масс. не менее	16,1
Содержание Fe ₂ O ₃ , % масс. не менее	3,9
Щелочные и щелочноземельные оксиды, % масс. не менее	4,9
Содержание хлоридов, ppm, не более	70
Удельная площадь поверхности, м ² /г, не менее	270

Прокаливание при температуре выше 500°C позволяет удалить воду из пор активной глины и увеличить тем самым её сорбционную активность и ёмкость. В процессе прокаливания потеря массы адсорбента составила 13,52%. Вместе с тем прокаливание при высокой температуре (свыше 500°C) лишает активную глину способности к набуханию.

При помощи термоанализатора NETZSCH в интервале температур от 30 до 800°C в воздушной среде при скорости нагрева образца глины 10°C в минуту были проведены исследования. В качестве об-

разца сравнения использовался прокаленный оксид алюминия. Результаты интегрального термогравиметрического (ТГ), дифференциального термогравиметрического (ДТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА) образца воздушно-сухой глины представлены на рис. 1.

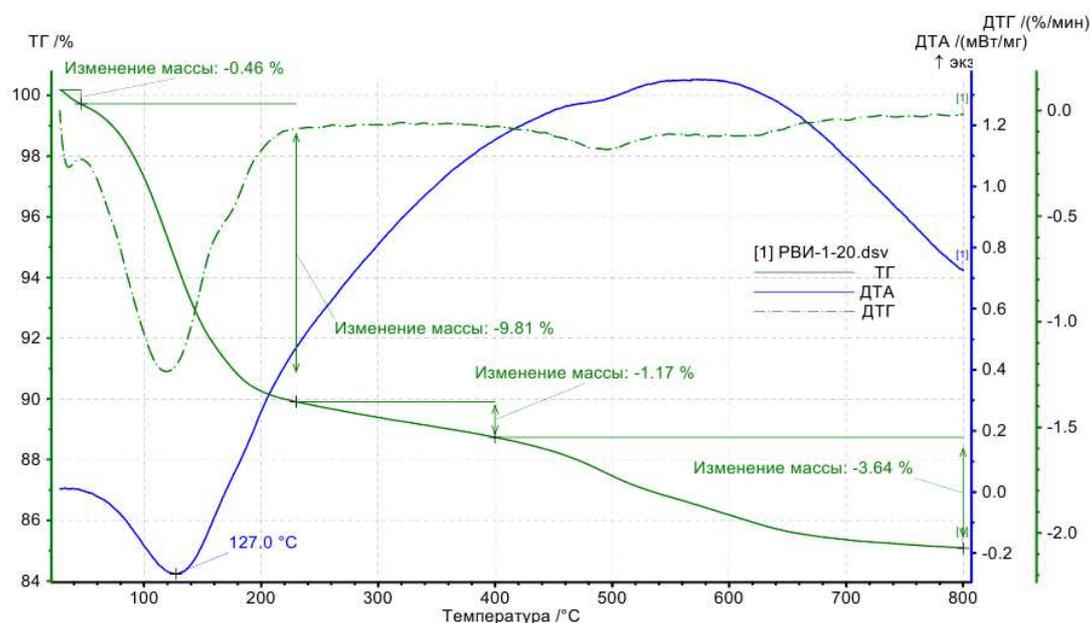


Рисунок. 1. – Результаты интегрального термогравиметрического (ТГ), дифференциального термогравиметрического (ДТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА) образца воздушно-сухой глины

Так, при температуре 127°C наблюдаются минимумы на кривых ДТА и ДТГ, что объясняется удалением из глины гигроскопической воды и гидратов. Тепловой эффект данного процесса эндотермический, скорость потери массы достигает 1,2% масс в минуту. Эндотермический эффект при нагревании образца активной глины наблюдается до температуры 168°C. При дальнейшем повышении температуры в глине начинают протекать экзотермические процессы, сопровождающиеся выделением теплоты. Данное явление не характерно для минеральных глин, при нагревании которых происходит удаление химически связанной воды и сопровождается поглощением тепла [17].

Экзотермический эффект при нагревании глин наблюдается при окислении содержащихся в них органических веществ [18]. Максимальный экзотермический эффект при нагревании образца глины в воздушной среде около 1,35 мВт/мг наблюдается в диапазоне температур от 550 до 600°C.

Вывод. Учитывая вышесказанное, можно утверждать, что в состав исследуемой глины входят выгорающие при прокалке органические соединения. Такие соединения могут содержаться в естественных компонентах глины, таких как лигнин и озокерит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коваленко, В.П. Загрязнения и очистка нефтяных масел / В.П. Коваленко. – М.: Химия, 1987. – 304 с.
2. Давидянц А.А., Первушкин И.И. Производство катализаторов крекинга и высокоактивных силикагелей. — М.: Химия. — 1972. — 168 с.
3. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия. — 1984. — 592 с., ил.
4. Шашкин, П.И. Регенерация отработанных нефтяных масел. — М.: Химия. — 1970. — 303 с.
5. Махкамова Д.Н., Содикова Ш.А., Усмонова З.Т. Bentonитовая глина, её физико-химическая характеристика и применение в народном хозяйстве // Universum: технические науки. — №6. — 2019.
6. Мерабишвили М.С. Bentonитовые глины. Природные особенности, физико-химические свойства, области применения, основные месторождения СССР. — М.: Гос. науч.-техн. изд. лит. по геологии и охране недр. — 1962. — 128 с.
7. Мостальгина Л.В., Чернова Е.А., Бухтояров О.И. Кислотная активация бентонитовой глины // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. — 2012. — с. 57-61.

8. Кошелев. А.В., Веденева Н.В., Заматырина В.А. и др. Разработка технологии получения сорбентов на основе бентонитовых глин для систем очистки воды // *Вода и экология: проблемы и решения.* — №2. — 2018. — с. 32-39.
9. Иванова Л.В., Корнеев М.И., Юзбашев В.Н. Технология переработки нефти и газа. — М.: Химия. — 1966. — 420 с.
10. Ильин В.П., Бабец М.А., Игнатенко. С.П. и др. Bentonитовые глины Беларуси — потенциал импортозамещения минерального сырья // *Горная механика и машиностроение.* — №2. — 2015. — С. 21-30.
11. Арутюнян Н.С. Рафинация масел и жиров. — Спб.: ГИОРД. — 2004. — 288 с.
12. Таран Н.Г. Адсорбенты и иониты в пищевой промышленности. — М.: Легкая и пищевая промышленность. — 1983. — 248 с.
13. Данов, С. М., Овчаров, А. А., Овчарова, А. В., Сулимов, А.В. Исследование процесса формирования титаносодержащего цеолита // *Каталитическое окисление.* — №1. — 2013. — с. 51-60.
14. Балтабаев У.Н. Виды связывающих веществ, используемых при производстве гранулированных комбикормов // *European research.* — №4. — 2016. — с. 55-57.
15. Clariant Brochure Tonsil Innovation Spotlight 2014 EN [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://www.clariant.com/> — Дата доступа: 26.03.2021.
16. Техническая спецификация на техническую глину Tonsil CO 616G (горячей очистки) для аппаратов глиноочистки R-302 А/В установки каталитического риформинга ССР. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://zakup.sk.kz/eprocfilestorage/open-api/files/download/997cdf21-9b2b-43aa-9034-f4d5fe0af129-2019-mdb> — Дата доступа: 27.04.2021 г.
17. Тарасевич, Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах/ Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко; АН УССР. Ин-т коллоидной химии и химии воды. — Киев: Наук. думка, 1975. — 351 с.
18. Музаева, А.М. ИК-спектры и дериватограммы глины месторождения Октябрьское/ А.М. Музаева, З.С. Муксумова// *Наука и новые технологии.* — №4. — 2014. — с. 156-159.