

И.И. Марцин, П.А. Косоруков, Л.Г. Надел, И.И. Украинец, В.А. Михайлик, Л.Л. Шпак

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА БЕНТОНИТА ТОМАШПОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

На основе данных РФА, ДТА, химического анализа и обменной емкости установлено, что глинистый минерал бентонитовой породы Томашпольского (Винницкая обл.) месторождения представляет собой Al-Fe-монтмориллонит (содержание его в породе ~85%). С целью использования глинистого минерала в качестве сорбента для очистки масел исследовано влияние кислотной активации на степень разрушения структуры минерала, выщелачивание компонентов и изменение его удельной поверхности. Установлено, что при кислотной активации с увеличением концентрации серной кислоты от 10 до 25 % степень разрушения минерала возрастает от 24.4 до 90 %.

Актуальность работы определяется ростом промышленных потребностей в адсорбентах для очистки и регенерации органических веществ, таких, как растительные, энергетические и индустриальные масла. В качестве эффективных сорбентов, которые в настоящее время закупаются за рубежом, широко используются кислотно-активированные природные дисперсные минералы. Создание качественных сорбционных материалов требует детального исследования минерального, химического состава и физико-химических свойств дисперсных минералов новых месторождений Украины. Разработанные в настоящее время Дашукское и Горбское месторождения бентонитовых глин не обеспечивают необходимое количество и, особенно, качество глинистого минерала из-за высокого содержания примесей в бентонитовой породе. Использование новых месторождений создаст условия для широкого применения дисперсных минералов Украины без затрат на транспортировку.

Одним из новых месторождений бентонитовых глин Украины является разведанное геологами, но не изученное месторождение в с.Томашполь Винницкой обл. Линза бентонитовых глин мощностью 0.5—1 м расположена практически горизонтально на глубине 0—20 м, а на склоне выходит на дневную поверхность. Ориентировочно запасы бентонитовых глин на месторождении оцениваются в пределах 100—500 тыс. т, однако для установления площади месторождения и уточнения мощности бентонитового слоя необходимо проведение дополнительных геологоразведочных работ.

Цель настоящей работы — исследование минерального, химического и микроэлементного составов бентонитовой породы нового месторождения Украины — с.Томашполь, а также изучение влияния кислотной обработки на степень разру-

шения минерала и изменение удельной поверхности при подготовке сорбентов для очистки масел.

В качестве объектов исследования отобраны пробы бентонитовой породы Томашпольского месторождения, ориентированные препараты отмученных и катионзамещенных форм глинистого минерала, обработанные раствором серной кислоты 10—25 %-й концентрации в течение 6 ч при соотношении твердая фаза : раствор кислоты = 1:4.

Рентгенофазовый анализ (РФА) бентонитовой породы, глинистого минерала и кислотно-активированных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 с двумя щелями Соллера с фильтрованным CoK_{α} -излучением при скорости съемки 1°/мин. Идентификация минерального состава осуществлялась в соответствии с картотекой ASTM [1] и работами [2, 3]. Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе Q-1500 в диапазоне 20—1000 °С. Скорость нагревания печи составляла 10 °С/мин. Обменную емкость катионов глинистого минерала определяли на атомно-абсорбционном спектрометре S-115. Химический анализ образцов проводили на спектрометре СРМ 20. Удельную поверхность минерала определяли методом адсорбции воды и гексана на вакуумной установке с кварцевыми пружинными весами Мак Бена—Бакра.

Минеральный состав, характерные дифракционные отражения и приблизительный количественный состав отдельных фаз по данным РФА бентонитовой породы, отмученных образцов Na-формы и Na-формы после обработки ацетатным буфером в течение 1 сут представлены в табл. 1. Наблюдаемые на дифрактограммах образцов бентонитовой породы интенсивные отражения с межплоскостным расстоянием 1.48—1.52 нм и серия базальных рефлексов 0.501, 0.447, 0.255, 0.169 нм характерны для слоистых алюмосили-

Т а б л и ц а 1

Минеральный состав бентонитовой породы, Na-форм и кислотно-активированных образцов глинистого минерала Томашпольского месторождения по данным рентгенофазового анализа

Образцы	Минеральный состав	Содержание фаз, %	Межплоскостные отражения, <i>d</i> , нм	
Бентонитовая порода	Смектит	80—85	1.490, 0.501, 0.447, 0.255, 0.169, 0.149	
	Кальцит	10	0.385, 0.303, 0.251, 0.228, 0.209, 0.187	
	Каолинит	3—5	0.714	
	Кварц	3—5	0.334	
Na-форма	Смектит	85—90	1.245, 0.613, 0.448, 0.255, 0.149	
	Кальцит	10	0.385, 0.304, 0.251, 0.228, 0.209, 0.187	
	Каолинит	3	0.719	
Na-форма после обработки ацетатным буфером 1 сут, 20 °С	Смектит	90—95	1.245, 0.610, 0.445, 0.255, 0.149	
	Кальцит	до 5	0.303	
	Каолинит	3—5	0.719	
Кислотно-активированный, 6 ч:	10 %-й H ₂ SO ₄	Смектит	1.606, 0.517, 0.448, 0.255, 0.224, 0.169	
		Кальцит		3
		Кварц		Следы
	15 %-й H ₂ SO ₄	Смектит	1.667, 0.448, 0.255	
		Кварц		Следы
	20 %-й H ₂ SO ₄	Смектит	Рентгеноаморфные продукты, 0.447, 0.254	
		Кварц		Следы
	25 %-й H ₂ SO ₄	Смектит	Рентгеноаморфные продукты, 0.495	
		Кварц		Следы

катов со структурой типа 2:1 [3]. Дифракционное отражение (060), равное 0.149 нм, указывает на принадлежность филлосиликатной фазы к диоктаэдрической серии [4]. На дифрактограммах бентонитовой породы присутствуют дифракционные отражения кальцита (дифракционные рефлексы 0.385, 0.303, 0.251, 0.228, 0.209, 0.187 нм), каолинита (характерный рефлекс 0.714, 0.357 нм) и кварца (слабое отражение 0.334 нм) [1, 2].

Проведены рентгенографические исследования ориентированных препаратов (фракция <0.001 мм) катионзамещенных форм глинистого минерала продуктивного горизонта — воздушно-сухих, насыщенных этиленгликолем (65 °С, 7 сут), глицерином (110 °С, 6 сут) и прогретых при 250 °С в течение 2 сут. Наблюдаемые на дифрактограммах воздушно-сухих ориентированных препаратов Ca-, Mg-, Na-, Li-форм первые базальные отражения и целочисленные серии рефлексов (001) с межплоскостными расстояниями, равными 1.524, 1.488, 1.266, 1.304 нм, в случае насыщения этиленгликолем смещаются до 1.719, 1.726, 1.719, 1.713 нм соответственно, что связано с образованием двухслойных комплексов минерала с этиленгликолем. При насыщении изучаемых препаратов глицерином наблюдается смещение первого ба-

зального рефлекса до 1.78—1.82 нм. Прогревание образцов при 250 °С в течение 2 сут приводит к удалению воды из межслоевого пространства и "схлопыванию" пакетов, так что на рентгенограммах регистрируются целочисленные серии рефлексов (001) с межплоскостными расстояниями, равными 0.96—0.97 нм.

Сжатие кристаллической решетки вдоль оси *C* до ~0.96 нм при прогревании, смещение первого базального отражения к 1.71—1.73 нм и к 1.78—1.82 нм при насыщении этиленгликолем и глицерином соответственно и положение линии (060), равное 0.149 нм, характерно для диоктаэдрических смектитов [3, 4].

В соответствии с тестом Грин-Келли осуществлена идентификация смектита [5]. На рентгенограммах ориентированных препаратов Li-форм глинистого минерала, прогретых при 250 °С (48 ч) и затем насыщенных глицерином в течение 4 сут, первое базальное отражение и рациональная серия 001 рефлексов наблюдаются при 0.96 нм, что указывает на принадлежность глинистого минерала к группе Al — Fe-монтмориллонита. Катионная обменная емкость бентонитовой породы и Na-формы смектита составляет 52 и 62 мг-экв/100 г минерала соответственно.

На основе анализа минерального состава бентонитовой породы и катионзамещенных форм глинистого минерала, идентификации по тесту Грин-Келли и катионной обменной емкости, изученный глинистый минерал Томашпольского месторождения бентонитов может быть отнесен к группе Al — Fe-монтмориллонитов согласно классификации, предлагаемой в работе [4].

Характерным для всех исследуемых образцов бентонитовой породы является высокое содержание монтмориллонита (80—85 %), а в отмыченных образцах, обработанных ацетатным буфером, содержание монтмориллонита составляет 95 %. В виде примесей в бентонитовой породе присутствуют: кальцит — 10 %; каолинит и кварц — не более 3–5 % каждого.

При кислотной активации бентонитовой породы серной кислотой 10—25 %-й концентрации в течение 6 ч происходит постепенное разрушение структуры глинистого минерала до рентгеноаморфных продуктов (табл. 1). Интенсивность характерного дифракционного отражения при 1.4—1.5 нм при активации 10—15 %-м раствором H_2SO_4 уменьшается, приобретает характер плавного гало при активации 20 %-й H_2SO_4 и совсем исчезает при обработке 25 %-м раствором.

На ДТА-кривых бентонитовой породы и образцов, активированных растворами H_2SO_4 , наблюдаются три эндотермических эффекта (рис. 1). Первый термический эффект при 80—300 °С с

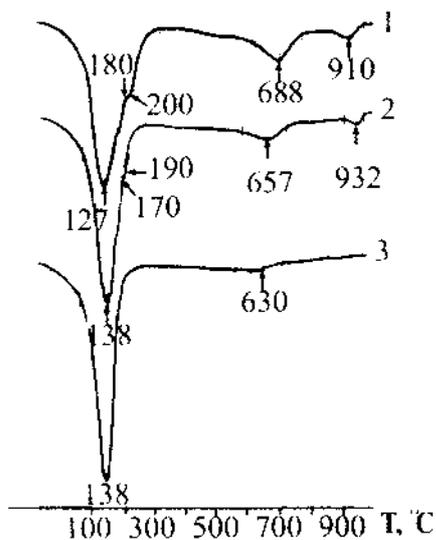


Рис. 1. ДТА-кривые монтмориллонита месторождения Томашполь: 1 — природный монтмориллонит; 2, 3 — активированный серной кислотой 10 и 20 %-й концентрации соответственно.

максимумом при 127 °С связан с выделением свободной, адсорбированной и межслоевой воды; второй — при 600–765 °С с максимумом при 688 °С — обусловлен удалением структурной или гидроксильной воды при разрушении алюмосиликатных слоев минерала. Небольшой эндотермический эффект при 850—955 °С с максимумом при 910 °С связан со структурной перестройкой глинистого минерала с образованием шпинелей. Наличие описанных термических эффектов характерно для монтмориллонитов [6, 7]. Обработка монтмориллонита серной кислотой 10 и 20 %-й концентрации приводит к постепенному разрушению структуры дисперсного минерала, что на ДТА-кривых отражено как уменьшение интенсивности пиков и температурных интервалов всех трех эндотермических эффектов с максимумами при 138 °С, 657 и 630 °С, 932 и 940 °С соответственно. На восходящих участках ДТА-кривых низкотемпературного эндотермического эффекта монтмориллонита, обработанного 10 %-й H_2SO_4 , уменьшается перегиб в области 170—190 °С, а при обработке 20 %-й H_2SO_4 он полностью исчезает, тогда как в природном монтмориллоните четко наблюдается при 180—200 °С. Перегиб обусловлен удалением воды, связанной с обменными катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} . Обработка глинистого минерала H_2SO_4 приводит к изменению химического состава и адсорбционной способности монтмориллонита, что подтверждается количеством воды, выделенной при первом термическом эффекте. Если в образце природного монтмориллонита количество выделенной воды составляет 88.3 % от массы всей удаленной воды, то после обработки 10 и 20 %-й H_2SO_4 количество воды, выделенной при первом термическом эффекте, составляет 89.6 и 92.7 % мас. соответственно.

По данным химического анализа природного и кислотно-активированных образцов изучаемого глинистого минерала (табл. 2) рассчитана степень разрушения монтмориллонита серной кислотой. С увеличением концентрации серной кислоты от 10 до 25 % степень разрушения минерала постепенно увеличивается с 24.4 % при 10 %-й H_2SO_4 и достигает 90 % при обработке 25 %-м раствором H_2SO_4 . На рис. 2 представлена зависимость изменения процентного удаления отдельных компонентов минерала (а) и удельной поверхности (б) от степени его разрушения серной кислотой при соотношении твердая фаза : раствор кислоты, равном 1:4. Из рис. 2, а видно, что основное количество окислов железа удаляется при малых концентрациях кислоты и незначительной степени

Т а б л и ц а 2

Химический состав и расчеты степени разрушения монтмориллонита Томашпольского месторождения серной кислотой различной концентрации (соотношение твердая фаза : раствор кислоты = 1:4; 1 — общий анализ образца; 2 — расчетный анализ)

Компоненты	Природный минерал		Минерал, активированный кислотой концентрации							
			10 %		15 %		20 %		25 %	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
SiO ₂	56.38	65.05	62.05	65.05	65.37	65.05	74.00	65.05	78.45	65.05
TiO ₂	0.12	0.14	0.13	0.14	0.13	0.13	0.12	0.10	0.09	0.07
Al ₂ O ₃	17.78	20.52	15.71	16.47	11.28	11.22	7.45	6.55	2.58	2.14
Fe ₂ O ₃	1.35	1.56	0.44	0.46	0.28	0.28	0.17	0.15	0.06	0.05
MnO	0.03	0.04	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01
MgO	2.88	3.33	2.17	2.27	1.53	1.52	0.23	0.20	0.32	0.37
CaO	2.29	2.65	0.50	0.52	0.31	0.31	0.38	0.33	0.07	0.06
Na ₂ O	0.28	0.33	0.18	0.19	0.06	0.06	0.17	0.15	0.00	0.00
K ₂ O	0.05	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02
P ₂ O ₅	0.03	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
П.п.п.	5.42	6.28	4.23	4.43	4.41	4.39	4.72	4.15	3.98	3.30
H ₂ O ⁻	13.27		14.51		16.56		12.69		14.41	
Σ	99.89	100.00	99.99	89.6	99.99	83.02	99.99	76.74	100.01	70.98
Σ _{RmOn}		25.45		19.22		13.03		6.92		2.47
K		2.56		2.56		2.56		2.56		2.56
SiO _{2св}				49.20		33.36		17.71		6.34
SiO _{2своб}				15.85		31.69		47.34		58.73
C (степень разрушения), %		0		24.40		48.72		73.39		90.28

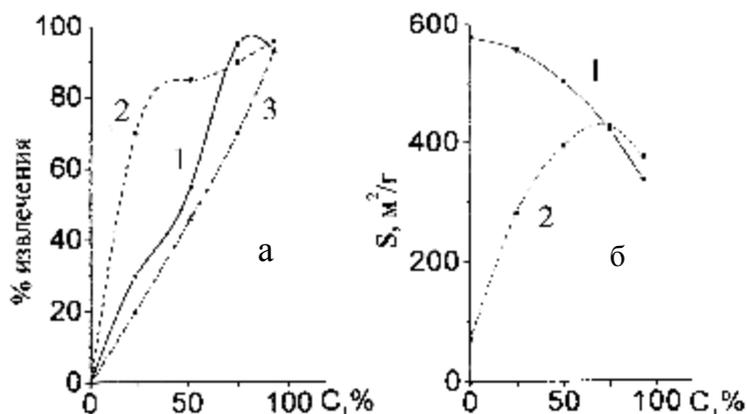


Рис. 2. Зависимость выщелачивания отдельных компонентов (а) и изменения удельной поверхности (б) томашпольского монтмориллонита от степени его разрушения серной кислотой: 1 — Al₂O₃; 2 — Fe₂O₃; 3 — MgO (а); 1 — адсорбция воды; 2 — адсорбция гексана (б).

разрушения; это указывает на присутствие в минерале примесей оксида железа, которые растворяются в первую очередь. Вместе с тем часть железа (~30 %) входит в кристаллическую решетку и его удаление происходит постепенно вместе с ионами алюминия и магния.

Удельная поверхность, определенная по адсорбции воды в зависимости от концентрации H₂SO₄, по мере разрушения минерала уменьшается до 41 %, а по адсорбции гексана удельная поверхность увеличивается в 5 раз. Адсорбция гексана природным глинистым минералом происходит лишь на внешней поверхности кристаллических агрегатов, так как гексан не проникает в межслоевое пространство ми-

нерала [8]. Удельная поверхность природного минерала по адсорбции гексана составляет 70 м²/г или 12 % от поверхности, определенной по адсорбции воды, что указывает на микропористую структуру монтмориллонита. При разрушении минерала кислотой с увеличением диаметра пор увеличивается и поверхность, доступная для гексана, а при разрушении монтмориллонита на 70 % практически вся поверхность становится доступной для гексана, о чем свидетельствует совпадение значений величин удельной поверхности по адсорбции воды и гексана (рис. 2, б). Площадь, расположенная между кривыми изменения удельной поверхности по воде и гексану и осью ординат, ограничивает зону стерической недоступности поверхности минерала для паров гексана и других неполярных молекул с размерами, равными или большими молекулы гексана. Установление связи между степенью разрушения и изменением удельной поверхности дает возможность установить оптимальную степень разрушения минерала, при которой адсорбент будет проявлять максимальные адсорбционные свойства к адсорбату.

Микроэлементный состав бентонитовой глины, определенный методом рентгенофлуоресцентного анализа, показал, что мышьяк, кадмий, торий, уран и другие токсичные и радиоактивные элементы не фиксируются в исследуемых образцах. Содержание обнаруженных микроэлементов не превышает кларковых величин элементов в осадочных породах (глинах и сланцах) [9], а именно, $\cdot 10^{-3}$ %: Cr < 20, Ni < 10, Cu < 2.0, Zn – 9.5, Sb < 10, Rb < 0.3, Sr – 2.8, Pb – 1.4, Zr – 10.2, Ba – 6.4, La – 2.9, Ce – 26.0, Cs < 2.0, Hg < 3.0. Повышенных концентраций микроэлементов не наблюдается, что при отсутствии токсичных элементов в составе бентонита свидетельствует о высокой степени экологической чистоты глинистого минерала. Это позволяет использовать данное минеральное сырье в качестве сорбентов для очистки растительных масел и катализаторов в пищевой промышленности и народном хозяйстве.

Выражаем благодарность академику РАЕН профессору Н.В. Перцову за помощь в выпол-

нении данной работы и участие в обсуждении полученных результатов.

РЕЗЮМЕ. На основі даних РФА, ДТА, хімічного аналізу й обмінної ємності встановлено, що глинистий мінерал бентонітової породи Томашпільського (Вінницька обл.) родовища являє собою Al-Fe-монтморилоніт (вміст у породі ~85 %). З метою використання глинистого мінералу як сорбенту для очищення олій досліджено вплив кислотної активації на ступінь руйнування структури мінералу, вилужування компонентів і зміну його питомої поверхні. Встановлено, що при активації сірчаною кислотою зі збільшенням концентрації від 10 до 25 % ступінь руйнування мінералу зростає від 24 до 90 %.

SUMMARY. The Tomaschpol (Vinnitsa region) bentonite rock clay mineral is Al-Fe-montmorillonite (percentage ~85 % in the rock), that was confirmed by X-ray phase, differential thermal and exchange capacity analyses. The influence of acid-activation on structural destructiveness, component leaching and change of specific surface area has been investigated in order to use the clay mineral as oil purification sorbent. The mineral destructiveness changes in the interval 24–90 % with the increase of sulphuric acid concentration during treatment from 10 to 25 %.

1. *Powder Diffraction File.* International Centre for Diffraction Data. -Swartmore, Penselvania, USA, 1977.
2. *Brindley G.W., Brown G.* Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. -London: Miner. soc., 1980.
3. *Рентгенографія* основних типів породообразуючих мінералів (слоистіє та каркасніє силікати) / Под ред. В.А. Франк-Каменецького. -Ленінград: Недра, 1983.
4. *Дриц В.А., Коссовська А.Г.* Глинистіє мінерали: смектити, смешанослойніє образувания. -М.: Наука, 1990.
5. *Green-Kelly R.* The identification of montmorillonoids in clays // *J. Soil. Sci.* -1953. -4, № 2. -P. 233—237.
6. *Іванов В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л.* Термічний аналіз мінералів і горних порід. -Ленінград: Недра, 1974.
7. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбція на глинистієх мінералах. -Киев: Наук. думка, 1975.
8. *Марцин І.І.* Дис. ... канд. хім. наук. -Київ, 1983.
9. *Перельман А.И.* Геохімія. -М.: Высш. шк., 1979.

Поступила 22.09.2004

Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко
НАН Украины, Киев
Государственное управление экологии и природных
ресурсов в Винницкой области, Винница
Институт технической теплофизики НАН Украины, Киев