



УДК 66.093

Исследование состояния воды в химически обработанных образцах глауконита методом термического анализа

Нифталиев С.И., Перегудов Ю.С., Мэжри Р., Саранов И.А.

Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж

Поступила в редакцию 14.06.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/568>

Глауконит является минеральным сорбентом и широко используется в процессах очистки водных объектов от загрязнителей. При создании новых сорбентов с улучшенными сорбционными свойствами на основе глауконита используют различные методы модифицирования и активации. Проведено модифицирование глауконита раствором хлорида натрия и активация соляной кислотой и гидроксидом натрия. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) осуществлена оценка состояния воды в образцах глауконита исходного и химически обработанного. Получены термограммы дегидратации образцов. Показана зависимость количества сорбированной воды глауконитом от обрабатывающего химического агента.

Ключевые слова: глауконит, модифицирование, активация, дегидратация, термический анализ, тепловые эффекты, состояние воды.

Study of the water state in chemically treated glauconite samples by thermal analysis

Niftaliev S.I., Peregudov Yu.S., Mejri R., Saranov I.A.

Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh,

Glauconite can be used to create new composite sorbents for water purification from oil. Methods for modifying and activating natural sorbents are used to improve their sorption properties. When oil is absorbed by the sorbent, water absorption takes place, which reduces its oil capacity. It is of interest how the moisture retention capacity of glauconite varies, after its chemical treatment. Glauconite was treated with solutions of sodium chloride, hydrochloric acid and sodium hydroxide. The process of dehydration of the initial and chemically treated glauconite samples was examined on a synchronous thermal analysis instrument (TG-DTA / DSC) of the model STA 449 F3 Jupiter, the company NETZSCH in a nitrogen atmosphere. The accuracy of temperature measurement is 0.1 °C using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG) methods. As a result of the study, thermograms were obtained, depending mainly on the chemical composition and structure of the test substance. On the DSC curves, one endothermic effect is observed, accompanied by a change in the mass of glauconite samples on the TG curves. The thermal effect corresponds to the removal of water from glauconite samples. The process of dehydration of glauconite samples treated with these reagents proceeds at lower temperatures than for the initial sample. A glauconite sample modified with sodium chloride is characterized by the lowest enthalpy of the dehydration process. The degree of conversion α (mass ratio at time "t" to the total change in mass at the end of the process) is calculated from the TG curves as a function of temperature. The obtained dependences are S-shaped, which indicates the complex nature of the interaction of water molecules with glauconite and suggests a different rate of water release at different stages of dehydration. From the graphical dependences $(-\lg\alpha)$ on the value $(103 / T)$, three stages of dehydration of the samples were determined, which correspond to the release of moisture with

different shapes and energies. It is shown that the fraction of weakly bound water in glauconite samples decreases by 2.3 times, NaCl by 1.49 times, NaCl by 1.27 times in comparison with the initial sample. The proportion of medium bound water, on the contrary, increases when the HCl treatment is 1.29 times, NaCl is 1.34 times and NaOH is 1.58 times. The proportion of strongly bound water decreases by 1.44 times with glauconite modification by sodium chloride, by 1.09 times with NaOH activation and with acid activation practically does not change. The results of thermal analysis show that chemical modification with sodium chloride, acid and alkaline activation of glauconite, change the water content of different degrees of cohesion.

Keywords: Glauconite, modification, activation, dehydration, thermal analysis, thermal effects, water state.

Введение

Большое внимание уделяется проблемам экологии, связанным с разливами нефти и нефтепродуктов. В настоящее время для очистки почвы и воды от нефти и нефтепродуктов применяются большое количество углеродных и минеральных сорбентов.

Глауконит – природный сорбент, широко используемый для очистки воды и почвы от загрязняющих веществ. Для него характерно слоистое строение. Разбухающие слои глауконита способны поглощать жидкие и газообразные вещества из окружающей среды и удерживать их в межслоевом пространстве. Катионообменная способность позволяет использовать глауконит для сорбции тяжелых металлов и для реабилитации загрязненных грунтов. Учитывая широкое распространение, доступность, сорбционные свойства и низкую стоимость глауконита, он является перспективным материалом для создания новых модифицированных сорбентов с заданными свойствами. Его можно применять как основу для создания новых композиционных сорбентов, используемых для удаления нефтяных пленок с водных поверхностей.

Теоретическая часть

Для улучшения сорбционных свойств природных сорбентов используют различные методы их активации и модифицирования [1, 2]. Модифицирование осуществляется, обычно, с помощью солей или органических веществ, и в отличие от активации, не изменяет структуру природного минерала. Другой метод – термическая активация [3-5]. Температура активации сорбентов зависит от их строения и химического состава. При термической обработке удаляются различные виды воды, в первую очередь, адсорбционная вода, адсорбированная поверхностью минерала, межплоскостная вода, адсорбированная на поверхности отдельных слоев в минерале, кристаллизационная вода и при более высокой температуре конституционная вода.

Гидротермальная модификация заключается в обработке сорбентов парами воды при высоких температурах и давлении [6, 7]. При этом наблюдается частичное растворение частиц небольшого размера и осаждение их на поверхности частиц большего размера. Это сопровождается увеличением удельной поверхности сорбента и, соответственно, сорбционной способности.

Химическая активация кислотами сопровождается удалением мелких фракций и заменой ионов щелочных, щелочноземельных металлов, железа и алюминия на катионы водорода. При этом происходит частичная деструкция и уменьшение механической прочности сорбента [8, 9]. При щелочной обработке также происходит вымывание мелких фракций, химическое взаимодействие с образованием новых фаз [10, 11]. Органические и кремнийорганические соединения также широко применяются для модифицирования природных сорбентов, при этом меняется характер их поверхности [12, 13]. Поверхность сорбентов становится гидрофобной, что способ-

ствуется лучшей сорбции нефти. Такие сорбенты можно использовать для удаления нефтяных пленок с водной поверхности [14].

Также широко используются и физические методы воздействия на природные сорбенты, приводящие к увеличению их удельной поверхности, объема сорбирующих пор и изменениям других характеристик. К таким методам относятся ультразвук [15, 16], импульсное магнитное поле [17], электрообработка [6] и другие.

Все эти методы позволяют получить новые материалы с измененным составом, структурой и поверхностью, что может привести к увеличению поглотительной способности сорбентов по отношению к определенным токсичным поллютантам. Однако активация и модифицирование может и ухудшать сорбционные свойства по отношению к конкретным объектам. Результаты проверяются практическими испытаниями полученных сорбентов. Большой процент загрязняющих веществ содержится в нефтепродуктах. Загрязняя экосистему, поллютанты нарушают биологическое равновесие на длительный период. Поэтому проблема их ликвидации и реабилитации, загрязненных ими природных объектов является очень важной.

При использовании глауконита для очистки водных объектов от нефти, наряду с ее поглощением происходит и поглощение воды. Это уменьшает нефтеемкость глауконита. Для изменения химической природы поверхности глауконита, а также увеличения и регулирования пористости его структуры использовали химическое модифицирование хлоридом натрия и активацию с применением соляной кислоты и гидроксида натрия. Обработка глауконита данными химическими реагентами должна, вероятно, изменять и его влагоудерживающую способность. Целью работы является изучение состояния воды в глауконите, после его химической обработки.

Эксперимент

Методика химической обработки глауконита заключалась в следующем. Образцы глауконита массой 1 г выдерживали в растворах с молярной концентрацией NaCl, HCl и NaOH 0.1 моль/дм³ в течение 6 часов. Затем фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили. Затем образцы исходного и химически обработанного глауконита выдерживали над насыщенным раствором K₂Cr₂O₇ с упругостью водяного пара 0.980 до установления равновесия в изотермических условиях.

Экспериментальные исследования процесса дегидратации образцов глауконита исходного и модифицированного проводили на приборе синхронного термического анализа (ТГ-ДТА/ДСК) модели STA 449 F3 Jupiter, фирмы NETZSCH в атмосфере азота. Точность измерения температуры 0.1°C методами дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ). Данный прибор комбинирует в себе преимущества высокочувствительных термовесов и дифференциального сканирующего калориметра. Метод ДСК основан на регистрации тепловых эффектов физико-химических и структурных превращений, протекающих в глауконите при запрограммированном изменении воздействующей температуры. Для обработки полученных зависимостей кривых ДСК и ТГ использовалось программное обеспечение NETZSCH Proteus и MS Excel, после чего строились дифференциальные кривые dДСК и dТГ. Эксперименты проводились по программе нагрева от 20 до 430°C со скоростью 5 К/мин в окисленных алюминиевых тиглях в среде газообразного азота класса 5 с расходом продувочного газа – 60 см³/мин.

Обсуждение результатов

Результатом термического анализа являются термограммы (кривые нагревания), которые зависят в основном от химического состава и структуры исследуемого

вещества. Эти кривые характеризуют процесс дегидратации образцов глауконита. Термограммы образцов глауконита исходного и химически обработанных представлены на рис. 1-4. Как видно из рис. 1-4, на кривых ДСК наблюдается один эндотермический эффект, сопровождающийся поглощением тепла и изменением массы образцов глауконита на кривых ТГ. Тепловой эффект соответствует удалению воды из образцов глауконита. Площадь пика дДСК пропорциональна изменению энтальпии реакции и массе образца глауконита и обратно пропорциональна его теплопроводности [18]. На ход термоаналитических кривых влияет количество поглощенной воды исходным и обработанным образцами глауконита. Гидратационная способность образцов глауконита будет определяться разным количеством полярных центров и их доступностью в зависимости от воздействующего химического агента.

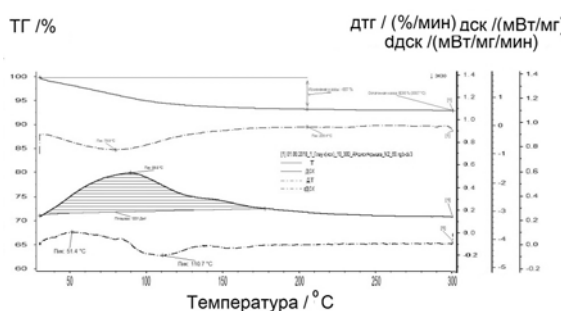


Рис. 1. Термограмма образца глауконита исходного.

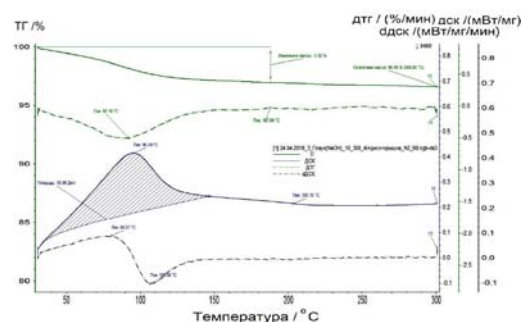


Рис. 2. Термограмма образца глауконита, обработанного NaOH.

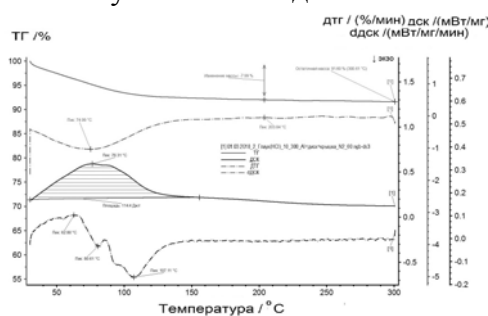


Рис. 3. Термограмма образца глауконита, обработанного HCl.

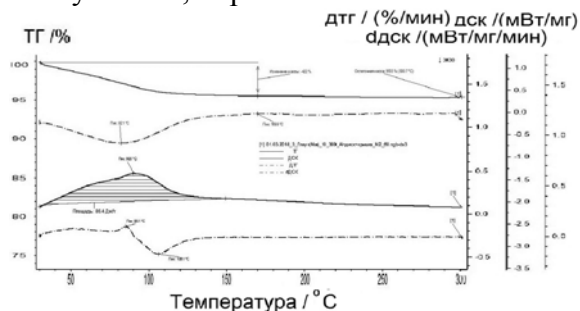


Рис. 4. Термограмма образца глауконита, обработанного NaCl.

Величины энтальпии при потере влаги и потери массы образцов глауконита приведены в таблице 1.

Таблица 1. Энтальпии и изменение массы в процессе нагревания исходного и химически обработанных образцов глауконита

Образец глауконита	Температурный интервал ΔT , °C	Энтальпия ΔH , Дж/кг (кривая ДСК)	Изменение массы образца, % (кривая ТГ)
Исходный	30-179	0.1201	6.6
Обработанный HCl	30-156	0.1144	7.6
Обработанный NaCl	30-150	0.0864	4.4
Обработанный NaOH	35-148	0.5586	2.8

Как видно из таблицы 1, процесс дегидратации образцов глауконита, обработанных указанными реактивами, протекает при более низких температурах, чем для исходного образца. Понижение температуры процесса говорит о том, что произошли

изменения состава и структуры глауконита в результате химического воздействия. Это и приводит к уменьшению гидратационных центров, способных поглощать воду.

Образец глауконита, модифицированный NaCl, характеризуется наименьшей энтальпией процесса дегидратации. Активация соляной кислотой также приводит к незначительному уменьшению ΔH . В то время как обработка глауконита щелочью увеличивает энтальпию в 4.6 раза по сравнению с ΔH для исходного образца, но потеря массы в этом случае будет наименьшая. При щелочной активации меняется состав глауконита, вероятно, происходит образование алюмосиликатов.

По кривым ТГ рассчитана степень превращения α (отношение массы на момент времени t к общему изменению массы в конце процесса) в зависимости от температуры. Полученные зависимости имеют S-образную форму, что свидетельствует о сложном характере взаимодействия молекул воды с глауконитом и предполагает различную скорость выделения воды на разных ступенях дегидратации [19, 20].

Построены зависимости логарифма степени превращения вещества (α) от температуры $\lg \alpha = f(1/T)$ (рис. 5). Количественную оценку форм связи влаги в образцах глауконита проводили по данным кривым. По графическим зависимостям ($-\lg \alpha$) от величины ($10^3/T$) определили три ступени дегидратации образцов, которые соответствуют высвобождению влаги с различной формой и энергией: I ступень – участок на котором происходит нагрев и удаление свободно связанной влаги, молекул воды дальней гидратации с диполь-дипольным взаимодействием; II ступень – участок, где удаляется адсорбционно и осмотически-связанная влага; III ступень – участок, соответствующий удалению химически связанной воды (ближняя гидратация) [19, 20].

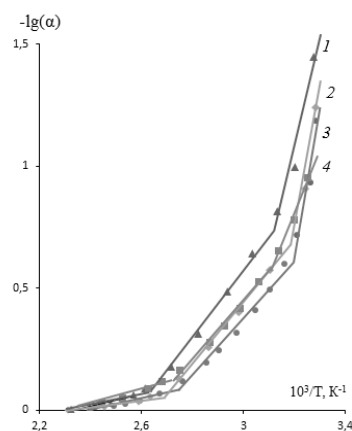


Рис. 5. Зависимость $(-\lg \alpha)$ от $1/T$ для образцов глауконита: 1 - обработанный NaOH, 2- обработанный NaCl, 3- обработанный HCl, 4- исходный.

В таблице 2 приведены количественные характеристики кинетически неравновесных молекул воды для исходного и химически обработанных образцов глауконита в области предельного набухания ($\alpha_w = 0.980$).

Результаты, приведенные в таблице 2, показывают, что доля слабо связанной воды в образцах глауконита уменьшается при обработке NaOH в 2.3 раза, HCl в 1.49 раза, NaCl в 1.27 раза по сравнению с исходным образцом. Доля средне связанной воды, наоборот, увеличивается при обработке HCl в 1.29 раза, NaCl в 1.34 раза и NaOH в 1,58 раза. Доля прочно связанной воды уменьшается в 1,44 раза при моди-

фицировании глауконита хлоридом натрия, в 1.09 раза при активации NaOH и при кислотной активации практически не меняется.

Таблица 2. Количественные характеристики кинетически неравновесной воды в образцах глауконита при $\alpha_w=0.980$

Степень дегидратации	ΔT , К	Δt , °С	$\Delta\alpha$	Массовая доля удаляемой влаги, %
Исходный				
1	303-333	30-60	0-0.375	37.5
2	333-373	60-100	0.375-0.779	40.4
3	373-433	100-160	0.779-1	22.1
Обработанный HCl				
1	303-316	30-43	0-0.252	25.2
2	316-363	43-90	0,252-0.775	52.3
3	363-433	90-160	0.775-1	22.5
Обработанный NaCl				
1	303-325	30-52	0-0.295	29.5
2	325-373	52-100	0.295-0.847	55.2
3	373-433	100-160	0.847-1	15.3
Обработанный NaOH				
1	303-320	30-47	0-0.161	16.1
2	320-380	47-107	0.161-0.798	63.7
3	380-433	107-160	0.798-1	20.2

Заключение

Таким образом, полученные результаты термического анализа показывают, что химическое модифицирование хлоридом натрия, кислотная и щелочная активация глауконита изменяют содержание воды разной степени связанности. Температура дегидратации химически обработанных образцов глауконита уменьшается. Это свидетельствует о том, что в химически обработанных образцах происходит изменения состава минерала и обменных катионов, формы и характера поверхности частиц глауконита. Процесс удаления влаги из образца, обработанным хлоридом натрия, сопровождается наименьшими энергетическими затратами, а из образца, обработанного щелочью, наибольшими.

Список литературы

1. Климов Е.С. Бузаева М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Ульяновск. УЛГТУ. 2011. 201 с.
2. Бельчинская Л.И., Козлов К.А., Бондаренко А.В., Петухова Г.А. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2007. Т. 7. № 4. С. 571-576.
3. Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2007. Т. 7. № 4. С. 564-570.
4. Скитер Н.А. Автореф. дис. канд. техн. наук. Новосибирск. 2004. 24 с.
5. Годымчук А.Ю. Автореф. дис. канд. техн. наук. Томск. 200., 24 с.
6. Зеленцов В.И., Дацко Т.Я. // *Электронная обработка материалов*. 2006. № 3. С. 128-137.
7. Sanhueza V., Kelm U., Cid R., López-Escobar L. // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2004. Vol. 79. No 7, pp. 686-690.
8. Кормош Е.В., Алябьева Т.М., Погорелова А.Г. // *Фундаментальные исследования*. 2011. № 8-1. С. 131-136.
9. Lu Thi Yen, Khokhlov V.Yu., Bel'chinskaya L.L. // *Modern Problems of Adsorption dedicated to the Anniversary of Academician MM Dubinirr book of abstr.* 2011. P. 227.

10. Тучкова А.И., Тюнина Е.А., Рахимов М.Г. // *Успехи в химии и химической технологии*. 2012. Т. 26. № 6(135). С. 92-95.

11. Новикова Л.А., Бельчинская Л.И., Ресснер Ф. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2007. Т. 7. № 5. С. 741-745.

12. Нифталиев С.И., Перегудов Ю.С., Подрезова Ю.Г. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013. Т. 13. № 3. С. 328-333.

13. Стрельникова О.Ю., Бельчинская Л.И., Воищева О.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2007. Т. 7. № 4. С. 703-708.

14. Нифталиев С.И., Перегудов Ю.С., Подрезова Ю.Г. Патент РФ, № 2518586. 2014.

15. Tyagi B., Chudasama C., Jasra R. // *Applied Clay Science*. 2006. Vol. 31. pp. 16-28.

16. Jiménez de Haro M.C., Pérez-Rodríguez J.L., Poyato J. // *Applied Clay Science*. 2005. Vol. 30. pp. 11-20.

17. Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А., Козлов А.Т. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т. 8. № 1. С. 147-152.

18. Шестак Я. *Теория термического анализа*. М. Мир. 1987. 456 с.

19. Котова Д.Л., Семенов В.Ф. *Термический анализ ионообменных материалов*. М, Наука. 2002. 157 с.

20. Sarikanat M. // *Composites Part B: Engineering*. 2014. Vol. 57, pp. 180-186.

References

1. Klimov E.S. Buzaeva M.V. Prirodnye sorbenty i kompleksy v oshistke stochnyh vod. Ul'janovsk, UIGTU, 2011, 201 p.

2. Belchinskaya L.I., Kozlov K.A., Bondarenko A.V., Petukhova G.A., Gubkina M.L. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2007, Vol. 7, No 4, pp. 571-576.

3. Belchinskaya L.I., Khodosova N.A. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2007, Vol. 7, No 4, pp. 564-570.

4. Skeeter N.A. Avtoref. diss. cand. tech. nauk. Novosibirsk, 2004, 24 p.

5. Godymchuk A.Yu. Avtoref. diss. cand. tech. nauk. Tomsk, 2003, 24 p.

6. Zelentsov V.I., Datsko T.Ya. *Electronic material processing*, 2006, No 3, pp. 128-137.

7. Sanhueza V., Kelm U., Cid R., López-Escobar L. *J. of Chemical Technology & Biotechnology*, 2004, Vol. 79, No 7, pp. 686-690.

8. Kormosh E.V., Alyabyeva T.M., Pogorelova A.G. *Fundamental research*, 2011, No 8-1, pp. 131-136.

9. Lu Thi Yen, V.Yu. Khokhlov, L.L. Belchinskaya *Modern Problems of Adsorption dedicated to the Anniversary of Academician MM Dubinir book of abstr.*, 2011, pp. 227.

10. Tuchkova A.I., Tyunina E.A., Rakhimov M.G. *Successes in chemistry and chemical*

technology, 2012, Vol. 26, No 6 (135), pp. 92-95.

11. Novikova L.A., Belchinskaya L.I., Ressler F. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2007, Vol. 7, No 5, pp. 741-745.

12. Niftaliev S.I., Peregudov Yu.S., Podrezova Yu.G. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013, Vol. 13, No 3, pp. 328-333.

13. Strelnikova O.Yu., Belchinskaya L.I., Voishcheva O.V. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2007, Vol. 7, No 4, pp. 703-708.

14. Niftaliev S.I., Peregudov Yu.S., Podrezova Yu.G. Патент РФ, no. 2518586, 2014.

15. Tyagi B., Chudasama C., Jasra R. *Applied Clay Science*, 2006, Vol. 31, pp. 16-28.

16. Jiménez de Haro M.C., Pérez-Rodríguez J.L., Poyato J. *Applied Clay Science*, 2005, Vol. 30, pp. 11-20.

17. Belchinskaya L.I., Khodosova N.A., Kozlov A.T. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, Vol. 8, No 1, pp. 147-152.

18. Shestak Ya. *Teorija termicheskogo analiza*. М., Mir Publ., 1987, 456 p.

19. Kotova DL, Selemenev V.F. *Termicheskij analiz ionoobmennyyh materialov*, М., Nauka Publ., 2002, 157 p.

20. Sarikanat M. *Composites Part B: Engineering*, 2014, Vol. 57, pp. 180-186.

Нифталиев Сабухи Ильич – профессор кафедры неорганической химии и химической технологии, д.х.н., Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж

Перегудов Юрий Семенович – доцент кафедры неорганической химии и химической

Niftaliev Sabukhi I. – prof., grand Ph.D (chemistry), department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, «Voronezh State University of Engineering Technologies», Voronezh, e-mail: sabukhi@gmail.com

Peregudov Yuri S. – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of Inorganic Chemistry and

технологии, к.х.н., Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж

Мэжри Рами – аспирант кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж

Саранов Игорь Александрович – инженер отдела интеллектуальной собственности, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж

Chemical Technology, «Voronezh State University of Engineering Technologies», Voronezh, e-mail: inorganic_033@mail.ru

Mejri Rami – the postgraduate student, department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, «Voronezh State University of Engineering Technologies», Voronezh, e-mail: mez-hri@inbox.ru

Saranov Igor A. – engineer of Department of Intellectual Property, «Voronezh State University of Engineering Technologies», Voronezh