

УДК 54.05.546-32

ОПТИМИЗАЦИЯ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН ОТЕЧЕСТВЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Г.В. Панкина, П.А. Чернавский, Е.С. Локтева, В.В. Лунин

(кафедра физической химии; e-mail: pankina@kge.msu.ru)

Проведена кислотная обработка бентонитовых глин Воронежского и Краснодарского месторождений с целью получения максимальных величин удельной поверхности. Показано, что существует сложная зависимость между условиями кислотной обработки (химическая природа и концентрация кислоты, температура и продолжительность проведения процесса) и величиной удельной поверхности глины.

Ключевые слова: бентонитовые глины, оксид алюминия, удельная поверхность, полный факторный эксперимент, кислотная обработка.

Бентонитовые глины с высокой удельной поверхностью широко используют в качестве носителей при приготовлении нанесенных катализаторов многих каталитических процессов, например, таких, как синтез Фишера–Тропша, где в качестве активного компонента применяется кобальт, нанесенный на оксиды алюминия и кремния [1–2]. Состав глин разных месторождений очень разнообразен, но, как правило, они состоят на 50% из SiO_2 или Al_2O_3 , а 10⁻⁴% приходится на долю почти всех остальных элементов Периодической системы. Кислотная обработка бентонитовых глин является необходимой составляющей в технологии приготовления бентонитовых глин с высокой удельной поверхностью [3–5]. Литературный анализ по данной теме [3–10] показал, что не существует универсальных условий кислотной обработки, позволяющих получить максимальную удельную поверхность для глин из разных месторождений (различающихся минеральным составом). Кроме того, существует довольно сложная зависимость между условиями кислотной обработки (химическая природа и концентрация кислоты, температура и продолжительность проведения процесса) и величиной удельной поверхности глины.

При обработке глин чаще всего используют серную или соляную кислоту, однако есть примеры использования фосфорной и щавелевой кислот [8]. Что касается концентрации кислоты, то ее варьируют от 1 до 10 н и более. После отмывки кислотные свойства поверхности глины определяются центрами Бренстедовского типа.

Наша работа посвящена исследованию влияния кислотной обработки на удельную поверхность образцов бентонитовых глин некоторых отечественных месторождений Краснодарского края и Воронежской области.

Экспериментальная часть

Образцы глины перед кислотной обработкой измельчали в агатовой ступке до размеров зерна менее 0,08 мм; 4 г измельченной таким образом глины помещали в предварительно нагретый до заданной температуры раствор серной кислоты объемом 40 мл, затем при интенсивном перемешивании на лепестковой тefлоновой мешалке с механическим приводом выдерживали в водяном термостате заданное время. После окончания обработки глину отфильтровывали на бумажном фильтре в воронке Бюхнера под водоструйным насосом и промывали горячей дистиллированной водой до реакции фильтрата не ниже pH 5,4–5,7. Затем глину с фильтром помещали в сушильный шкаф и сушили при температуре 120°C в течение 5 ч. После сушки глину снимали с фильтра и хранили в эксикаторе над хлоридом кальция.

Ионный обмен проводили при температуре 80°C и интенсивном перемешивании водной взвеси глины в растворе хлорида алюминия (0,1 моль/л) в течение 2 ч, после чего глину отмывали на воронке Бюхнера горячей дистиллированной водой до отсутствия хлоридов в фильтрате. Затем фильтрат сушили на воздухе.

Удельную поверхность и распределение пор по размерам находили объемным методом по низкотемпературной адсорбции азота на автоматическом абсорбтометре “ASAB 2010”. Перед измерением образцы глины вакуумировали при 300°C в течение 2 ч.

Седиментационный анализ образцов глины проводили в разных дисперсионных средах – в воде и водно-глицериновых смесях по методу Одена (седиментометр с торзионными весами). Для рентгенофазового анализа использовали рентгеновский дифрактометр “Дрон-2”.

Результаты и обсуждение

Для определения оптимальных условий кислотной обработки применяли метод планирования экстремальных экспериментов [11]. В качестве плана был выбран полный факторный эксперимент, в котором реализуются все возможные комбинации факторов на всех выбранных для исследования уровнях. В качестве факторов были выбраны: C – концентрация кислоты, T – температура проведения активации и t – время проведения процесса активации глины. В качестве функции отклика мы использовали величину удельной поверхности, а также средний радиус поры глины.

Если в качестве функции отклика использовать удельную поверхность, то можно получить следующее уравнение регрессии:

$$S = 102 - 4,6 \frac{C-8}{2} + 2,6 \frac{T-80}{10} + 6 \frac{t-2}{2} + 7,75 \frac{(C-8)(T-80)}{20} - 4,4 \frac{(C-8)(t-2)}{4} - 2,6 \frac{(T-80)(t-2)}{20} + 2,7 \frac{(C-8)(T-80)(t-2)}{40}. \quad (1)$$

Уравнение (1) удовлетворяет критерию Фишера и поэтому адекватно, по крайней мере, в области варьирования параметров.

Результаты планированного эксперимента по кислотной обработке глин

В табл. 1 приведены значения факторов в полном факторном эксперименте для глин I–IV отечественных месторождений. Результаты на воспроизводимость некоторых характеристик пористости глины I *Краснодарского месторождения*, обработанной при $C_{H_2SO_4} = 8$ н, $T = 80^\circ C$, $t = 2$ ч (условия центра плана), приведены в табл. 2.

На рисунке, *a* для глины I приведена поверхность отклика для двух значений времени t (1 ч – нижняя поверхность, 3 ч – верхняя поверхность). На рисунке показано, что поверхность отклика имеет сложный характер. Так, при малых концентрациях кислоты удельная поверхность растет с уменьшением температуры процесса, а при больших концентрациях кислоты, напротив, рост поверхности наблюдается с увеличением температуры. Что касается времени кислотной обработки, то увеличение ее продолжительности существенно влияет на величину поверхности

Т а б л и ц а 1

Значения факторов в полном факторном эксперименте для глин I–IV различных месторождений

Номер эксперимента	Значения факторов для разных образцов глины								
	концентрация H ₂ SO ₄ , н			T, °C			t, ч		
	I и II	III	IV	I и II	III	IV	I и II	III	IV
1	6	3	4	70	40	90	1	2	6
2	10	7	7	70	40	90	1	2	6
3	6	3	3*	90	80	90	1	2	6
4	10	7	4**	90	80	90	1	2	6
5	6	3	4***	70	40	90	3	4	6
6	10	7		70	40	–	3	4	–
7	6	3		90	80	–	3	4	–
8	10	7		90	80	–	3	4	–

* Использована орто-фосфорная кислота H₃PO₄; ** обработанную в серной кислоте глину подвергли ионному обмену с Al³⁺; *** серная кислота после эксперимента № 1 использована повторно.

Т а б л и ц а 2

Некоторые характеристики пористости глины I

Номер образца*	$S_{уд.}$, м ² /г (по БЭТ)	$V_{ср. пор.}$, см ³ /г	$D_{ср. пор.}$, Å	$S_{пор.}$, м ² /г	$V_{микропор.}$, см ³ /г
0	75	0,205	146	56	0,00596
1	93	0,231	140	66	0,0058
2	92	0,216	142	60	0,0082
3	103	0,221	129,7	68,3	0,0084
4	103	0,226	125	72,3	0,0067
5	124	0,23	111	83	0,0076
6	96	0,23	133	68,9	0,0059
7	115	0,237	113	83,8	0,006
8	105	0,228	114,7	79	0,006
9	99	0,21	126,8	66	0,0078
10	103	0,217	126,4	68,6	0,0084
11	104	0,227	125	72	0,0067

*0 – исходный образец глины до кислотной обработки; 1–8 – образцы, обработанные при условиях, приведенных в табл. 1; 9, 10 и 11 – образцы (исследование на воспроизводимость), обработанные при условиях центра плана (8 н H₂SO₄, 80°C, 2 ч).

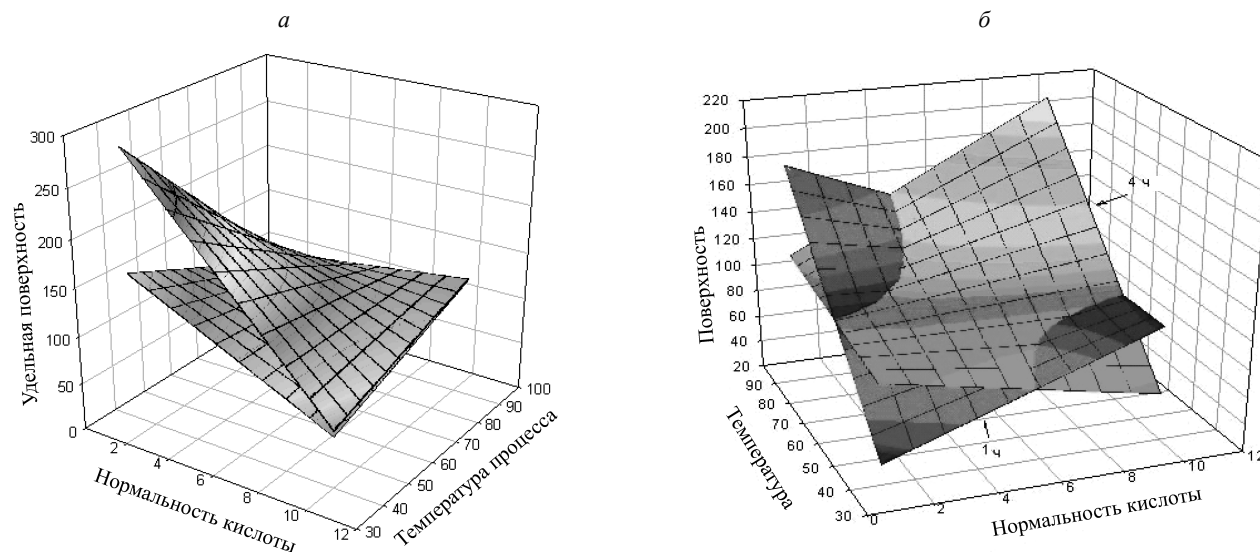
лишь при малой концентрации кислоты, а с ростом концентрации влияние фактора времени уменьшается. Экстраполяция поверхности отклика за пределы интервалов варьирования, скорее всего, не имеет большого физического смысла, поскольку полученная поверхность существенно нелинейна и для нахождения экстремума следует применить другой композиционный план, а именно, 2-го порядка. Однако план 2-го порядка для трех факторов предполагает проведение 27 опытов и не дает гарантии нахождения экстремума, поскольку с увеличением числа экспериментов уменьшается вероятность того, что полученное уравнение регрессии будет адекватно. Это одна из причин, по которой правомерно остановиться на линейных планах полного факторного эксперимента.

Дополнительные эксперименты в области значений факторов, отвечающих максимальному значению поверхности ($C_{H_2SO_4} = 2$ н, $T = 40^\circ C$, $t = 4$ ч), реально позволили получить поверхность менее 100 м²/г. Таким образом, можно предположить, что экстремум находится в области значений concentra-

ции от 4 до 6 н, температуры от 70 до 90°C и времени от 4 до 10 ч.

Для глины II поиски условий оптимальной кислотной обработки позволяют получить поверхность отклика (рисунок, б), заметно отличающуюся от аналогичной поверхности для глины I. Здесь увеличение любого фактора ведет к росту функции отклика, т.е. удельной поверхности. Так же, как и для образца глины I, уравнение регрессии адекватно, однако за пределами области варьирования факторов уравнение регрессии дает завышенные значения поверхности. Это свидетельствует о существенной нелинейности истинной зависимости удельной поверхности от факторов кислотной обработки.

Для глины II в табл. 3 приведены значения удельных поверхностей и среднего диаметра пор, а также ряда других характеристик пористости. Из табл. 3 следует, что ужесточение кислотной обработки, т.е. рост концентрации кислоты, увеличение температуры и продолжительности обработки, влечет за собой увеличение объема пор, их среднего диаметра и при-



Поверхность отклика для полного факторного эксперимента: *а* – бентонитовая глина I *Краснодарского месторождения* при двух значениях времени кислотной обработки (1 ч – нижняя поверхность, 3 ч – верхняя поверхность); *б* – бентонитовая глина III *Воронежского месторождения* при двух значениях времени кислотной обработки (2 ч – нижняя поверхность, 4 ч – верхняя поверхность)

водит к уменьшению вклада в общую поверхность микропор и пор большого диаметра. Средний диаметр пор при этом закономерно уменьшается.

Результаты планированного эксперимента по кислотной обработке глин Воронежского месторождения

Рентгенофазовый анализ бентонитовых глин *Воронежского месторождения* (глина III) показал, что минералогический состав глин отличается содержанием большого количества монтмориллонита. Поэтому были несколько изменены предельные значения факторов в полном факторном эксперименте. Изменения состояли в смягчении условий кислотной обработки, т.е. в уменьшении концентрации кислоты и температуры обработки (табл. 1).

Для глины III основные характеристики пористости приведены в табл. 3. На основании приведенных в табл. 3 данных была построена поверхность отклика для зависимости удельной поверхности от условий кислотной обработки. На рисунке, *б* приведены указанные поверхности отклика для двух значений времени обработки: 2 и 4 ч. Из рисунка видно, что время обработки сильно влияет на положение поверхности отклика. Так, при малых временах наибольшее значение удельной поверхности получается при низких концентрациях кислоты. Напротив, при больших временах (4 ч и более) удельная поверхность растет с ростом концентрации кислоты. Однако, как и в предыдущих случаях, правомерность применения полу-

ченного уравнения регрессии для этого случая ограничена задаваемой областью варьирования факторов. А это, как отмечалось выше, обусловлено значительной нелинейностью истинной зависимости удельной поверхности от параметров кислотной обработки глины.

Для проверки был поставлен экстремальный эксперимент в точке со следующими значениями факторов: $C_{H_2SO_4} = 10$ н, $T = 90^\circ C$, $t = 10$ ч. В результате были получены характеристики пористой структуры глины, приведенные в табл. 3.

Сопоставление данных образца 9 с данными образцов 4, 7, 8 для глины III показывает, что ужесточение условий кислотной обработки вовсе не ведет к увеличению удельной поверхности, а напротив, приводит к ее снижению (до $105 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с более мягкими условиями обработки. На основании совокупности полученных данных были выбраны оптимальные условия кислотной обработки для бентонитовой глины IV (*Воронежское месторождение*), приведенные в табл. 1.

Для глины IV помимо вариаций концентрации кислоты исследовали также влияние типа кислоты. Вместо серной кислоты использовали фосфорную кислоту, а также выясняли, каким образом использование отработанной кислоты сказывается на пористости. Химический анализ отработанной кислоты показал, что в результате кислотной обработки фосфорной кислотой происходит вымывание из глины ионов железа и алюминия. Результаты исследования пористой структуры глины IV представлены в табл. 4.

Т а б л и ц а 3

Некоторые характеристики пористости глин II и III

Номер образца*	$S_{уд.}, \text{ м}^2/\text{г}$ (по БЭТ)		$V_{ср. пор.}, \text{ см}^3/\text{г}$		$D_{ср. пор.}, \text{ \AA}$		$S_{пор.}, \text{ м}^2/\text{г}$		$V_{микропор.}, \text{ см}^3/\text{г}$	
	II	III	II	III	II	III	II	III	II	III
0	70	61	0,177	0,096	151	125	46,7	31	0,006	0,087
1	96	78	0,172	0,101	115,7	102	59,6	39	0,0089	0,011
2	98	76	0,166	0,095	113	103	58,7	37	0,009	0,012
3	112	109	0,179	0,119	102	78	70,5	61	0,0088	0,01
4	119	124	0,192	0,153	94	67	81,7	91	0,007	0,003
5	112	66	0,19	0,093	106	111	72	34	0,0087	0,0096
6	111	68	0,199	0,096	107,6	120	74	32	0,0077	0,0094
7	136	136	0,224	0,182	92,5	68,7	97	106	0,006	0,004
8	138	146	0,246	0,208	86,3	68	114	122	0,0057	0,003
9	–	105	–	0,226	–	99	–	92	–	0,0048

*0 – исходный образец глины до кислотной обработки; 1–8 – образцы, обработанные при условиях, приведенных в табл. 1; 9 – образец (исследование на воспроизводимость), обработанный при условиях: 10 н H_2SO_4 , 90°C, 10 ч.

Т а б л и ц а 4

Пористые характеристики глины IV

Номер образца*	$S, \text{ м}^2/\text{г}$ (по БЭТ)	$V_{ср. пор.}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{ср. пор.}, \text{ \AA}$	$S_{пор.}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{микропор.}, \text{ см}^3/\text{г}$
0	124	0,164	99	66	0,0146
1	300	0,511	75	272	0,0068
2	266	0,574	90	254	0,004
3	285	0,480	77	268	0,0052
4	290	0,510	76	270	0,0060
5	290	0,512	76	271	0,0061

*0 – исходный образец глины IV, 1–5 – образцы, обработанные при условиях, приведенных в табл. 1.

Использование в этом случае *орто*-фосфорной кислоты (образец 3) и повторное использование серной кислоты (образец 5), а также обработка серной кислотой с последующим ионным обменом с Al^{3+} (образец 4) с целью глубокой очистки раствора от примесей путем выведения раствором

продуктов ионообменной реакции из сферы реакции привели к получению практически тех же свойств пористой структуры, что и для образца 1. Следует отметить существенное понижение удельной поверхности (образец 2) при увеличении концентрации кислоты от 4 до 7 н.

Т а б л и ц а 5

Оптимальные условия кислотной обработки глин I–IV

Номер глины	S , м ² /г (по БЭТ)	$C_{H_2SO_4}$, н	T °С	t , ч
I	105	4–6	70–90	4–10
II	137	10	90	3
III	266	10	90	10
IV	308	4	90	6

Таким образом, зависимость удельной поверхности глины от параметров кислотной обработки носит нелинейный характер. Оптимальные результаты кислотной обработки приведены в табл. 5. Анализ табличных данных показывает, что для всех образцов

глины оптимальные величины пористости достигаются при $C_{H_2SO_4} = 6–10$ н., $T = 90^\circ\text{C}$, $t = 6–10$ ч. Использование отработанной серной и фосфорной кислот вместо серной кислоты для обработки глин практически не влияет на их пористые характеристики.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Российско-китайский проект № 07-03-92106).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лунин В.В. // ЖФХ. 2006. **80**. С. 640.
2. Панкина Г.В., Чернавский П.А., Крылова А.Ю., Лунин В.В. // ЖФХ. 2007. **48**. С. 1.
3. Hymore F.K. // Appl. Clay Sci. 1996. **10**. P. 379.
4. Mrad I., Ghorbel A., Tichit D., Lambert J-F. // Appl. Clay Sci. 1997. **12**. P. 349.
5. Benito I., Blanco C., Martinez M. at al. // J. Therm. Anal. 1999. **55**. P. 461.
6. Christidis G.E., Scott P.W., Dunham A.C. // Appl. Clay Sci. 1997. **12**. P. 329.
7. Valenzuela Diaz F.R., de Souza Santos P. // Quim. Nova. 2001. **24**. P. 345.
8. Yang X. // U.S. Patent 5,883,035 3/1999.
9. Brown D.R., Rhodes C.N. // Catal. Lett. 1997. **45**. P. 35.
10. Mokaya R., Jones W. // J. Solid State Chem. 1994. **111**. P. 157.
11. Ахназаров С.Л., Кафаров В.В. / Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М., 1985. С. 319.

Поступила в редакцию 25.06.09

OPTIMIZATION OF ACIDIC TREATMENT OF BENTONITIC CLAYS FROM THE NATIONAL LAYERS

G.V. Pankina, P.A. Chernavskii, Ye.S. Lokteva, V.V. Lunin

(Division of Physical Chemistry)

The investigations in the field of the development of not expensive catalysts for the production of environmentally safe fuels basing on synthesis-gas from biomass have been performed. It was investigated the influence of acidic (sulphuric and phosphorus acids) treatment on the specific surface Russian (Voronesh and Khrasnodar bearthplaces) bentonitic clays. For determination of the optimal conditions of acidic treatment the method of extremal experiment planning has been applied. The full factor experiment was chosen as the plan; in such experiment all factors combination are realized on all levels used for investigations. The variable parameters were: concentration of acid, temperature and time of acid treatment. The average pores diameter and specific surface of clays were chosen as the response functions. The response surface appearance is very complex.

Key words: bentonitic clays, alumina, specific surface, full factor experiment, acidic treatment.

Сведения об авторах: Панкина Галина Викторовна – науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (pankina@kge.msu.ru); Локтева Екатерина Сергеевна – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (LES@kge.msu.ru); Чернавский Петр Александрович – вед. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (chern@kge.msu.ru); Лунин Валерий Васильевич – заведующий кафедрой физической химии, декан химического факультета МГУ, академик РАН, докт. хим. наук (vvlunin@kge.msu.ru).