

А. Е. Бунтин, М. С. Ваганов

ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ И СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Ключевые слова: ультразвуковая обработка, сверхвысококачастотная обработка, бентонит, показатель адсорбции.

В данной работе представлены результаты исследования влияния ультразвуковой и сверхвысококачастотной обработок на структуру и показатель адсорбции по органическому красителю метиленовому голубому бентонита Республики Татарстан. Установлено, что ультразвуковая обработка водной суспензии бентонита способствует уменьшению среднего диаметра его частиц в 4 раза и росту адсорбционной емкости на 20 % вследствие увеличения удельной поверхности и формирования однородной структуры. Оптимальный режим ультразвуковой обработки: время обработки – 3 минуты, частота – 20 кГц, соотношение бентонит и вода – 1:1.2, отстаивание суспензии перед обработкой – 12-16 часов. На основе сравнения различных режимов ультразвукового воздействия показано, что эффективность диспергирования твердых частиц в жидкой фазе зависит в большей степени от его интенсивности на единицу объема обрабатываемой суспензии бентонита. При сверхвысококачастотной обработке бентонита продолжительностью 4 минуты и мощностью 750 Вт показатель адсорбции увеличивается на 5 % за счет расширения адсорбционного пространства путём удаления адсорбированной воды. Последнее подтверждается изменением структуры поверхности частиц бентонита и уменьшением межплоскостного расстояния в слоистом минерале монтмориллоните с 15,05 Å до 12,71 Å. Сверхвысококачастотная обработка по сравнению с термической позволяет существенно интенсифицировать процессы дегидратации слоистых минералов бентонита до 7,5 раз при достижении более высоких значений адсорбции органических молекул красителя метиленового голубого. В работе приведены диаграммы плотности распределения частиц бентонита, микроструктура бентонита до и после обработки сверхвысококачастотным электромагнитным полем, данные рентгенофазового анализа.

А. Е. Buntin, M. S. Vaganov

CHANGES IN THE PARAMETERS OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF LAYERED SILICATES UNDER ULTRASONIC AND ULTRAHIGH-FREQUENCY INFLUENCES

Keywords: ultrasonic treatment, ultrahigh frequency treatment, bentonite, adsorption index.

This paper presents the results of the study of the effect of ultrasonic and ultrahigh-frequency treatments on the structure and the organic dye methylene blue adsorption index for bentonite from the Republic of Tatarstan. It was found that ultrasound treatment of aqueous bentonite suspension promotes a 4-fold decrease in the average diameter of its particles and a 20% increase in the adsorption capacity due to an increase in the specific surface and formation of a homogeneous structure. Optimal mode of ultrasound treatment: treatment time - 3 minutes, frequency - 20 kHz, the ratio of bentonite and water - 1:1.2, suspension settling before treatment - 12-16 hours. On the basis of comparison of different modes of ultrasonic treatment, it is shown that the efficiency of dispersion of solid particles in the liquid phase depends to a greater extent on its intensity per unit volume of the treated bentonite suspension. Under super-high frequency treatment of bentonite with the duration of 4 minutes and power 750 W, the adsorption index increases by 5% due to the expansion of the adsorption space by removing the adsorbed water. The latter is confirmed by a change in the surface structure of bentonite particles and a decrease in the interplanar distance in the layered mineral montmorillonite from 15.05 Å to 12.71 Å. Ultrahigh frequency treatment in comparison with thermal treatment allows to intensify significantly the processes of dehydration of layered bentonite minerals up to 7.5 times while achieving higher values of adsorption of organic molecules of methylene blue dye. The paper shows the density distribution diagrams of bentonite particles, the microstructure of bentonite before and after treatment with a super high-frequency electromagnetic field, the data of X-ray phase analysis.

Введение

Слоистые силикаты являются наиболее встречающимися в природе минералами. Широкое распространение в различных отраслях промышленности получили слоистые силикаты типа бентонита. Бентонитовое сырье используется для получения буровых растворов, формовочных смесей, нанокмозитов, производства керамики, для очистки воды и осветления растворов, в качестве компонента геосинтетических глиняных вкладышей при локализации опасных отходов, инженерных барьеров [1-7]. Доступность бентонитового сырья в совокупности с комплексом ценных свойств при относительно невысокой стоимости, варьирование

состава в зависимости от генезиса, послужило основой для проведения ряда исследований и разработок технологий, направленных на получение новых характеристик материалов на его основе [8-12]. При разработке таких технологий в основном используются технологические операции механического измельчения и термической обработки, которые возможно усовершенствовать путем поиска энергоэффективных решений. Одним из них является ультразвуковое и сверхвысококачастотное (СВЧ) воздействия на сырьевую композицию.

Цель работы – исследование влияния ультразвуковой и сверхвысокочастотной обработок на структуру и показатель адсорбции бентонита РТ.

Объекты и методы исследования

В качестве природного слоистого силиката использован щелочноземельный бентонит Западно-Биклянского месторождения Республики Татарстан [SiO₂ – 56,9 %, Al₂O₃ – 21,34 %, Fe₂O₃ – 8,86 %, TiO₂ – 0,25 %, CaO – 1,26 %, MgO – 2,03 %, (K₂O+Na₂O) – 1,87 %] и его модифицированный состав, полученный по технологии [9]. В минеральном отношении бентонит содержит монтмориллонит, мусковит, хлорит, каолинит, цеолит клиноптилолит, альбит и кварц.

Показатель адсорбции (А, мг/г) определяли по методу адсорбции катионного красителя метиленового голубого (МГ) согласно ГОСТ 21283-93. Анализ фазового состава бентонита производили рентгенографическим методом на дифрактометре Rigaku SmartLab с угловым интервалом от 3 до 65°, распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции на анализаторе Horiba LA-950V2 в комплексной лаборатории ФГБОУ ВО «КНИТУ» Наноаналитика. Микроструктуру бентопорошка исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на оборудовании Tescan MIRA 3.

Результаты и их обсуждение

Ультразвуковая обработка. Результаты исследований показали, что ультразвуковая обработка (УО) водных суспензий бентонита после среднего помола способствует существенному уменьшению размеров его частиц (рис. 1-2 и табл. 1).

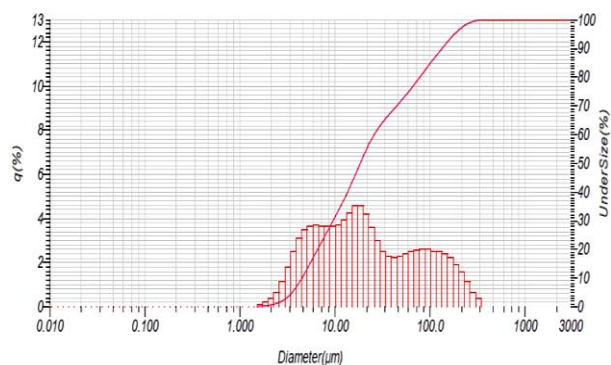


Рис. 1 – Распределение частиц бентонита по размерам после среднего помола и просеивания в сухом состоянии

Fig. 1 – Size distribution of bentonite particles after medium grinding and sieving in a dry state

Режим ультразвуковой обработки: время обработки – 3 минуты, частота – 20 кГц, соотношение бентонит и вода – 1:1.2 (V_{суспензии} = 25 мл), отстаивание суспензии перед обработкой – 12-16 ч., мощность – 250 Вт. Режим УО выбран исходя из анализа литературных данных [13].

В результате ультразвуковой обработки суспензии бентонита образуется более 20 % высокодисперсной фракции частиц ≤1 мкм, фракции 1-10 мкм – 45,92 % при общем уменьшении размера

частиц в 4 раза. Доля наибольшей фракции не превышает 63 мкм. Из рис. 2 следует бимодальное распределение частиц бентонита с максимумами в области 0,5 мкм и 8 мкм. При этом часть частиц алюмосиликата (10-15%) находится в верхней границе наноразмерного диапазона (100-500 нм). Совокупный диаметр частиц бентонита после УО составляет 0,31 мкм – 10% и 25,3 мкм – 90%. Уменьшение размеров частиц бентонита приводит к росту показателя адсорбции по метиленовому голубому и коллоидальности его суспензий на 20 %, что объясняется развитием активной поверхности минеральных частиц.

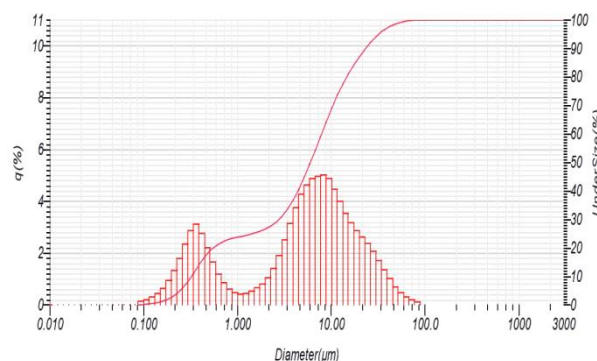


Рис. 2 – Распределение частиц бентонита по размерам после УО

Fig. 2 – Size distribution of bentonite particles after ultrasonic treatment

Таблица 1 – Распределение частиц бентонита по размерам

Table 1 – Size distribution of bentonite particles

Состав		Бентонит исходный	Бентонит после УО
Содержание частиц (%) в данной фракции (мкм)	≤1	0,00	21,15
	1-5	12,59	20,92
	5-10	18,59	25,00
	10-40	36,99	29,08
	40-63	7,73	2,57
	63-80	4,48	1,82
	80-100	4,27	–
	100-150	7,36	–
	150-200	4,38	–
	200-300	3,61	–
d _{ср} , мкм		45,67	11,13

Варьирование параметрами ультразвукового воздействия, например, снижение мощности используемой установки до 35 Вт при повышении частоты до 40 кГц не позволили достичь существенного увеличения дисперсности и показателя адсорбции бентонита. И только в случае увеличения продолжительности обработки до 10 минут уменьшение среднего размера частиц составило 15-20%, а приращение адсорбционной

емкости по МГ – 10%. Дальнейшее увеличение времени обработки до 30 минут не способствует улучшению результатов и приводит к образованию на поверхности суспензии пленки, состоящей из дисперсных структурно-связанных частиц слоистых силикатов.

Приращение показателя адсорбции при УО непосредственно связано с диспергированием агрегатов (10-100 мкм) и микроагрегатов (1-10 мкм), сложенных ультрамикрораггатами (0,1-2 мкм) и первичными алюмосиликатными частицами, а также формированием более однородной структуры.

В результате эффективность диспергирования твердых частиц в жидкой фазе зависит в большей степени от интенсивности (мощности) ультразвукового воздействия на единицу объема обрабатываемой суспензии бентонита. Данный факт объясняется тем, что агрегированная структура бентонита сложена ультрамикрораггатами и первичными алюмосиликатными частицами пластинчатой формы, за счет чего обеспечивается значительная площадь внутренних контактных взаимодействий по типу базис-базис. Следует учитывать, что в случае диспергирования до ультрамикрораггатов и первичных алюмосиликатных частиц при длительных и интенсивных воздействиях, нет потенциальных барьеров агрегировать им вновь.

Сверхвысокочастотная обработка.

Использование СВЧ-частот в промышленности является экономически выгодным решением многих задач, поскольку позволяет добиться существенного снижения временных и энергетических затрат по сравнению с традиционными методами проведения химических процессов [14-15]. Например, в работах [16, 17] в результате СВЧ-обжига отмечено снижение температуры фазообразования алюмосиликатных композиций и формирование в них наноразмерных включений и, как следствие, повышение прочности материала. В частности, после СВЧ-обжига в алюмосиликатах, наблюдается снижение величины эндотермических эффектов в области 450-800°C, а в зоне температур выше 650°C происходят эндотермические процессы разложения солей, образования стеклофазы и высокотемпературных фаз. Увеличению скорости фазовых превращений способствует добавка в сырьевую композицию электролитов. СВЧ-обработка широко используется для сушки, модификации и регенерации цеолитов [18].

В исследованиях [19] СВЧ обработка природного алюмосиликата, состоящего из монтмориллонита (95%) и иллита (5 %), позволила увеличить показатель его адсорбции по парам воды более чем в 5 раз при сокращении времени обработки в отличие от термической в 15 раз. Температура поверхности силиката составила 153,8°C. Определённый авторами оптимальный режим: мощность – 800 Вт, продолжительность – 4 мин. Представленные результаты исследований свидетельствуют об энергоэффективности и результативности СВЧ-обработки применительно к природным алюмосиликатам. На основе указанных данных для

совершенствования технологии модифицирования алюмосиликатного сырья проведены исследования активации бентонита СВЧ полем с аналогичным режимом. В результате СВЧ-обработка модифицированного бентонита РТ способствовала приращению его показателя адсорбции по МГ на 5%, что превышает результаты термической обработки при 200°C (табл. 2).

Таблица 2 – Адсорбционная емкость термически и СВЧ-обработанного модифицированного бентонита (Бнт) по МГ

Table 2 – Adsorption capacity of thermally and microwave-treated modified bentonite (Bnt) by methylene blue (MB)

Адсорбент	Параметры обработки	A, мг/г
Бентонит	Без обработки	123,2
Бнт-термо	T = 200 °C, 30 мин	126,0
Бнт-СВЧ	W = 750 Вт, 4 мин.	129,3

Разница в полученных результатах с данными в работе [19] связано с тем, что при определении адсорбции по МГ взаимодействие адсорбента и адсорбтива осуществляется в водной среде, способствующей гидратации адсорбционных центров и заполнению порового пространства, а также значительно меньшим содержанием в исследуемом бентоните гидрофильного монтмориллонита. Увеличение адсорбции бентонита при СВЧ-обработке обусловлено увеличением адсорбционного пространства за счет интенсификации процессов дегидратации его минеральных компонентов. Микроструктура бентонита до и после СВЧ-обработки по данным сканирующей электронной микроскопии показаны на рис. 3 и 4.

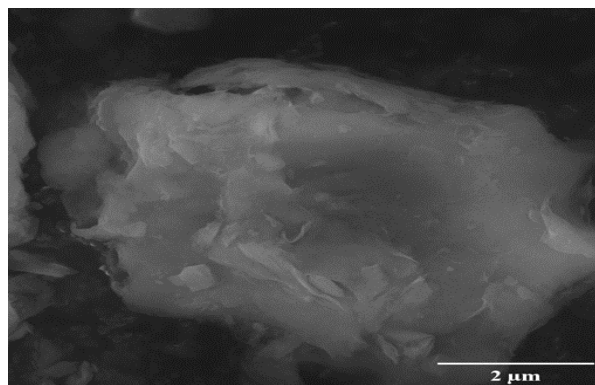


Рис. 3 – Микроструктура исходного бентонита

Fig. 3 – Microstructure of the original bentonite

На рис. 4 видно, что структура поверхности частиц бентонита после СВЧ-обработки приобретает светлый контраст, что может быть следствием роста кислотности поверхности минералов после дегидратации, происходящей ввиду усиления поляризации молекул воды в гидратных оболочках обменных катионов.

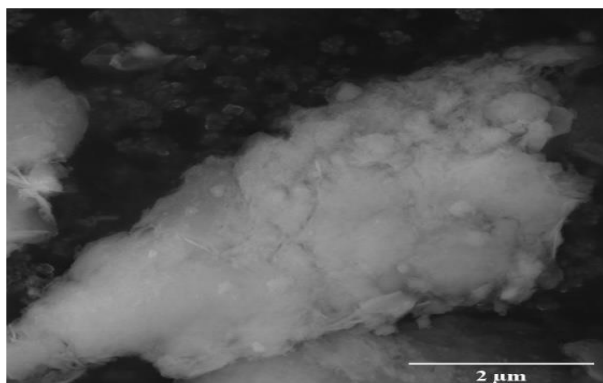


Рис. 4 – Микроструктура бентонита после СВЧ-обработки

Fig. 4 – Microstructure of bentonite after microwave treatment

Кислотность поверхности минералов бентонита определяет их способность отдавать протон или электронную пару для образования поверхностных связей, как правило, за счет поверхностных групп. К ним относятся обменные катионы (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}), координационно ненасыщенные ионы Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , гидроксильные группы и анионы кислорода [19]. Помимо указанных эффектов при СВЧ-обработке возможен рост количества дефектов структуры и, как следствие, адсорбционных центров. На последнее указывает уширение дифракционных линий смектитов в составе бентонита и ослабление их интенсивности при рентгенографическом анализе (рис. 5 и 6). Межплоскостное расстояние в монтмориллоните уменьшается с $15,05 \text{ \AA}$ до $12,71 \text{ \AA}$, что свидетельствует о формировании дегидратированной и сжатой структуры слоистых силикатов в бентоните.

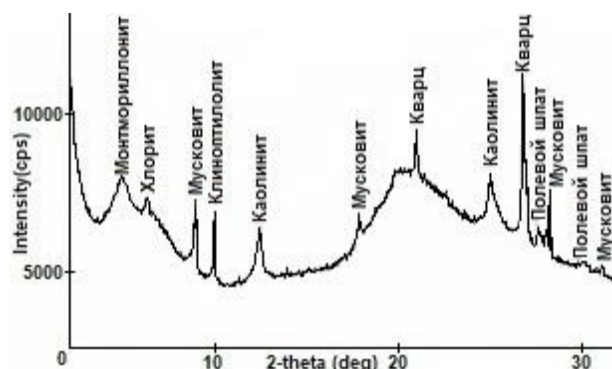


Рис. 5 – Дифрактограмма исходного бентонита

Fig. 5 - Diffractogram of the original bentonite

Таким образом, СВЧ-обработка по сравнению с термической позволяет ускорить протекание процессов дегидратации слоистых силикатов в составе бентонита с одновременным увеличением адсорбционной емкости.

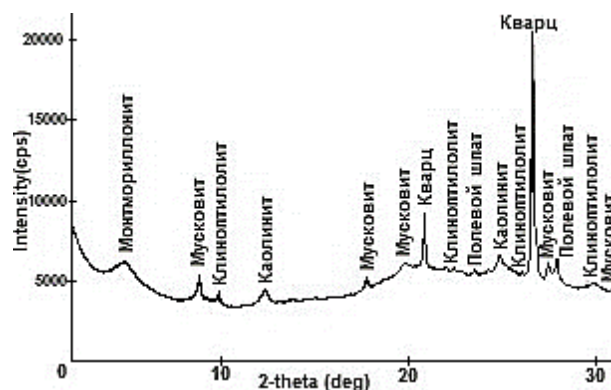


Рис. 6 – Дифрактограмма модифицированного бентонита после СВЧ-обработки

Fig. 6 – Diffractogram of modified bentonite after microwave treatment

Заключение

Установлено влияние ультразвука и сверхвысокочастотного электромагнитного поля на параметры структуры и адсорбционную емкость по органическому красителю природного слоистого алюмосиликата бентонита. Показано, что ультразвуковая обработка водной суспензии бентонита способствует бимодальному распределению частиц бентонита с максимумами в области $0,5 \text{ мкм}$ и 8 мкм при общем уменьшении диаметра частиц в 4 раза. Диспергирование агрегированной структуры бентонита способствует росту адсорбционной емкости и в значительной степени зависит от интенсивности ультразвукового воздействия на единицу объема обрабатываемой суспензии. СВЧ-обработка бентопорошка позволяет повысить его адсорбционную емкость на 5 % по отношению к органическим молекулам и существенно сократить процесс сушки или термической активации до 7,5 раз.

Литература

1. V.V. Krupskaya, S.V. Zakusin, E.A. Tyupina, O.V. Dorzhieva, A.P. Zhukhlistov, P.E. Belousov, M.N. Timofeeva, Minerals, **7**, 49, 1-15 (2017)
2. А.А. Сабитов, Георесурсы, **1**, 4, 38-43 (2015)
3. С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, Т.З. Лыгина, Ф.А. Трофимова, О.А. Панфилова, А.А. Никифоров, Вестник технологического университета, **17**, 8, 54-57, (2014)
4. П.Е. Белоусов, В.В. Крупская, Георесурсы, **21**, 3, 79-90 (2019)
5. H. Wang, L. Jiang, C. Zhang, K. Wang, Y. Li, H. Pu, Q. Zhao, Journal of Cleaner Production, **365** (2022)
6. G. Seilkhanova, A. Imangaliyeva, Y. Mastai, A. Rakhym, Bulletin of Materials Science, **42**, 60 (2019)
7. E.A. Elkhatib, M. L. Moharem, A.F. Saad, F.A. Attia Scientific Reports, **12**(1) (2022)
8. А.Е. Бунтин, SSP, **316**, 87-93(2021)
9. А.Е. Бунтин, SSP, **316**, 34-39 (2021)
10. А.Е. Бунтин, О.С. Сироткин, И.А. Женжурист, Р.Х. Хузиахметов, Вестник технологического университета, **21**, 2, 66-70 (2018)
11. L. Belchinskaya, L. Novikova, V.Khokhlov, Jen Ly Tkhi, J. of Appl. Chem., **1**, (2013)
12. И.В. Добрынин, Нефть. Газ. Новации, **10**, 23-28 (2009)

13. L. Novikova, L. Belchinskaya, P. Ayrault, C. Fontaine, G. Chatel, F. Jérôme, Ultrasonics Sonochemistry, **31**, 598-609 (2016)
14. В.А. Болотов, Ю.Д. Черноусов, Е.И. Удалов, Вестн. НГУ, **4**, 2, 78-83 (2009)
15. F. Franco, M. Pozo, J.A. Cecilia, M. Benítez-Guerrero, M. Lorente, Appl. Clay Sci., **120**, 78-80 (2016)
16. И.А. Женжурист, Неорган. Материалы, **54**, 924-928 (2018)
17. И.А. Женжурист, Стекло и керамика, **11**, 35-38 (2016)
18. N.A. Pinchukova, A.YuVoloshko, V.N. Baumer, O.V. Shishkin et al, Chemical Engineering and Processing, **95**, 151-158(2015)
19. Л.И. Бельчинская, Н.А. Ходосова, Л.А. Новикова, Сорбционные и хроматографические процессы, **17**, 5, 781-791 (2017)
5. H. Wang, L. Jiang, C. Zhang, K. Wang, Y. Li, H. Pu, Q. Zhao, Journal of Cleaner Production, 365 (2022)
6. G. Seilkhanova, A. Imangaliyeva, Y. Mastai, A. Rakhym, Bulletin of Materials Science, **42**, 60 (2019)
7. E.A. Elkhatab, M. L. Moharem, A.F. Saad, F.A. Attia Scientific Reports, **12**(1) (2022)
8. A.E. Buntin, SSP, **316**, 87-93(2021).
9. A.E. Buntin, SSP, **316**, 34-39 (2021).
10. A.E. Buntin, O.S. Sirotkin, I.A. Zhenzhurist, R.Kh. Khuziakhmetov, Herald of Technological University, **21**, 2, 66-70 (2018)
11. L. Belchinskaya, L. Novikova, V.Khokhlov, Jen Ly Tkhi, J. of Appl. Chem., **1**, (2013)
- I. V. Dobrynin, Nef. Gas. Innovations, **10**, 23-28 (2009)
13. L. Novikova, L. Belchinskaya, P. Ayrault, C. Fontaine, G. Chatel, F. Jérôme, Ultrasonics Sonochemistry, **31**, 598-609 (2016)
14. V. A. Bolotov, Y. D. Chernousov, E. I. Udalov, Vestnik NGU, **4**, 2, 78-83 (2009)
15. F. Franco, M. Pozo, J.A. Cecilia, M. Benítez-Guerrero, M. Lorente, Appl. Clay Sci., **120**, 78-80 (2016).
16. I.A. Genjurist, Inorganic Materials, **54**, 924-928 (2018).
17. I. A. Genzhurist, Glass and Ceramics, **11**, 35-38 (2016)
18. N.A. Pinchukova, A.YuVoloshko, V.N. Baumer, O.V. Shishkin et al, Chemical Engineering and Processing, **95**, 151-158(2015)
19. L. I. Belchinskaya, N. A. Khodosova, L. A. Novikova, Sorption and Chromatographic Processes, **17**, 5, 781-791 (2017)

References

1. V.V. Krupskaya, S.V. Zakusin, E.A. Tyupina, O.V. Dorzhieva, A.P. Zhukhlistov, P.E. Belousov, M. N. Timofeeva, Minerals, **7**, 49, 1-15 (2017).
2. A.A. Sabitov, Georesources, **1**, 4, 38-43 (2015)
3. S.I. Wolfson, N.A. Okhotina, T.Z. Lygina, F.A. Trofimova, O.A. Panfilova, A.A. Nikiforov, Herald of Technological University, **17**, 8, 54-57, (2014)
4. P.E. Belousov, V.V. Krupskaya, Georesources, **21**, 3, 79-90 (2019)

© **А. Е. Бунтин** – доцент кафедры «Материаловедение и технологии материалов» ФГБОУ ВО «КГЭУ», ar4in@yandex.ru; **М. С. Ваганов** – студент 3-го курса ФГБОУ ВО «КГЭУ».

© **А. Е. Бунтин** – Associate Professor, department of Material Science and Materials Technology, Kazan State Power Engineering University (KSPEU), ar4in@yandex.ru; **M. S. Vaganov** – a 3rd year student, KSPEU.