

Z BADAŃ NAD MODYFIKACJĄ POWIERZCHNIOWYCH WŁASNOŚCI MINERAŁÓW ILASTYCH

UKD 549.6.08:621.7.015:553.611.002.237+622.361.1:622.765(438)

Stale wzrastające zapotrzebowanie przemysłu i rolnictwa na surowce ilaste i produkty uzyskiwane w wyniku ich modyfikacji powoduje, że coraz liczniejsze ośrodki naukowe prowadzą w tym zakresie wnikliwe prace eksperymentalne. Stwierdzono bowiem, że niektóre własności fizyko-chemiczne minerałów ilastych, ważne z punktu widzenia technologicznego, można znacznie polepszyć przez odpowiednią ich obróbkę (6, 10, 11). Tym sposobem można uzyskać sorbenty mineralne, ziemie odbarwiające, nośniki katalizatorów i katalizatory, wypełniacze do tworzyw sztucznych klejów, gum itp.*.

Autorzy prowadzili badania nad modyfikacją surowców ilastych przy użyciu kwasów mineralnych, związków fluoru i związków organicznych. W pracach tych zwracano szczególną uwagę na związek między powierzchniowymi własnościami minerałów ilastych, istotnymi w procesach adsorpcji i katalizy, a stopniem naruszenia pierwotnej struktury tych minerałów.

W badaniach stosowano zespół metod analizy fazowej i strukturalnej, a w szczególności metody rentgenowskie, termiczne, spektroskopowe w podczerwieni, magnetyczny rezonans jądrowy, mikroskopię elektronową, a także badania własności sorpcyjnych i katalitycznych. Za przeprowadzenie badań za pomocą mikroskopu elektronowego autorzy składają

* Dobrej ilustracji znaczenia tych zagadnień dla gospodarki narodowej dostarczają dane opublikowane w „Roczniku Statystycznym Handlu Zagranicznego PRL” (GUS, Warszawa 1974). W 1972 r. Polska importowała 15 441 t. ziem odbarwiających o wartości 5094 tys. zł dewiz., 2568 t. katalizatorów o wartości 12 382 tys. zł dewiz., a nadto duże ilości bentonitów uszlachetnionych dla przemysłu odlewniczego i innych.

podziękowanie dr inż. B. Kwiecińskiej. Widma magnetycznego rezonansu jądrowego zarejestrował dr A. Jasiński w Instytucie Fizyki Jądrowej w Krakowie. Testy katalityczne wykonano w Zakładzie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, a badania sorpcyjne w Instytucie Energochemii Węgla i Fizykochemii Sorbentów AGH.

MODYFIKACJA POD WPŁYWEM KWASÓW MINERALNYCH

Przedmiotem badań były niektóre skały montmorylonitowe występujące na obszarze Polski i produkty ich aktywacji kwasowej. Rejestrowano zmiany strukturalne składników ilastych zachodzące w miarę wydłużania się czasu oddziaływania kwasów na te minerały; przy czym uwzględniono wpływ temperatury. Równocześnie analizowano chemicznie skład równowagowych roztworów HCl w poszczególnych etapach procesu aktywacji. Dla próbek reprezentujących różne stadia aktywacji określono własności sorpcyjne i przeprowadzono testy katalityczne, starając się powiązać zmiany strukturalne minerałów ze zmianami ich własności powierzchniowych.

Jako modelowe potraktowano badania wykonane na niemal monomineralnej próbce Ca-montmorylonitu wyseparowanego z bentonitu z Chmielnika. Montmorylonit ten aktywowano przy użyciu 20% roztworu HCl w temperaturze 90 °C, wydłużając stopniowo czas aktywacji do 10 godzin. Stwierdzono, że proces aktywacji przebiega w kilku stadiach (2, 3):

- 1) wymiana jonowa Ca^{2+} na H_3O^+ ;
- 2) naruszenie warstwy oktaedrycznej montmorylonitu związane ze stopniowym usuwaniem jonów Al^{3+} , Mg^{2+} i Fe^{3+} , przy czym struktura montmorylonitu zostaje jeszcze zachowana;

3) całkowity rozkład warstwy oktaedrycznej i przebudowa warstw tetraedrycznych prowadzące do rozkładu struktury montmorylonitu i wytworzenie substancji amorficznej o charakterze żelu krzemionkowego.

Przebieg procesu aktywacji montmorylonitu określono dzięki zastosowaniu zespołu metod wymienionych we wstępie.

Na dyfraktogramach rentgenowskich (3) obserwuje się stopniowe obniżanie się stosunku intensywności refleksów 001:110, przy czym intensywność refleksu 110 pozostaje zasadniczo niezmienną, tak długo jak długo zachowany jest warstwowy typ struktury produktu degradacji. Rozkład struktury warstwowej w końcowych stadiach aktywacji prowadzi do zaniku obu refleksów.

W widmach absorpcyjnych w podczerwieni (1, 3) postępujący proces degradacji montmorylonitu przejawia się w pierwszych stadiach systematycznym zanikiem pasm 850 cm^{-1} (drżania deformacyjne Mg-OH), 920 cm^{-1} (drżania deformacyjne Al-OH) i 525 cm^{-1} (drżania Al-O). Wskazuje to na usuwanie kationów Al^{3+} i Mg^{2+} z warstwy oktaedrycznej. Jednocześnie następuje poszerzenie pasma pochodzącego od drżania tetraedrów (SiO_4) w zakresie $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ w kierunku wyższych liczb falowych oraz wzrost intensywności pasma 800 cm^{-1} związanego z drżaniami Si-O-Si. Obydwa te fakty świadczą o zmianie typu kondensacji anionów krzemotlenowych w kierunku wytworzenia trójwymiarowej więzby o charakterze zbliżonym do amorficznej krzemionki. Równocześnie obserwuje się pojawienie się pasma 1410 cm^{-1} , które autorzy (1) wiążą z drżaniami kombinacyjnymi Si-OH (około 950 cm^{-1}) i Si-O (470 cm^{-1}). Pojawienie się grup OH koordynowanych przez krzem powoduje wzrost kwasowych własności produktów aktywacji.

Zmiany strukturalne zachodzące w procesie aktywacji kwasowej montmorylonitu, zwłaszcza zaś zmiany w sposobie wiązania protonów, zbadano również metodą magnetycznego rezonansu protonowego (1). Jako wskaźnik przeobrażeń strukturalnych obrano wartości drugich momentów linii rezonansowych zarejestrowanych w temperaturze ciekłego azotu (77 K). Tym sposobem wyeliminowano wpływ ruchliwości protonów na szerokość linii, a zarazem na jej drugi moment. Stwierdzono, że wartości drugiego momentu zmierzone dla produktów zaawansowanego procesu aktywacji montmorylonitu są zbliżone do odpowiednich wartości wyliczonych dla żelu krzemionkowego.

W elektronowym obrazie morfologicznym agregatu blaszek montmorylonitu trawionego za pomocą roztworu HCl widoczne są na krawędziach blaszek wtórne formy globularne, niewidoczne na zdjęciach montmorylonitu wyjściowego (2). Są one amorficzne, nie wykazują bowiem zjawiska dyfrakcji elektronów.

W miarę wydłużania czasu reakcji obserwuje się wzrost powierzchni właściwej produktów aktywacji montmorylonitu. Po uzyskaniu wartości maksymalnej dalsza aktywacja prowadzi do obniżenia wielkości powierzchni właściwej (3), co można tłumaczyć postępującym procesem polikondensacji kwasów krzemowych. Odpowiednio spreparowane produkty aktywacji kwasowej montmorylonitu wykazują również aktywność katalityczną.

MODYFIKACJA

POD DZIAŁANIEM ZWIĄZKÓW FLUORU

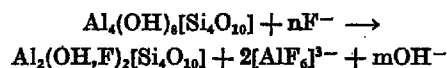
Badania autorów zmierzały do określenia zmian własności fizyko-chemicznych minerałów ilastych z grupy kaolinitu i montmorylonitu zachodzących pod wpływem roztworów fluorków. Analizowano naturę przeobrażeń strukturalnych tych minerałów, określono wpływ stężeń roztworów fluorków i czasu aktywacji oraz badano zmienność własności powierzchniowych minerałów w miarę postępującego procesu fluorowania (4, 5, 9).

Mechanizm oddziaływań roztworów fluorków na badane minerały krzemianowe uzależniony jest od warunków w jakich prowadzona jest reakcja fluorowania.

Przy niskich koncentracjach fluorków przebiegają w głównej mierze procesy substytucji OH/F, przy czym podstawieniu ulegają przede wszystkim powierzchniowe grupy OH⁻ (5). W przypadku kaolinitu występują one na powierzchni krystalitów w oktaedrycznej warstwie glinotlenowodorotlenowej, w montmorylonicie zaś na krawędziach krystalitów bądź w innych miejscach nieciągłości sieci. Częściowemu podstawieniu ulegają też śródpakietowe grupy hydroksylowe koordynowane przez jony Al^{3+} , Mg^{2+} lub Fe^{3+} . Proces substytucji OH/F w kaolinitcie można schematycznie przedstawić (4):



Intensywniejsze fluorowanie, prowadzone np. w warunkach hydrotermalnych, wywołuje przede wszystkim rozwój procesów degradacji i rozkładu struktury badanych krzemianów. Następuje naruszenie ciągłości sieci krystalicznych prowadzące do rozrywania mostków tlenowych Si-O-Si i Si-O-Al. Przebieg procesów degradacyjnych obserwować można na podstawie badań rentgenowskich, spektroskopowych w podczerwieni i elektronograficznych. W początkowych stadiach procesu zdefektowaniu ulegają powierzchniowe strefy agregatów ziarnowych i krystalitów badanych minerałów. Jony F^- podstawiają nie tylko grupy hydroksylowe, ale również jony tlenowe. Dalsze stadia procesu fluorowania polegają w głównej mierze na rozkładzie struktury minerałów. Wiąże się to z usuwaniem kationów z warstw tetraedrycznych (Si^{4+}) i oktaedrycznych (jony Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}) przede wszystkim ze stref uprzednio zdefektowanych. Schemat rozkładu struktury kaolinitu można w przybliżeniu przedstawić następująco (4):



Przechodzenie do roztworu kompleksowych jonów $[\text{AlF}_6]^{3-}$ czy $[\text{SiF}_6]^{2-}$ powoduje tworzenie się faz wtórnych będących fluoroglinianami lub fluorokrzemianami.

Badano zmienność własności powierzchniowych i sorpcyjnych minerałów ilastych w wyniku fluorowania. Rejestrowano różnice w chłonnościach sorpcyjnych par argonu, n-heksanu i alkoholu metylowego w miarę nasilania się zmian strukturalnych wywołanych fluorowaniem. Stwierdzono systematyczny wzrost powierzchni wyznaczonych z sorpcji argonu i n-heksanu przy równoczesnym spadku sorpcji alkoholu metylowego. Zmiany te można wyjaśnić poprzez analizę chemizmu powierzchni fluorowanych próbek.

MODYFIKACJA

PRZY UŻYCIU ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Wykorzystanie montmorylonitu do celów praktycznych wymaga często modyfikacji własności fizyko-chemicznych tego minerału polegającej na zmianie charakteru hydrofilnego, jaki wykazuje powierzchnia montmorylonitu, na hydrofobowy oraz organofilny. Uzyskuje się to przy użyciu związków organicznych (7, 8, 12, 13). Otrzymane połączenia organiczno-mineralne dyspergują się w przeciwieństwie do montmorylonitu naturalnego w wielu cieczach organicznych.

Przeprowadzono badania nad hydrofobizacją montmorylonitu przy użyciu kationów organicznych (7, 8). Szczególną uwagę zwrócono na zależność pomiędzy wielkością kationu a stopniem modyfikacji własności minerału. Do badań użyto montmorylonitu z Miłowic w formie sodowej oraz szeregu kationów organicznych zawierających długołańcuchowe rodniki alifatyczne o 12–34 atomach węgla. Kompleksy organiczno-mineralne otrzymano na drodze adsorpcji jonowymiennej, wprowadzając kationy organiczne w miejsce jonów Na^+ . Dla uzyskanych połączeń przeprowadzono badania rentgenowskie i spektroskopowe w podczerwieni. W celu określenia stopnia hydrofo-

bizacji montmorylonitu zbadano chłonność sorpcyjną próbek względem par alkoholu metylowego, wody i argonu.

Kationy organiczne, ze względu na ich duży ciężar cząsteczkowy, łatwo podstawiają jony wymienne montmorylonitu. Jest to związane z silnym oddziaływaniem vanderwaalsowskim substancji organicznych z siecią krystaliczną minerału, które rośnie ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego związku organicznego. Uzyskane pochodne montmorylonitu zawierają w przestrzeniach międzypakietowych warstwę kationów organicznych. Jak wykazały badania rentgenowskie, w przypadku kationów o 12—18 atomach C w łańcuchu. Nieco słabiej efekt ten jest widoczny w przypadku zastosowania kationów o 34 atomach C — monomolekularna, zaś dla kationów o 34 atomach C — monomolekularna (7).

Kationy organiczne zajmując przestrzenie międzypakietowe montmorylonitu wypierają z nich drobiny wody. Dowodem tego są wyniki badań spektroskopowych w podczerwieni. Po zaadsorbowaniu kationów organicznych na montmorylonicie obserwuje się wyraźne zmniejszenie intensywności pasm absorpcji związanych z drganiami walencyjnymi i deformacyjnymi cząsteczek wody międzypakietowej. Zaznacza się to szczególnie w próbkach otrzymanych przy użyciu kationów zawierających 12—18 atomów C w łańcuchu. Nieco słabiej efekt ten jest widoczny w przypadku zastosowania kationów o 34 atomach C.

Badania własności sorpcyjnych otrzymanych kompleksów organiczno-mineralnych wskazują na wyraźną hydrofobizację montmorylonitu. Powierzchnia wyliczona w oparciu o sorpcję alkoholu metylowego i wody obniża się 2—4-krotnie w porównaniu z próbką wyjściową. Świadczy to o silnym obniżeniu własności hydrofilnych minerału, które w przypadku użytych kationów jest tym większe, im mniejsza jest długość łańcucha węglowodorowego.

PODSUMOWANIE

Przedstawiono wyniki badań nad aktywacją niektórych krajowych surowców ilastych za pomocą najczęściej stosowanych do tego celu metod. Dwie pierwsze z omówionych metod, tj. aktywacja kwasami mineralnymi oraz związkami fluoru, prowadzą do stopniowej degradacji minerałów ilastych i w końcu do zniszczenia ich pierwotnej struktury. Stwierdzono, że degradacji minerałów ilastych towarzyszy do pewnego etapu wzrost powierzchni właściwej powstałych produktów, a zwykle także wzrost stężenia centrów kwasowych. Znajduje to swój wyraz w polepszeniu określonych własności technologicznych związanych z reaktywnością powierzchni minerałów. Aktywacja za pomocą substancji organicznych nie powoduje na ogół naruszenia struktury minerałów ilastych. Modyfikacja własności minerałów polega w tym przypadku na pokryciu ich powierzchni drobinami organicznymi, których charakter decyduje o specyficznych własnościach uzyskanego produktu.

SUMMARY

The paper presents the results of studies on the modification of properties of clay raw materials under the effect of mineral acids, and fluor and organic compounds. The studied were carried out with the use of phase and structural analysis techniques including X-ray, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, electron microscopy and other methods. Sorption and catalytic properties of the products of activation were determined. It was found on that the activation processes lead to amelioration of the surfacial properties of clay minerals, which is of remarkable importance for some technological processes.

Badania nad modyfikacją powierzchniowych własności minerałów ilastych stanowią ważną dziedzinę mineralogii stosowanej, łączącej podstawowe problemy z zakresem budowy wewnętrznej i własności fizycznych minerałów z różnymi gałęziami nauk technologicznych.

LITERATURA

1. Fijał J., Jasiński A., Zabiński W. — Investigation of acid activation products of montmorillonite by use of infrared and NMR spectroscopic methods. *Miner. polon.* (w druku).
2. Fijał J., Kłapyta Z., Kwiecińska B., Ziętkiewicz J., Zyla M. — On the mechanism of acid activation of montmorillonite. II. Changes in the morphology and porosity in the light of electron microscopic and adsorption investigations. *Ibidem* (w druku).
3. Fijał J., Kłapyta Z., Ziętkiewicz J., Zyla M. — On the mechanism of the montmorillonite acid activation. I. Degradation of Ca-montmorillonite structure. *Ibidem* (w druku).
4. Fijał J., Tokarz M. — Studies on the fluoroderivatives of silicate minerals with layered structure. I. Some aspects of the reaction of kaolinite with fluoride solutions. *Ibidem* (w druku).
5. Fijał J., Ziętkiewicz J. — Experimental study on the substitution of OH groups by F ions in minerals. *Bull. Acad. Pol. Sci. Geol. Geogr.* 18, 1, 1969.
6. Grim R. — *Applied clay mineralogy*. London, 1962.
7. Kłapyta Z. — Studia nad kompleksami sorpcyjnymi montmorillonitu. *Prace miner.* 1974, 36.
8. Kłapyta Z. — Organiczne pochodne montmorillonitu. *Spr. z Pos. Kom. Nauk. PAN Oddz. w Krakowie XVIII/2*, 543—546. Kraków, 1975.
9. Romo L. A., Roy R. — Studies of the substitution of OH by F in various hydroxylic minerals. *Amer. Min.* 1957, 42, 165.
10. Stoch L. — *Minerały ilaste*. Wyd. Geol., Warszawa, 1974.
11. Stoch L. — Perspektywy modyfikacji własności surowców mineralnych. *Symposium „Dzisiaj i jutro wykorzystania nauki do zmniejszenia materiałochłonności wyrobów z tworzyw pochodzenia mineralnego lub nieorganicznego”*. Sopot, 1975.
12. Theng B., Greenland D. J., Quirk J. P. — Adsorption of alkylammonium cations by montmorillonite. *Clay Miner.*, 1967, 7.
13. Van Olphen H. — *Modification of the clay surface by pyridine-type compounds*. W: *Hydrophobic surfaces*. Ed. by F. M. Fowkes. New York, 1969.

РЕЗЮМЕ

В статье изложены данные проведенных авторами наблюдений над изменениями свойств глинистых пород при воздействии минеральных кислот, соединений фтора и органических соединений. Применялись фазовый и структурный методы анализа, в том числе рентгеновские, ИК-спектроскопические, магнитного ядерного резонанса и электронная микроскопия. Определялись также сорбционные и каталитические свойства полученных продуктов активации. Констатируется, что примененные процессы активации улучшают поверхностные свойства глинистых минералов, что играет важную роль в некоторых технологических процессах.