УДК: 541.183: 67

МАШАРИПОВ КАМОЛБЕК КУПАЛОВИЧ
соискатель Университета Мамун,
E-mail: kamolbek253@mamunedu.uz;
КЕНЖАЕВ АЗАМАТ БАХТИЯРОВИЧ
Заведующий кафедрой медицинской и биологической химии Университета Профи, Ташкент
E-mail: azamatkenjayev19@gmail.com;
МАМАДОЛИЕВ ИКРОМЖОН ИЛХОМИДИНОВИЧ,
доцент, Ташкентский международный университет Кимё филиал Самарканд,
E-mail: I.Mamadoliyev@kiut.uz;
ЭШМЕТОВ РАСУЛ ЖУМЯЗОВИЧ,
профессор Университета Мамун,
E-mail: eshmetovrasulbek@gmail.com;
АБДИКАМАЛОВА АЗИЗА БАХТИЯРОВНА,
д.х.н., профессор, главный научный сотрудник ИОНХ АН РУз,
E-mail: aziza.abdik@gmail.com;
КУЛДАШЕВА ШАХНОЗА АБДУЛАЗИЗОВНА
д.х.н., профессор, проректор по научной работе и инновациям Термезского педагогического института,
E-mail: kuldashevashaxnoza@gmail.com

КАТИОНООБМЕННЫЙ КОМПЛЕКС ОБОГАЩЕННОГО БЕНТОНИТА И СИНТЕТИЧЕСКОГО ЛАПОНИТА

АННОТАЦИЯ. В работе выполнено сопоставление катионообменного комплекса обогащённого Крантауского бентонита и синтетического лапонита как исходных матриц для последующей модификации и интеркалирования. Определены содержания обменных катионов Na+, K+, Ca2+ и Mg2+, рассчитана суммарная катионообменная ёмкость (Σкатион), а также измерен pH водной и солевой вытяжек. Показано, что обогащённый бентонит характеризуется более высокой Σкатион (106,2 мгэкв/100 г) по сравнению с лапонитом (61,5 мгэкв/100 г) при доминировании Na+ в обоих образцах. Для бентонита отмечено повышенное содержание сопутствующих катионов (K+, Ca2+ и Mg2+) и более щелочная реакция вытяжек, тогда как лапонит имеет преимущественно натриевую форму и меньший вклад двухвалентных катионов. Обсуждены причины выявленных различий и их значение для выбора дозировок модификаторов, степени насыщения КОЕ и воспроизводимости процессов интеркалирования при получении функциональных сорбентов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: *катионообменный комплекс, катионообменная ёмкость, обогащённый бентонит, Крантауский бентонит, лапонит, монтмориллонит, обменные катионы, pH водной и солевой вытяжек, интеркалирование, модификация, сорбенты.*

ВВЕДЕНИЕ. Катионообменный комплекс смектитовых глин является ключевым фактором, определяющим их реакционную способность, набухание, дисперсность и эффективность последующей модификации. Для монтмориллонитсодержащих бентонитов и синтетического лапонита именно состав и ёмкость обменных катионов задают условия ионного обмена, степень интеркалирования органических и неорганических модификаторов, а также воспроизводимость получаемых органо- и пилларированных форм

Обогащённые бентониты представляют практический интерес, поскольку повышение долимонтмориллонитаиуменьшениеинертных примесей приводит к росту катионообменной ёмкости и расширяет диапазон возможной функционализации материала [6-9]. В то же время лапонит, как синтетический аналог смектитов с более регулярной наноразмерной структурой, удобен для моделирования процессов модификации и сопоставления эффектов интеркалирования при строго контролируемом составе матрицы. Сравнение катионообменного комплекса природного (обогащённого) и синтетического слоистого силикатов позволяет выявить как общие закономерности, связанные с природой 2:1 решётки, так и принципиальные различия, обусловленные происхождением, структурным зарядом и исходной катионной формой [10-15].

Цель настоящей работы сопоставить состав катионообменного комплекса обогащённого бентонита и синтетического лапонита по содержанию основных обменных катионов (Na+, K+, Ca2+, Mg2+), оценить суммарную катионообменную ёмкость и реакцию водной и солевой вытяжек, а также обсудить влияние выявленных особенностей на выбор условий модификации и интеркалирования при создании адсорбционных материалов.

Экспериментальная часть. В качестве исходного сырья использовались природный монтмориллонит Крантауского месторождения (КБ) и синтетический лапонит производства Shandong Honrel Co. (Китай). Глины Крантауского месторождения отличаются более высоким содержанием щелочных бентонитов и значительным катионообменным потенциалом по сравнению с другими месторождениями Каракалпакстана, что делает их перспективными для модификации.

Общая катионообменная ёмкость (КОЕ) характеризует максимальное количество положительно заряженных ионов (катионов), которое глинистый материал способен обратимо адсорбировать на своих обменных центрах. Метод основан на насыщении образца глины ионами аммония (NH4+) из избытка раствора соли аммония с последующим вытеснением и количественным определением адсорбированного аммония. В результате обменной реакции ионы аммония занимают все доступные катионообменные позиции в структуре бентонита или лапонита, замещая первоначально находившиеся там обменные катионы. Затем связанный на поверхности глины аммоний десорбируется (вытесняется) и определяется количественно – по его содержанию рассчитывают КОЕ. Этот подход позволяет получить величину общей (потенциальной) катионообменной ёмкости, выражаемую в миллиэквивалентах на 100 г образца (мэкв/100 г).

Образец бентонита или лапонита предварительно высушивали до воздушно-сухого состояния и измельчали до фракции менее 1-2 мм. Навеску 5-10 г (при низкой ёмкости: до 20 г) помещали в колбу на 500 мл, заливали 100–250 мл 1 М раствора ацетата аммония (или при необходимости 1 М NH4Cl с буферированием) и перемешивали на шейкере или встряхивали в течение 16-24 ч при комнатной температуре для полного замещения обменных катионов на NH4+. По окончании насыщения суспензию фильтровали под вакуумом через воронку Бюхнера, а при необходимости повторно обрабатывали свежим раствором ацетата аммония до исчезновения исходных катионов в фильтрате (контроль по реакции с оксалатом кальция).

Влажный осадок промывали 2–3 раза по 150–200 мл 95 % этанола (или изопропанола) до отрицательной реакции промывных вод на Cl^- (0,1 н. $AgNO_3$), что удаляет свободные ионы без вымывания связанного NH_4^+. Затем адсорбированный аммоний десорбировали щелочной дистилляцией: осадок суспендировали в 20–30 мл воды, добавляли 20–25 мл 1 н. NaOH и отгоняли NH_3 паром в приёмный раствор 50 мл 2 % борной кислоты с индикатором (бромкрезоловый зелёный/метиловый красный). Альтернативно аммоний можно предварительно элюировать 10 % NaCl (pH < 2), а дистилляцию проводить аналогично.

Полученный дистиллят титровали 0,1 н.

H2SO4 (или HCl) до перехода окраски индикатора из зелёно-синей в розовую (pH ≈ 5), фиксировали объём кислоты и учитывали холостой опыт. По объёму израсходованной кислоты рассчитывали миллиэквиваленты NH_4^+ и выражали КОЕ в мэкв/100 г пробы.

Все опыты проводили не менее чем в дублетах; разброс результатов не превышал 5 %. В работе использовали дистиллированную воду, вакуумную воронку Бюхнера (55 мм), магнитную или механическую мешалку, аналитические весы, аппарат Кьельдаля для дистилляции аммиака и бюретку для титрования.

$$\text{ммоль}_{NH4^+} = (V_{H_2SO_4,\text{проба}} - V_{H_2SO_4,\text{холост}}) \times C_{H_2SO_4},$$

где $C_{H_2SO_4}$ нормальность (моль экв/л) кислоты, V – объём в литрах. Пересчитайте найденное количество на 100 г образца:

$$\text{КОЕ (мэкв/100 г)} = \frac{\text{ммоль}_{NH4^+} \times 100}{m_{\text{пробы}}\ (\text{г})},$$

где mпробы – масса навески. Полученное значение и будет общей катионообменной ёмкостью бентонита или лапонита. В научных публикациях эту величину также выражают в смолях(+)/кг (1 смоль(+)/кг = 1 мэкв/100 г).

Результаты и их обсуждение. Полученные результаты в ходе исследования КОЕ слоистых систем приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Образец	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\Sigma_{\text{катион}}$	pH водной вытяжки	pH солевой вытяжки
КБ	88,2	8,32	5,6	4,08	106,2	8,32	7,21
Л	57,9	2,6	0,3	0,7	61,5	7,56	6,96

Катионообменный комплекс обогащенного КБ и Л, мгэкв/100 г

По данным табл. 1 катионообменный комплекс обогащённого КБ и Л различается как по суммарной ёмкости, так и по распределению обменных катионов. Для КБ сумма обменных катионов составляет 106,2 мгэкв/100 г, тогда как для Л она заметно ниже, 61,5 мгэкв/100 г. В обоих образцах доминирует Na+, однако его вклад в КБ выше (88,2 мгэкв/100 г) по сравнению с Л (57,9 мгэкв/100 г). Доли K+, Ca2+ и Mg2+ в Л минимальны (2,6; 0,3; 0,7 мгэкв/100 г), тогда как в КБ присутствуют ощутимые количества K+, Ca2+ и Mg2+ (8,32; 5,6; 4,08 мгэкв/100 г). Реакция среды также отличается: pH водной вытяжки у КБ выше (8,32), чем у Л (7,56); в солевой вытяжке pH снижается для обоих образцов, но КБ остаётся более щелочным (7,21 против 6,96).

Причина более высокой Σкатион у обогащённого КБ связана прежде всего с природой матрицы и эффектом обогащения. Крантауский бентонит после обогащения содержит более высокий процент монтмориллонита и меньше "разбавляющих" фаз (кварца, карбонатов, полевых шпатов и др.). При пересчёте на 100 г образца это автоматически повышает удельную катионообменную ёмкость, потому что именно монтмориллонит несёт основной постоянный отрицательный заряд слоёв, возникающий из-за изоморфных замещений в тетра- и октаэдрических позициях. Дополнительно обогащение часто сопровождается

переводом глины в натриевую форму (содовая активация или обработка Na-содержащими растворами), что увеличивает долю обменного Na^+ и повышает доступность обменных центров за счёт лучшего набухания и диспергируемости. Именно этим хорошо объясняется очень высокая доля Na^+ в КБ (88,2 мгэкв/100 г) при наличии "остаточных" Ca2+ и Mg2+, которые не всегда полностью вытесняются в реальных технологических режимах, а также K^+, часть которого может быть как обменной, так и обусловленной примесью иллита или полевых шпатов.

Более низкая Σкатион у лапонита является ожидаемой особенностью синтетического аналога. Лапонит относится к синтетическим смектитам гекторитового типа и обычно имеет меньшую плотность постоянного заряда слоёв по сравнению со многими природными монтмориллонитами, поэтому и его катионообменная ёмкость ниже и находится в диапазоне порядка 50–70 мгэкв/100 г, что согласуется с полученным значением 61,5 мгэкв/100 г. Кроме того, лапонит изначально синтезируется как натриевая форма, поэтому в его обменном комплексе закономерно преобладает Na^+, а доли Ca2+ и Mg2+ крайне малы. Mg в структуре лапонита в основном входит в октаэдрический слой как структурный катион и не относится к обменным ионам, поэтому высоких значений "обменного Mg^{2+}" для таких материалов обычно не наблюдают. Низкое содержание Ca^{2+} также указывает на отсутствие карбонатных примесей и на то, что матрица более "чистая" и однородная по происхождению, но именно меньшая величина постоянного заряда задаёт меньшую суммарную ёмкость.

Различия pH логично согласуются с составом обменного комплекса. Щелочная водная вытяжка КБ (pH 8,32) указывает на повышенную долю Na^+-формы и возможное присутствие следов карбонатных или бикарбонатных компонентов после обогащения и активации; гидролиз натриевых солей и высокий вклад натриевой формы обычно сдвигают pH в щелочную область. У лапонита pH водной вытяжки ниже (7,56), что отражает меньшую "щелочную добавку" и более слабую буферность по основанию. Понижение pH в солевой вытяжке для обоих образцов объясняется ростом ионной силы: соли экранируют заряд поверхности и изменяют распределение H+/OH- в диффузном слое, поэтому измеряемый pH обычно смещается к нейтральным значениям. При этом КБ остаётся более щелочным, что согласуется с более высоким содержанием обменного Na+ и возможным вкладом остаточных щёлочных компонентов.

Практическое значение выявленных различий для модификации и интеркалирования прямое. Более высокая Σкатион у КБ означает большую потенциальную загрузку катионных модификаторов (четвертичные аммониевые соли, полигидроксокатионы металлов) и более широкий диапазон степеней насыщения КОЕ. Для лапонита при меньшей Σкатион требуемые дозировки модификатора будут ниже при той же степени насыщения, а "чисто натриевый" характер обменного комплекса может облегчать воспроизводимость ионного обмена, но ограничивает суммарную ёмкость. Наличие в КБ заметных Ca2+ и Mg2+ важно учитывать при проектировании интеркалирования: двухвалентные катионы могут замедлять обмен, влиять на набухание и приводить к более жёстким межслоевым ассоциациям, поэтому для сопоставимых серий модификации часто целесообразно предварительно стандартизировать катионную форму (например, перевод в Na-форму) и контролировать остаточные Ca2+/Mg2+ в фильтратах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Сопоставление катионообменного комплекса обогащённого бентонита и синтетического лапонита показало выраженные различия как по суммарной катионообменной ёмкости, так и по распре-делению обменных катионов. Обогащённый бентонит характеризуется более высокой Σкатион (106,2 мгэкв/100 г) по сравнению с лапонитом (61,5 мгэкв/100 г) и более щелочной реакцией водной и солевой вытяжек, при доминировании Na+ и наличии заметных долей K+, Ca2+ и Mg2+. Для лапонита типично преобладание Na+ при минимальном содержании двухвалентных катионов и более близкие к нейтральным значения pH. Полученные данные указывают, что обогащённый бентонит обладает более высоким потенциалом загрузки катионных модификаторов и более широким диапазоном степеней насыщения КОЕ, тогда как лапонит обеспечивает более однородную натриевую матрицу, удобную для воспроизводимого ионного обмена и модельных исследований интеркалирования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Bergaya F., Lagaly G. Handbook of Clay Science. - Elsevier, 2023. - 980 p.
2. Uddin M.N., Hossain M.T. Advances in nanoclay materials: synthesis and applications // Materials Today Communications. - 2022. - Vol. 32. - P. 1488-1511.
3. Zhang Y., Xu L. Structural classification and applications of clay minerals // Applied Clay Science. - 2021. - Vol. 210. - P. 103-108.
4. Wang L., Gao M. Clay-based nanostructured materials for environmental applications // Environmental Research. - 2023. - Vol. 216. - P. 315-318.
5. Liu H., Jiang T. Recent developments in synthetic layered silicates // Journal of Materials Chemistry A. - 2020. - Vol. 8, №2. - P. 623-627.
6. Mukherjee S., Das R. Influence of isomorphic substitution on clay mineral properties // Colloids and Surfaces A. - 2022. - Vol. 643. - P. 121-124.
7. Ma J., Zhou X. Surface charge characteristics of modified montmorillonites // Applied Surface Science. - 2021. - Vol. 548. - P. 172-176.
8. Zhao Q., Liu X. Enhanced catalytic and adsorption properties of modified smectites // Chemical Engineering Journal. - 2023. - Vol. 453. - P. 48-52.
9. Singh R., Patel V. Organo-clay composites for wastewater treatment: recent advancements // Environmental Technology & Innovation. - 2020. - Vol. 20. - P. 210-215.
10. Ahmad Z., Wang D. Montmorillonite-supported nanocomposites for adsorption and catalytic applications // Journal of Cleaner Production. - 2024. - Vol. 412. - P. 445-451.
11. Fernandes M., De Oliveira L. Structure and properties of montmorillonite: recent insights // Clay Minerals. - 2022. - Vol. 57, №2. - P. 73-77.
12. Xu L., Yang G. Montmorillonite-based nanocomposites: synthesis and characterization // Chemical Engineering Science. - 2023. - Vol. 277. - P. 112-116.
13. Zhang H., Li R. Montmorillonite interlayer modification and environmental applications // Environmental Science: Nano. - 2020. - Vol. 7, №2. - P. 342-347.
14. Tanaka Y., Nishimoto S. Cation exchange properties of montmorillonite clays // Applied Clay Science. - 2021. - Vol. 214. - P. 211-215.
15. Zhou L., Li Y. Swelling behavior of montmorillonite modified by organic cations // Colloids and Surfaces A. - 2020. - Vol. 605. - P. 238-242.