

สมบัติทาง เคมีของแร่ดินบางชนิด



นาย สักดา ไตรศักดิ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชา เคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2530

ISBN 974-567-389-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

012533

i 10292688

Chemical Properties of Some Clay Minerals

Mr. Sakda Trisak

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1987

ISBN 974-567-389-7

Thesis Title Chemical Properties of Some Clay Minerals
By Mr. Sakda Trisak
Department Chemistry
Thesis Advisor Associate Professor Nopadol Chaikum, Ph.D.
 Assistant Professor Korbratna Kriausakul, Ph.D.



Accepted by the Graduate School Chulalongkorn University in
Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

Thavorn Vajrabhaya
.....Dean of Graduate School
(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

Padet S.
.....Chairman
(Professor Padet Sidisunthorn, Ph.D.)

Nopadol Chaikum
.....Member
(Associate Professor Nopadol Chaikum, Ph.D.)

Korbratna Kriausakul
.....Member
(Assistant Professor Korbratna Kriausakul, Ph.D.)

Maen Amorasit
.....Member
(Associate Professor Maen Amorasit)

Prapin Wilairat
.....Member
(Assistant Professor Prapin Wilairat, Ph.D.)

หัวข้อวิทยานิพนธ์	สมบัติทาง เคมีของแร่ดินบางชนิด
ชื่อนิสิต	นาย ศักดา ไตรศักดิ์
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร.นภคล ไชยคำ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กอบรัตน์ เกรียวสกุล
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2529



บทคัดย่อ

การศึกษาความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกในแร่ดินทั้งสามชนิดคือ เบนโทไนต์ ดินขาว และดินสอพอง ทั้งโดยวิธีที่ศึกษากับไอออนบวกเพียงชนิดเดียว และโดยวิธีนำเอาไอออนบวกสองชนิดมารวมกัน พบว่า เบนโทไนต์จะมีความจุสูงกว่าดินขาวและดินสอพอง ตามลำดับ สำหรับการศึกษาความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกชนิด เดียวนั้น พบว่า ลำดับของความจุของการแลกเปลี่ยนไอออนบวกในแร่ดินแต่ละชนิดมีความแตกต่างกัน

การศึกษานินเตอร์คาเลชันในแร่ดินโดยอาศัยเทคนิคของเอ็กซ์เรย์ ดิฟแฟรกชัน และอินฟราเรด สเปกโตรสโคปี ได้ทำการศึกษาทั้งในสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ สารอินทรีย์ที่ใช้ศึกษา ได้แก่ DMSO, DMF และพาราควอท สารอนินทรีย์ที่ใช้ศึกษาได้แก่ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KCl , NaCl , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4NO_3 , CH_3COOK จากการศึกษาโดยใช้เทคนิคของเอ็กซ์เรย์ ดิฟแฟรกชัน พบว่าดินขาว เท่านั้นที่สามารถ เกิดอินเตอร์คาเลชันได้กับสารอินทรีย์โดยมีลำดับของการขยายตัวของดินขาว ดังนี้ $\text{DMSO} > \text{DMF} > \text{พาราควอท}$ การศึกษากับสารอนินทรีย์พบว่าเกิดขึ้นได้เฉพาะในดินขาว และเกิดได้เฉพาะกับ CH_3COOK เท่านั้น สำหรับการศึกษาอินเตอร์คาเลชันโดยใช้เทคนิคของอินฟราเรด สเปกโตรสโคปี ได้ทำการศึกษาเฉพาะในดินขาว และพบว่าเฉพาะ DMSO เท่านั้นที่มีหลักฐานในสเปกตรัมซึ่งแสดงว่าสามารถเกิดอินเตอร์คาเลชันได้

การศึกษาพันธะไฮโดรเจนในดินขาวได้ทำการศึกษาถึงความยาวของพันธะและพลังงานพันธะ โดยอาศัยข้อมูลจากอินฟราเรด สเปกโตรสโคปี พบว่าความยาวพันธะที่คำนวณได้มีค่าน้อยกว่าค่าที่มีผู้ได้คำนวณไว้แล้วเล็กน้อย อย่างไรก็ตามค่าพลังงานนี้ก็ยังคงอยู่ในช่วงของพันธะไฮโดรเจนที่นักวิทยาศาสตร์อื่นได้สรุปไว้ คืออยู่ในช่วง 4.18-41.84 kJ/mol

Thesis Title Chemical Properties of Some Clay Minerals

Name Mr. Sakda Trisak

Thesis Advisor Associate Professor Nopadol Chailkum, Ph.D.
Assistant Professor Korbratna Kriausakul, Ph.D.

Department Chemistry

Academic Year 1986



ABSTRACT

Clay mineral used in this investigation were bentonite, kaolinite and marl. The cation exchange capacity (CEC) in both single exchangeable cation method and mixed exchangeable cation method apparently decreased in the order:

Bentonite > Kaolinite > Marl

In single exchangeable cation method the orders of CEC in these materials were all different.

The investigation of intercalation was done by using x-ray diffraction and spectrophotometric techniques. The inorganic compounds used in this investigation were $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KCl , NaCl , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4NO_3 , CH_3COOK and the organic compounds used were dimethylsulfoxide (DMSO), dimethylformamide (DMF) and paraquat. From x-ray diffraction techniques it was found that only kaolinite was capable of forming intercalation complexes with the organic reagents. X-ray diffraction patterns showed that the interlayer spacing of the complexes decreased in the order

DMSO > DMF > paraquat

Among the inorganic compounds, only CH_3COOK could intercalated into

kaolinite interlayers and cause the expansion. For bentonite and marl none of the salts was capable of forming an intercalation complex. In the i.r. study only the kaolinite DMSO system exhibited evidence of intercalation phenomena.

Bond lengths and bond energies of interlayer hydrogen bonds in kaolinite were calculated using the Lennard-Jones potential function and semiempirical potential function respectively. Results of computation of bond length and bond energy were within limits of hydrogen bond energies as given by various authors. It can be concluded that the cohesion between the kaolinite layers may be considered as hydrogen bonding which can be described in terms of a linear model.



Acknowledgements

I wish to express my deep gratitude to my advisor, Dr. Nopadol Chaikum, for his guidance, interest, encouragement, and careful and insightful reading of the manuscript. I owe thanks to my coadvisor, Dr. Kobratna Kriausakul for her time, comments and suggestions for improving the thesis.

I am grateful to Dr. Prapin Wilairat, of the Department of Chemistry, Mahidol University, for his assistance and permission to use the atomic absorption spectrophotometer. The use of X-ray equipment was made possible by the generosity of the Department of Geology Faculty of Science Chulalongkorn University. I wish to thank specifically Mr. Panya, for his continuous help on running a large number of X-ray samples.

I wish to thank my lovely brother, Mr. Naramit Saeung and also to all of my fellow graduate students for their help and encouragement.

Finally, I would like to thank the staff members of the Department of Chemistry, Mahidol University, for providing laboratory facilities. I also thank to Mr. Wirach Ratanasate the representative of Nakornrajsima province for the financial support on this thesis.



CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (in Thai)	IV
ABSTRACT	VI
ACKNOWLEDGEMENTS	VIII
LIST OF TABLES	XII
LIST OF FIGURES	XIII
CHAPTER	
I. Introduction	1
1.1 General Introduction	1
1.2 Clay Minerals	2
1.2.1 Classification of Clay Minerals	2
1.2.2 Structure of the Clay Minerals	4
1.2.2.1 Kaolinite Minerals	4
1.2.2.2 Bentonite	10
1.2.2.3 Smectite	10
1.2.2.4 Marl	12
1.2.2.5 Illite Minerals	13
1.3 Cation-Exchange Capacity (CEC)	13
1.4 Intercalation Complexes	15
1.5 Hydrogen Bonding	17
1.5.1 Criteria for Hydrogen Bonding	17
1.5.2 Hydrogen Bonding in Kaolinite	18
1.5.3 Bond Length Calculation	19
1.5.4 Semiempirical Potential Function for Hydrogen Bonding	20

CHAPTER	PAGE
II. EXPERIMENTAL	27
2.1 Materials	27
2.2 Preparation of Intercalation Complexes	29
2.3 X-ray Diffraction Measurements	29
2.4 IR Measurements	29
2.5 CEC Determination	30
2.5.1 Single Exchangeable Cations	30
2.5.2 Mixed Exchangeable Cations	30
III. RESULTS AND DISCUSSION	32
3.1 CEC	32
3.1.1 Single Exchangeable Cations	32
3.1.2 Mixed Exchangeable Cations	38
3.2 Intercalation Complexes	42
3.2.1 X-ray Diffraction Study	42
3.2.1.1 Intercalation of Organic Reagents into Kaolinite, Bentonite and Marl	42
3.2.1.2 Intercalation of Inorganic Salts into Kaolinite, Bentonite and Marl	47
3.2.2 IR Study	50
3.2.2.1 "Bang Rin" Kaolinite	50
3.2.2.2 Intercalation of Organic Reagents into Kaolinite	53
3.3 Hydrogen Bonding	61
3.3.1 Bond Length Calculation	61
3.3.2 Bond Energy Calculation	63

CHAPTER	PAGE
IV. CONCLUSION	69
APPENDIX	71
REFERENCES	85
VITA	92

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
1.1 Classification of principal clay minerals	3
1.2 Lattice parametes of kaolinite	9
3.1 The CEC's of bentonite, kaolinite and marl	33
3.2 Ionic Radii of Some Cations	34
3.3 pH of some inorganic salt solutions	36
3.4 Comparison between mixed CEC and single CEC of Kaolinite	39
3.5 Comparison between mixed CEC and single CEC of Bentonite	40
3.6 Comparison between mixed CEC and single CEC of Marl .	41
3.7 Complex formation of Bang Rin Kaolin with organic Reagents	43
3.8 Comparison of the hydrogen bond lengths and interlayer distances O-O in kaolinite	65
3.9 Parameters and constants for hydrogen bond system of the type O-H-O	66
3.10 Values of the entire energy V of the hydrogen bond, values of van der Waals repulsion V_3 , and electrostatic attraction V_4	67
3.11 Comparison of the energies (in kJ/mol) of hydrogen bonds in kaolinite calculated from the i. r. data with those given by various authors	68

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Diagrammatic sketch showing a) the sheet structure of silica tetrahedra arranged in hexagonal network b) the sheet structure of silica tetrahedra in many hexagonal networks	5
1.2 Diagrammatic sketch showing a) the sheet structure of the octahedral units b) the sheet structure of the octahedral units which leaves triangular openings	6
1.3 Diagrammatic sketch of the structure of the kaolinite layer	8
1.4 Diagrammatic sketch of the structure of smectite	11
1.5 Diagrammatic sketch of the structure of illite	14
1.6 O-H distance as a function of O---O distance for hydrogen bonds	26
2.1 X-ray diffraction patterns of bentonite, kaolinite, marl	28
3.1 X-ray diffraction patterns of 1 hour treatment of (a) Untreated kaolinite (b) Paraquat-kaolinite complex	44
3.2 X-ray diffraction pattern of 1 hour treatment of (a) DMSO-kaolinite complex (b) DMF-kaolinite complex	45
3.3 X-ray diffraction pattern (1-hour exposure) of CH ₃ COOK-kaolinite complex	48

FIGURE	PAGE
3.4 A cross section fo the 14 Å complex, showing a probable position of K^+ , $C_2H_3O_2^-$, H_2O	49
3.5 OH stretching bands of "Bang Rin" kaolinite	51
3.6 Projection of the structure of kaolinite on the (100) plane	52
3.7 OH stretching bands of DMSO-kaolinite complex	54
3.8 OH stretching bands of DMF-kaolinite complex	55
3.9 OH stretching bands of paraquat-kaolinite complex ...	57
3.10 Infrared spectrum of paraquat from 2900-4000 cm^{-1} ...	59
3.11 Infrared spectra of paraquat	60
3.12 The projection of the two atomic planes in the octahedral and similarity in the tetrahedral sheets of the adjacent layer onto (001)	62