

УДК 552.52

DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2022.2/26>**Фролова Л.А.**

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

**Шунькін І.С.**

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

**Закіпна О.П.**

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

**Сухий М.К.**

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

## ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БЕНТОНІТУ

Глинисті мінерали та їх похідні – це велика родина мінералів, з унікальними за мікроструктурою та фізико-хімічними характеристиками для промислового застосування. Глини та глинисті мінерали такі, як монтморилоніт, вермикуліт, іліт, каолініт і бентоніт, широко використовуються в переробній і нафтовій промисловості, інженерно-будівельних роботах, природоохоронних технологіях, технологіях кераміки та вогнетривких матеріалів, фармацевтиці, переробці харчових продуктів. Глини використовуються в багатьох хімічних процесах через їх реакційну та каталітичну активність. Зазвичай глинистими мінералами є гідратовані силікати алюмінію, магнію та алюмінію, іноді як катіони-замінники присутні лужні та лужноземельні елементи. Враховуючи вищезазначене важливо оцінити склад і фізико-хімічні властивості бентоніту з Черкаського родовища (Україна).

Характеристику бентоніту проводили за допомогою інфрачервоної Фур'є спектроскопії, методів скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, рентгенофазового аналізу та УФ спектроскопії.

Проведені дослідження дозволили охарактеризувати бентонітову глину з урахуванням їх мінералогічного складу, оцінити основні показники мікроструктури, розташування та тип взаємодії між структурними частинками. На електронно-мікроскопічних знімках за морфологічними особливостями бентоніт був охарактеризований як агрегати, що складаються з частинок з середнім розміром 5-10 мкм, що мають лускату структуру.

Рентгенофазовий аналіз показав, що бентоніт вміщує монтморилоніт та кварцит. Рентгенофазовий аналіз дав змогу орієнтовно визначити кількісний вміст і запропонувати формулу  $\text{CaMg}_2\text{AlSi}_4(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ . На основі дослідження якісного складу були прогнозовані властивості глинистої породи.

Результати свідчать про те, що бентоніт є ефективним наповнювачів полімерних композитів, адсорбентом для видалення  $\text{Cr}(\text{III})$ , перевагою якого є низька вартість матеріалу.

**Ключові слова:** бентоніт, глини, мікрофотографії, ІЧ спектри.

**Постановка проблеми.** В останні роки використання глин у якості адсорбентів, каталізаторів, складових керамічних матеріалів, наповнювачів композитів основі приділено значну увагу в наукових колах і промисловості через значне поліпшення властивостей цих матеріалів у порівнянні з властивостями індивідуальних речовин [1, 2].

**Постановка завдання.** Природні шаруваті силікати, такі як монтморилоніт, який є основним компонентом мінеральних бентонітових глин, мають надзвичайно широке коло використання [3, 4]. Бентонітові породи складаються в основному з одного або кількох мінералів з групи смектитових глинистих мінералів (монт-

морилоніт, бейделіт, нонтроніт, сапоніт, сауконіт, волконскоїт і гекторит), утворених в результаті хімічної зміни скловидного матеріалу магматичного походження.

Властивості бентонітових глин залежать від структури та хімічного складу, обмінних іонів тип і розміру частинок смектиту. Ці властивості включають велику питому поверхню, високу ємність катіонного обміну та інші фізико-хімічні властивості, такі як набухання, пластичність, когезія, стисливість, міцність, розмір частинок, адсорбційні властивості, структура пор, кислотність поверхні та каталітична активність [5, 6].

Бентоніт являє собою алюмосилікат, який у природному вигляді має обмінні катіони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$ . Більшість покладів бентоніту в Україні інтенсивно вивчаються. Ці дослідження привели до їх використання в широкому спектрі технологічних процесів [7-10].

Перспективним є використання глин завдяки їх зручності в експлуатації і високій адсорбційній здатності, термічній стійкості і каталітичній активності. Найбільш високими технологічними властивостями володіють натрієві бентоніти вулканогенно-осадового та гідротермального походження.

Враховуючи все вищезазначене, можна вважати, що дуже цікаво оцінити фізико-хімічні властивості бентоніту з Черкаського родовища (Україна).

Мета роботи – вивчення фізико-хімічних властивостей бентоніту з Черкаського родовища.

#### Виклад основного матеріалу дослідження

Морфологія бентоніту була охарактеризована за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM6390 LV (JEOL, Japan).

Елементний склад визначено за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. ІЧ-спектри були отримані, використовуючи ІЧ-спектрофотометр Spectrum One (Perkin Elmer) в таблетках КВг. Фазовий склад висушених порошків визначався методом рентгенофазового аналізу (ДРОН-2.0, Со-К $\alpha$ -випромінювання).

Для оцінювання адсорбційної активності використовували модельні розчини сульфату хрому. Ідентифікацію та визначення концентрації хрому, проводили спектрофотометричним аналізом за допомогою спектрофотометра UV 5800 PC.

Ступінь очищення від хрому.

$$\%X = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} 100\% \quad (1)$$

де  $C_0$  - початкова концентрація хрому в розчині,  $C_t$  - концентрація в момент часу  $t$ .

Відомо, що хімічний склад глинистих мінералів непостійний і значною мірою залежить від умов формування породи, геологічного віку, вмісту зв'язаної води тощо. Метод електронної мікроскопії дозволяє встановити мінеральний склад, розміри, форму частинок глинистих порід, тому на першому етапі визначали гранулометричний склад глинистих порід бентоніту Черкаського родовища.

Зображення растрової мікроскопії свідчать, що бентоніт має шарувату структуру (рис. 1). Шари силікатів утворюють скупчення з прошарками між ними, поверхня мінералів є високорозвиненою – володіє рельєфною топологією, що також є немаловажним чинником у збільшенні ступеню адсорбції.

Для визначення розподілу оксидів в зразках глинистого мінералу була виконана серія дослідів з визначення елементного складу у обраних точках на поверхні агрегатів і аналіз вмісту хімічних елементів в усередненій пробі. На спектрограмі чітко реєструються інтенсивні піки відповідні алюмінію і силіцію, а кількісний перерахунок на вміст оксидів дає характерне для бентоніту співвідношення (табл. 1).

Результати енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії виявили, що частинки монтморилоніту в основному складаються з елементів Si, O та Al, Mg, Ca, Fe.

Відомо, що кожній сполуці в складі глини притаманна своя кристалічна решітка зі специфічними параметрами (значеннями величин

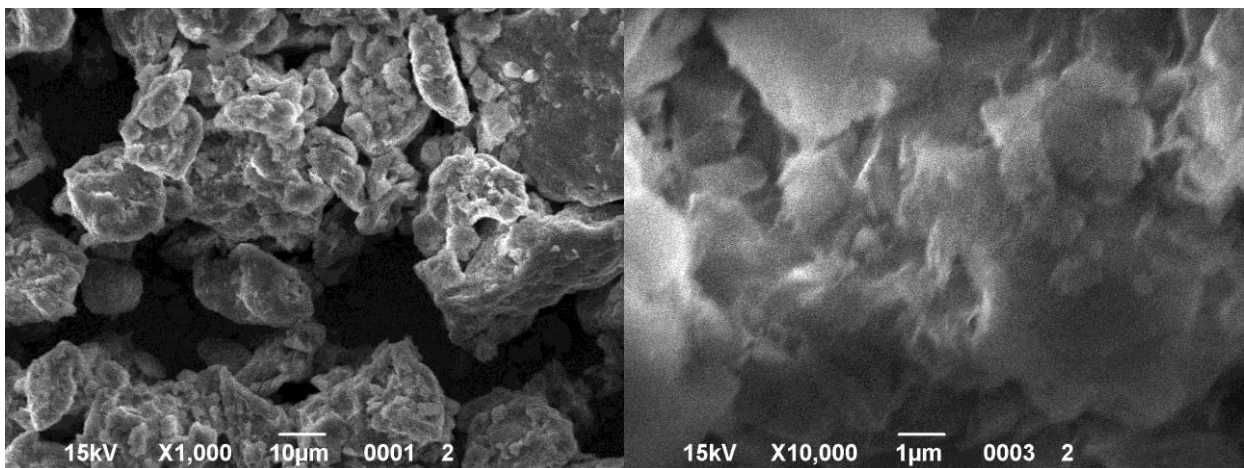


Рис. 1. СЕМ фотографії бентоніту

міжплощинних відстаней  $d$  і відносних інтенсивностей  $I$  для кожної лінії), що характерні тільки цій фазі. Отримані в результаті рентгенофазового аналізу дифрактограми зразків глини (рис. 2) показали, що характерним є високий вміст

монтморилоніту. Досліджуемий зразок містить переважно монтморилоніт PDF 020239 Хімічна формула  $\text{CaMg}_2\text{AlSi}_4(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ , відповідно серія рефлексів: 9,87; 4,43; 3,02; 2,54; 2,42; 2,27; 1,97; 1,69; 1,50; 1,45, 1,29 та кварц ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) відпо-

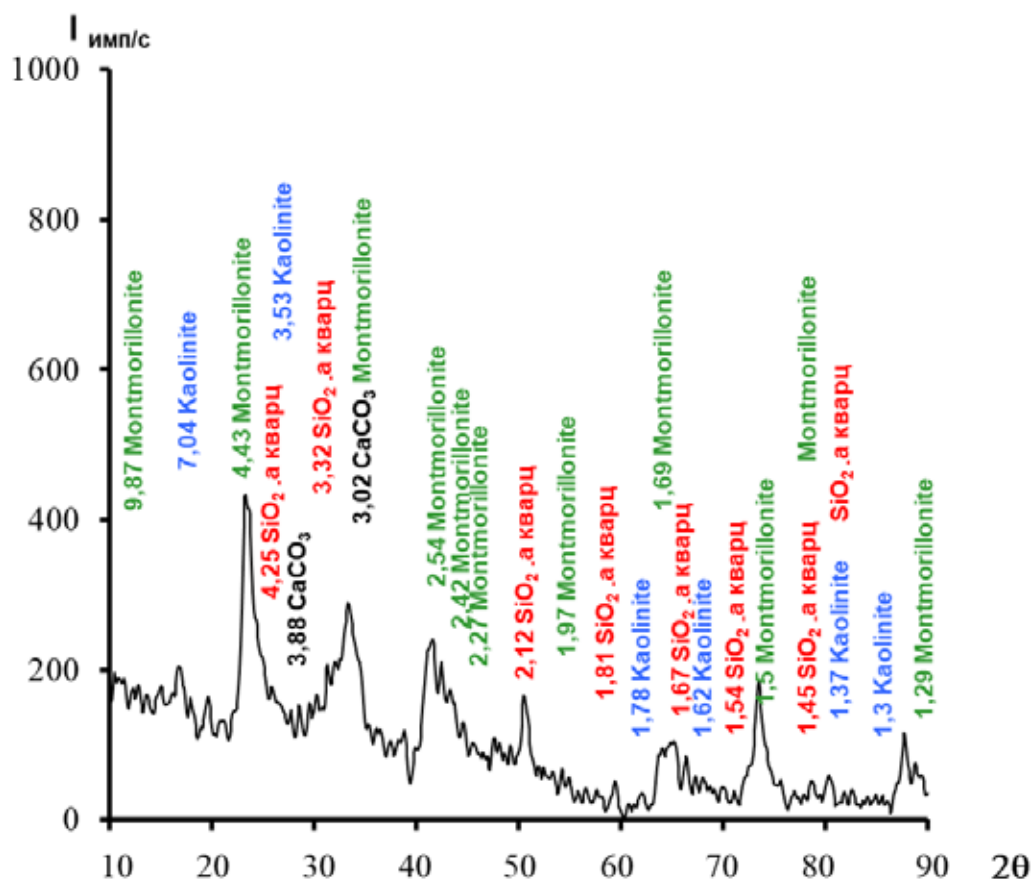


Рис. 2. Рентгенограма бентоніту

Таблиця 1

Елементний склад бентоніту

Елемент	Умов.	Інтенсивність	Ваговий %	Ваговий %	Атомний %	Сполука %	Формула	Число
	Конц.	Попр.		Сигма				Іонів
Na K	1.18	1.1040	2.67	0.14	2.42	3.60	Na <sub>2</sub> O	0.46
Mg K	1.10	0.9214	2.97	0.13	2.54	4.92	MgO	0.49
Al K	3.73	0.9557	9.73	0.19	7.50	18.38	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.44
Si K	10.81	0.9156	29.47	0.32	21.84	63.05	SiO <sub>2</sub>	4.18
S K	0.04	0.8286	0.12	0.08	0.08	0.29	SO <sub>3</sub>	0.01
Cl K	0.04	0.7498	0.15	0.09	0.09	0.00		0.02
K K	0.21	1.0139	0.52	0.11	0.27	0.62	K <sub>2</sub> O	0.05
Ca K	0.82	0.9674	2.11	0.15	1.10	2.96	CaO	0.21
Ti K	0.10	0.8120	0.29	0.15	0.13	0.49	TiO <sub>2</sub>	0.02
Fe K	1.27	0.8127	3.89	0.33	1.45	5.55	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.28
O			48.10	0.40	62.58			11.98
Iтого			100.00					
							Сума катіонів	7.15

відно серія рефлексів: 4,25; 3,32; 2,12; 1,81; 1,67; 1,54; 1,45; 1,37.

ІЧ спектр загалом можна розділити на три області, що відповідають присутності  $\text{OH}^-$  груп: область високих значень хвильового числа від 3700 до 3200  $\text{cm}^{-1}$ , область середнього значення з 1700 до 1600  $\text{cm}^{-1}$  і низькохвильова область від 1000 до 500  $\text{cm}^{-1}$ . Смуги поглинання в області високих значень довжини хвилі валентні коливання структурних  $\text{OH}^-$  груп і гігроскопічної води.

Середньохвильова область показує смуги поглинання, пов'язані присутністю гігроскопічних, адсорбованих і структурних  $\text{OH}^-$  груп. Смуги за низьких значень хвильового числа відповідають коливанням  $\text{Si}$  (або  $\text{Al}$ )– $\text{O}$  та октаедрично розташованого катіону  $\text{Me-OH}$ . Всі відповідні довжини хвилі наведені в таблиці 2.

Наявність значної кількості монтморилоніту свідчить про відносно високу адсорбційну ємність

глинистої породи і значну пористість. Кожна частинка бентоніту у водному розчині має великий негативний заряд. Таким чином він має тенденцію притягувати будь-які позитивно заряджені іони до своєї поверхні. Негативний заряд частинок бентоніту дає змогу притягувати до поверхні катіони для нейтралізації заряду. Структура бентоніту є така, що складається з октаедричного прошарку між тетраедричними шарами [11].

Тобто поверхневий заряд, що має від'ємне значення відкриває значний потенціал використання у якості адсорбентів саме катіонів (наприклад, важких металів). Відомо, що поверхня частинок глини покрита гідроксильними групами. Наявність цих груп на поверхні в даний час підтверджено чисельними експериментальними даними.

Це припущення підтверджується спектроскопічними дослідженнями адсорбції не тільки катіонів хрому, але і метиленового синього. Але позитивних результатів у випадку адсорбції метиленового синього не виявлено. Барвники основного характеру, такі як метиленовий синій, реагують з продуктами гідролізу бентоніту, що мають негативний заряд, при цьому утворюється розчинний комплекс (відповідний пік при 248 нм).

**Висновки.** Проведені дослідження дозволили охарактеризувати бентонітову глину з урахуванням їх мінералогічного складу, оцінити основні показники мікроструктури, розташування та тип взаємодії між структурними частинками. На електронно-мікроскопічних знімках за морфологічними особливостями глинисті мінерали були охарактеризовані як агломерати, що складаються

Таблиця 2

Основні показники ІЧ спектрограми

Зв'язок	Хвильове число, $\text{cm}^{-1}$
$\text{Al}_2\text{OH}$	3627
$\text{H}_2\text{O}$	3441
$\text{H}_2\text{O}$	1647
$\text{Si-O-Si(Al)-O}$	1090
$\text{Si-O}$	1002
$\text{Al}_2\text{OH}$	948
$\text{AlFeOH}$	870
$\text{AlMgOH}$	811
$\text{Al}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$	687
$\text{Si-O-Al}$	526
$\text{Si-O}$	470

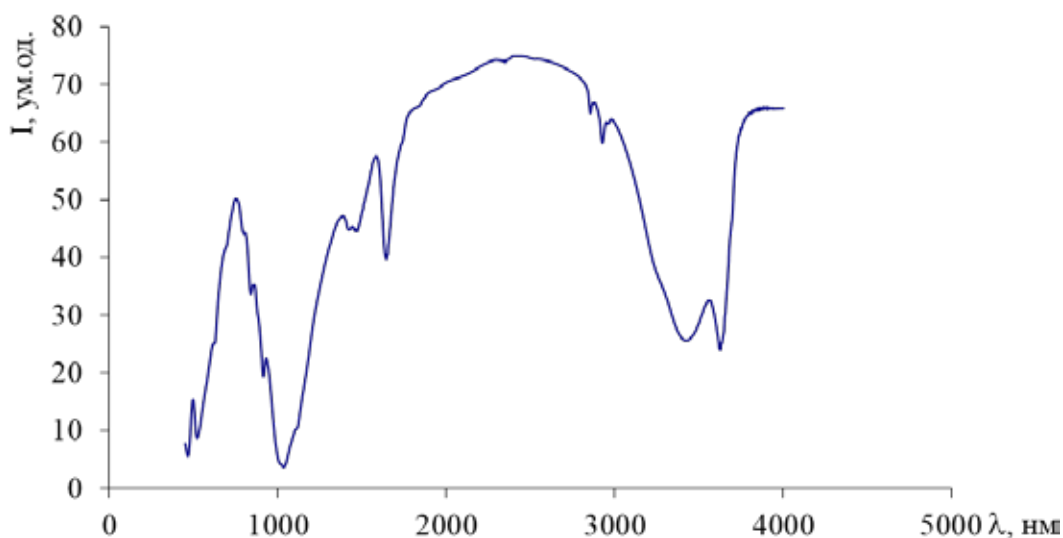
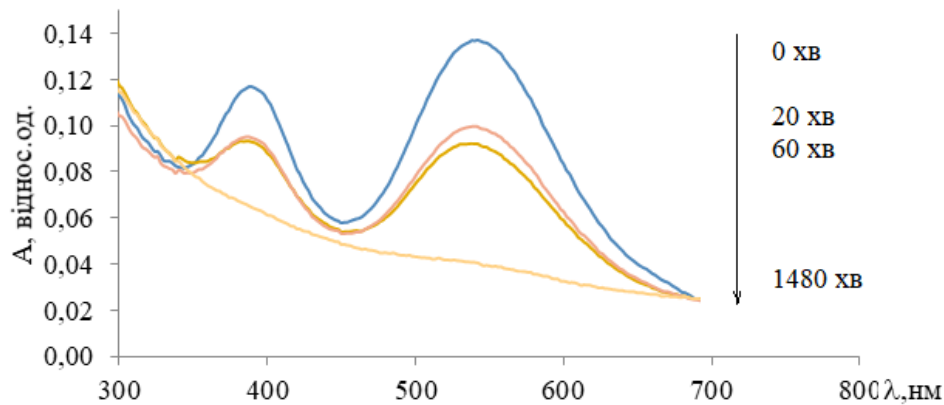
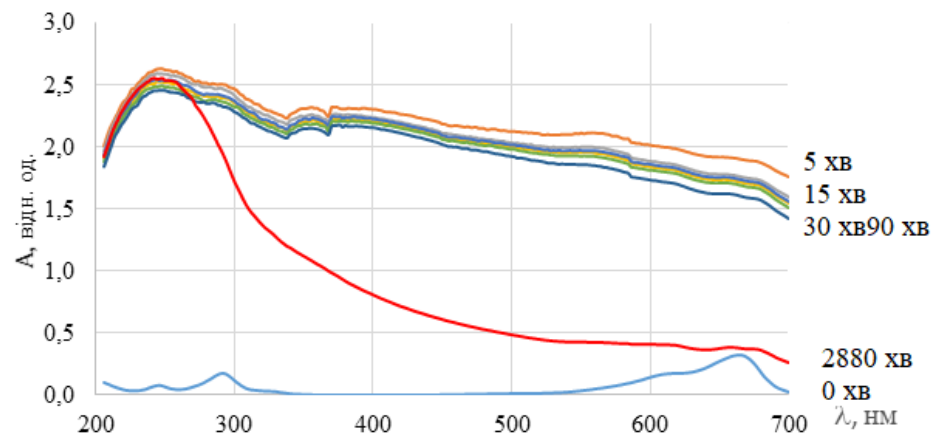


Рис. 3. ІЧ спектрограма бентоніту



а)



б)

Рис. 4. УФ-спектри адсорбції  $\text{Cr}^{3+}$  (а) і метиленового синього (б) бентонитом

з частинок з середнім розміром 5-10 мкм, що мають лускату структуру.

Рентгенофазовий аналіз показав, що бентоніт вміщує монтморилоніт і кварцит та дав змогу орієнтовно визначити кількісний вміст і запропо-

нувати формулу  $\text{CaMg}_2\text{AlSi}_4(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ . На основі дослідження якісного складу були прогнозовані властивості глинистої породи. Результати, отримані в цьому дослідженні, показали, що бентоніт є ефективним для адсорбції катіонів хрому.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Ouahabi M. E. et al. Modified mineral phases during clay ceramic firing, *Clays and Clay Minerals*. 2015. 63. 5, P. 404-413.
2. Otunola B. O., Ololade O. O. A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes, *Environmental Technology & Innovation*. 2020. 18, P. 100692.
3. Shahadat M. et al. Regeneration performance of clay-based adsorbents for the removal of industrial dyes: A review, *RSC advances*. 2018. 8. 43, P. 24571-24587.
4. Haase H., Schanz T. Compressibility and saturated hydraulic permeability of clay-polymer composites—experimental and theoretical analysis, *Applied Clay Science*. 2016. 130, P. 62-75.
5. Jlassi K., Krupa I., Chehimi M. M. Overview: clay preparation, properties, modification, *Clay-polymer nanocomposites*. 2017, P. 1-28.
6. El-Nagar D. A., Sary D. H. Synthesis and characterization of nano bentonite and its effect on some properties of sandy soils, *Soil and Tillage Research*. 2021. 208, P. 104872.
7. Mi J. et al. Changes in soil biochemical properties following application of bentonite as a soil amendment, *European Journal of Soil Biology*. 2021. 102, P. 103251.
8. Zhou Y., Wang G. H., Yuan Y. F. Basic properties and engineering application of bentonite-cement-water glass grouting, *KSCE Journal of Civil Engineering*. 2020. 24. 9, P. 2742-2750.

9. Alexander J. A. et al. Surface modification of low-cost bentonite adsorbents—A review, *Particulate Science and Technology*. 2019. 37. 5, P. 538-549.

10. Magzoub M. et al. Thermochemical upgrading of calcium bentonite for drilling fluid applications, *Journal of Energy Resources Technology*. 2019. 141. P. 4.

11. Іщенко В. М., Колотуша Т. П., Полумбрик О. М. Використання бентонітів у харчовій промисловості, *Харчова промисловість*. 2013. 14. С. 34-36.

#### **Frolova L.A., Shunkin I.S., Zakipna O.P., Sukhyy M.K. INVESTIGATION OF PHYSIC-CHEMICAL PROPERTIES BENTONITE**

*Clay minerals and their derivatives are a large family of minerals, with unique microstructure and physicochemical characteristics for industrial use. Clays and clay minerals such as montmorillonite, vermiculite, illite, kaolinite and bentonite are widely used in the refining and oil industries, civil engineering, environmental technologies, ceramics and refractory materials, pharmaceuticals, and processing. Clays are used in many chemical processes due to their reactive and catalytic activity. Clay minerals are usually hydrated silicates of aluminum, magnesium and aluminum, sometimes alkaline and alkaline earth elements are present as substitution cations. Given the above, it is important to assess the composition and physicochemical properties of bentonite from the Cherkasy deposit (Ukraine).*

*Bentonite was characterized by infrared Fourier spectroscopy, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, X-ray phase analysis, and UV spectroscopy.*

*The conducted researches allowed to characterize bentonite clay taking into account their mineralogical composition, to estimate the main indicators of microstructure, location and type of interaction between structural particles. In electron microscopic images, the morphological features of bentonite were characterized as agglomerates consisting of particles with an average size of 5-10  $\mu\text{m}$ , having a scaly structure.*

*X-ray analysis showed that bentonite contains montmorillonite and quartzite. X-ray phase analysis made it possible to tentatively quantify the content and propose the formula  $\text{CaMg}_2\text{AlSi}_4(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ . Based on the study of the qualitative composition, the properties of the clay rock were predicted.*

*The results indicate that bentonite is an effective filler of polymer composites, an adsorbent for the removal of Cr(III), the advantage of which is the low cost of the material.*

**Key words:** bentonite, clays, microphotographs, IR spectra.