

УДК 549.02

Н.А. ТАРАН<sup>1</sup> (к.х.н., доцент)Л.М. ВАХІТОВА<sup>2</sup> (к.х.н., ст. наук. співроб.)С.П. ПРИДАТЬКО<sup>1</sup> (к.х.н., доцент)А.Я. МАХНО<sup>3</sup> (к.х.н., ст. наук. співроб.)<sup>1</sup>Красноармійський індустріальний інститут, м. Красноармійськ<sup>2</sup>Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Київ<sup>3</sup>Донецький національний університет, м. Вінниця

## ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОНТМОРИЛОНІТУ ДАШУКІВСЬКОГО РОДОВИЩА

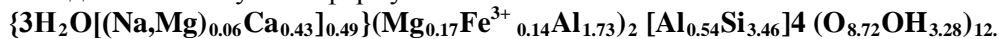
Проведено дослідження фізико-хімічних властивостей та вивчення структури бентонітової глини II-го шару Дашуківського родовища (Черкаська обл.). З природної бентонітової глини одержано Na-форму монтморилоніту. Методом ІЧ-спектроскопії вивчено будову отриманого Na<sup>+</sup>-монтморилоніту. Визначено основні характеристики глини: набухливість, гелеутворення, ємність катіонного обміну.

**Ключові слова:** бентонітова глина, Na-форма монтморилоніту, ємність катіонного обміну, набухливість, гелеутворення, ІЧ-спектроскопія.

Бентонітові глини, які складаються з мінералу монтморилоніту (ММТ), знаходять широке застосування в багатьох галузях промисловості, включаючи будівництво, лакофарбову, паперову промисловості, кераміку, виробництво побутової хімії та косметичних засобів [1, 2].

Однією з сучасних «зелених» технологій підвищення пожежної безпеки будівельних полімерних матеріалів є модифікація їх наноглинами, які у вигляді домішок або у вигляді нанокомпозитів з матрицею полімеру істотно збільшують вогнезахисні, міцнісні та експлуатаційні властивості матеріалів та виробів [3-5]. Тому дослідження властивостей монтморилоніту є актуальним питанням в розвитку технологій для отримання наноматеріалів з поліпшеними якостями.

Склад ММТ описується формулою:



Структура ММТ представлена шарами силіцій-оксигенових тетраедрів, між якими укладено алюміній-оксигенові октаедри (Рис.1). Часткове ізоморфне заміщення іонів Al<sup>3+</sup> іонами Mg<sup>2+</sup>, а також іонами Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> та в меншій мірі іонами Si<sup>4+</sup> призводить до виникнення структурного негативного заряду, який компенсується міжшаровими (обмінними) катіонами. Як правило, обмінними катіонами виступають катіони Ca<sup>2+</sup> та Na<sup>+</sup> [1, 2]. Особливістю структури монтморилоніту є кристалічна ґратка, що розширюється, завдяки чому мінерал може бути модифікований великими органічними молекулами [4, 5].

Черкаське родовище бентонітових і палигорськітових глин розташоване у центральній частині українського щита. Продуктивна площа родовища складається з п'яти шарів різних за складом та властивостями глин. Найбільш потужний I шар представлений полімінеральною глиною, що складається з Ca, Mg-монтморилоніту (40 %), палигорськіту (20 %), гідрослюди (20 %), кальциту до 20 % та кварцу до 10%. Глина II шару містить 98% Ca, Mg-монтморилоніту та кварцу від 2 до 10 %. Основний мінерал III шару – палигорськіт, а полімінеральна глина IV шару являє собою генетичну суміш двох мінералів - Ca, Mg-монтморилоніту та палигорськіту.

Для проведення досліджень глини з Дашуківської ділянки Черкаського родовища була відібрана проба бентонітової породи, що відноситься до II-го шару. З відібраних зразків методом відмулювання були виділені вискодисперсні фракції. Методику збагачення бентонітової глини з метою вилучення ММТ та отримання Na-форми монтморилоніту описано в експериментальній частині

Фізична модель активації ММТ натрієвим катіоном описується послідовністю стадій:

- внутрішня волога ММТ розчиняє хлорид натрію, який сорбується у порові простори глини;

- в насиченому розчині NaCl, розміщеному в поровому просторі ММТ, відбуваються реакції іонного обміну, за рахунок яких і проходить активація монтморилоніту.

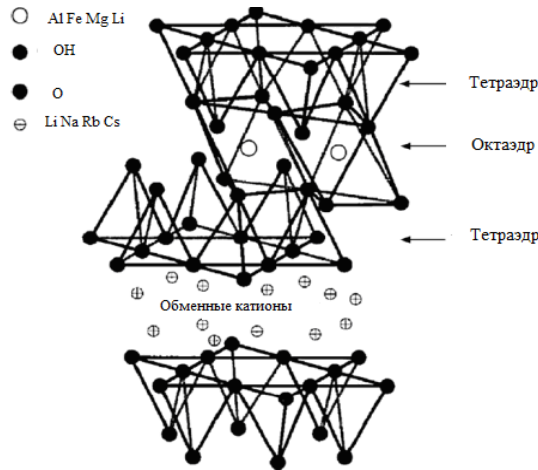


Рис. 1 Структура монтморилоніту

Для вивчення фізико-хімічних властивостей Na-форму монтморилоніту подрібнювали, просіювали через сито № 1, висушували в сушильній шафі при температурі 100°C до постійної ваги, потім глину поміщали у відповідні ексікатори та визначали властивості, що наведені у табл.

Таблиця 1. Фізико-хімічні властивості Na-форми монтморилоніту

№	Показник, од. виміру	Значення
1	Набухливість, см <sup>3</sup> /г	22,0
2	Гелеутворення, мл	97,8 (2,5)
3	pH	7,62
4	Ємність катіонного обміну, мг-екв на 100 г ММТ	95

Примітка. У дужках надано об'єм утвореного осаду (в мл).

Отримані нами дані свідчать, що досліджувана глина набухає на 22,0 см<sup>3</sup>/г. При змішуванні глини з водою молекули води оточують поверхню кристалів глинистих мінералів, проникають між кристалами в пачках і розширюють їх. Набухливість бентонітів, на думку авторів [6], обумовлена, в першу чергу, наявністю поверхнево активних (обмінних) катіонів, а не будовою кристалізаційної ґратки, в залежності від природи обмінних катіонів різко змінюється набухливість при змочуванні водою.

Як походить з таблиці, зразок глини має досить високе значення ємності катіонного обміну, що свідчить про значну сорбційну здатність даної глини [7, 8]. Ємність катіонного обміну - загальна кількість катіонів одного роду, утримуваних глиною в обмінному стані за стандартних умов і здатних до обміну на катіони розчину, що взаємодіє з глиною [9].

За значенням pH водної суспензії зразок відповідає глинам, що містять смектит [6].

Термограма Дашуківської глини підтверджує її монтморилонітовий склад: ендотермічні ефекти в досліджуваному зразку глини, що виникають в інтервалі температур 50-350 °C з максимумом при 99 °C, обумовлені видаленням адсорбційної і межпакетної води, яка міститься в ММТ. Присутність останньої пов'язана з високою питомою поверхнею частинок, що знаходиться зазвичай в прямій залежності від структури монтморилоніту. Втрата структурної води монтморилонітом і майже повне руйнування ґратки відбувається в межах від 500 до 600 °C. Аналіз кривої ДТА монтморилоніту (рис.2) показує, що з ростом температури видалення води відбувається безперервно: в інтервалі 50-70 °C ендотермічний ефект відповідає видаленню гігроскопічної, найменш міцнозв'язаної води; неглибокий ендоефект в області 260- 300 °C відповідає виділенню так званої межпакетної води; розмитий пік в інтервалі 300-500 °C - виділенню конституційної гідратної води, що підтверджується також літературними даними [10, 11].

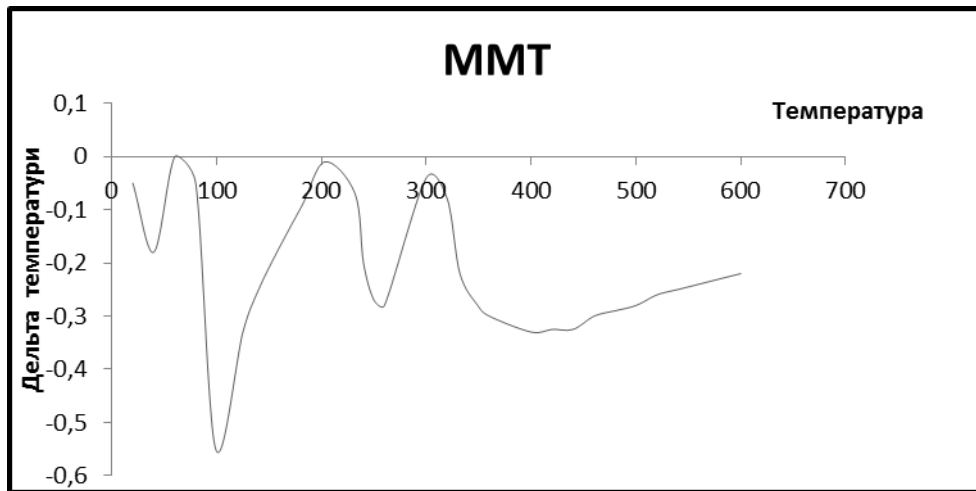


Рис. 2 ДТА-крива монтморилоніту

Для ідентифікації вихідних зразків глини та модифікованого ММТ використовували метод ІЧ-спектроскопії, що є дуже чутливим до природи і вмісту октаедричних атомів (Al, Fe, Mg) у структурі шаруватих силікатів, а, відповідно, й до змін, що відбуваються на різних стадіях обробки мінералів [12, 13]. При аналізі ІЧ-спектрів природних і модифікованих бентонітів відокремлюють дві основні області. В області  $4000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  знаходяться смуги валентних коливань ОН-груп, пов'язаних з октаедричними катіонами, а також молекулами води, асоційованими за допомогою водневих зв'язків. В області  $1400\text{--}400\text{ см}^{-1}$  зосереджені смуги силікатної структури. Аналіз ІЧ-спектрів зразків в області валентних і деформаційних коливань ОН-груп, пов'язаних з октаедричними катіонами, вказує на чітку смугу для Al-Al-OH при  $3602\text{ см}^{-1}$  та виражену смугу при  $895\text{ см}^{-1}$ , що відповідає деформаційним коливанням ОН-групи в структурному фрагменті Al-Fe-OH.

В області валентних коливань силікатної структури, крім смуги Si-O-Si (тетраедричних Si) при  $1015\text{ см}^{-1}$ , проявляються коливання при  $1090\text{--}1080\text{ см}^{-1}$ . Ці дані також підтверджують наявність в природному зразку бентоніту вільного (аморфного)  $\text{SiO}_2$ .

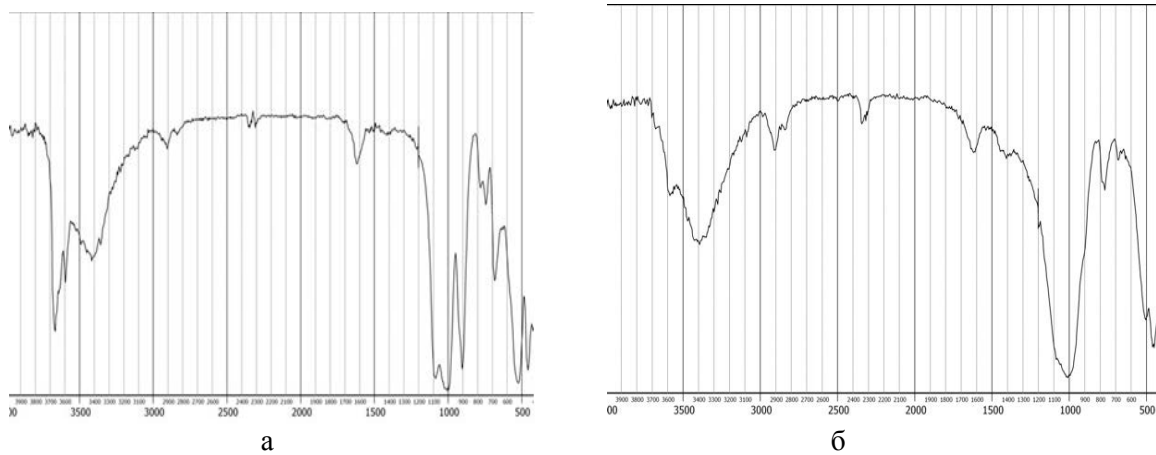
Чистоту Na-ММТ контролювали за зникненням піків, характерних для кальцитів. ІЧ-спектри вихідної глини (а) і Na-форми ММТ (б) представлені на рис. 3. В спектрі Na-ММТ відсутні смуги поглинання кальцитів  $890\text{ см}^{-1}$ ,  $706\text{ см}^{-1}$ , які проявляються в зразках вихідної глини (рис.3, а). В цілому ІЧ-спектр отриманої Na-форми ММТ відповідає структурі цього сполучення і збігається з аналогічними дослідженнями, наведеними в літературі [12, 13]: смуги в інтервалі  $3500\text{--}3300$  і  $1624\text{ см}^{-1}$  відносяться до ОН-валентних і деформаційних коливань вільної та зв'язаної води, смуга при  $1015\text{ см}^{-1}$  відповідає валентним коливанням Si-O-Si тетраедрів силіцій-оксигенового каркасу, а смуги  $470$  і  $504\text{ см}^{-1}$  – деформаційним коливанням зв'язків Me-O, смуга  $792\text{ см}^{-1}$  відповідає деформаційним коливанням Si-O-Si з  $\text{SiO}_4$ -тетраедрів.

Таким чином, проведено дослідження фізико-хімічних властивостей та вивчення структури бентонітової глини II-го шару Дашуківського родовища (Черкаська обл.). Застосовано методику одержання модифікованого монтморилоніту з природної бентонітової глини, що складається з наступних стадій: відмивання бентонітової породи, вилучення з неї монтморилоніту, переведення його в Na-форму. Визначено основні характеристики глини - набухливість, гелеутворення, ємність катіонного обміну. Отримані результати можуть бути використані у розробці економічно доцільної імпортозамінної технології одержання модифікованих наноглин, а також нанодомішок для будівельних матеріалів нового покоління.

#### Експериментальна частина

##### 1. Методика збагачення бентонітової глини

В роботі досліджувався зразок бентонітової глини Дашуківського родовища (другий шар родовища), який за даними технічної документації містить 85-95 % ММТ та був попередньо подрібнений на шоківій дробарці.



**Рис.3.** ІЧ-спектри глин: природна бентонітова глина (а), Na-форма ММТ (б)

1000 г зразку бентонітової глини після подрібнення до порошку висушували при 120 °С протягом доби до постійної ваги. Отримували 620 г обезводненої глини. До цієї кількості сухої глини додавали 2000 г дистильованої води та перемішували на високообертовій мішалці протягом 1 год. Після перемішування суміш залишали на 10 хв для відстоювання та осадження піску й інших твердих домішок, зливали суспензію та залишали її для відстоювання на 1 добу. Потім воду зливали, а процедуру відмивання осаду повторювали ще два рази. Одержаний осад обробляли 10 %-ним розчином соляної кислоти до тих пір, поки не припиниться утворення бульбашок вуглекислого газу. Соляну кислоту в золь додавали малими порціями, так, щоб після припинення реакції значення рН було не менше 3. Далі глинистий мінерал промивали водою багаторазовою декантацією. Потім розчин глини у воді центрифугували, відділяли рідину, а осад висушували при температурі 120 °С. Одержували 410 г монтморилоніту.

## 2. Отримання Na-форми монтморилоніту

До 100 г отриманого осаду монтморилоніту додавали 200 мл 1 М розчину хлориду натрію і при періодичному перемішуванні суміш витримували три доби, потім проводили відмивання глини від надлишку хлориду натрію водою. Отриманий золь Na-форми монтморилоніту (Na-ММТ) висушували при температурі 60 °С протягом двох діб до постійної ваги (близько 75 г) і використовували в подальших дослідженнях.

## 3. Визначення властивостей Na-форми монтморилоніту

### 3.1. Визначення набухання

До 100 мл води додавали невеликими порціями 1 г Na-ММТ, причому кожен подальшу порцію додавали тільки після повного погруження попередньої. Через 24 години визначали набухання. Мікрометром визначали висоту (h, см) набряклого Na-ММТ. Визначали об'єм, що займає 1 г набряклої глини.

### 3.2. Визначення здатності до гелеутворення

6,0 г Na-ММТ ретельно змішували у колбі об'ємом 300 мл з 0,3 г окису магнію, потім в цю суміш додавали 200 мл води і збовтували протягом 1 год в приладі для струшування колб. Після цього 100 мл утвореного гелю переносили в мірний циліндр на 100 мл, залишали на 24 години, потім вимірювали об'єм утвореного гелю. Відшарування рідини у верхній частині має становити не більше 2 мл.

### 3.3. Визначення рН

До 20 г дистильованої води, поміщеної у бюкс, додавали 2 г Na-ММТ, закривали кришкою та залишали на 0,5 год для набухання. Після цього ретельно перемішували протягом 3 хв в і залишали на 5 хв. рН вимірювали рН-метрі «Metrohm-827».

### 3.4. Визначення ємності катіонного обміну Na-форми монтморилоніту

Наважку ММТ масою 0,3 г поміщали в конічну колбу об'ємом 250 мл, доливали 25 мл дистильованої води і кип'ятили протягом 2-3 хв. Потім колбу з суспензією охолоджували під струменем холодної води і доливали 1 мл 5 М розчину сірчаної кислоти. Перемішували вміст колби збовтуванням і титрували 3% розчином метиленового блакитного, доливаючи приблизно через 20 с по 1 мл розчину барвника. Після додавання кожної порції барвника вміст колби ін-

тенсивно перемішували збовтуванням і тонкою скляною паличкою наносили краплю суспензії на фільтр «синя стрічка». Поки в суспензії немає вільного барвника, на фільтрі залишається пляма забарвлених частинок. Як тільки в суспензії з'являється надлишок барвника, навколо темної плями краплі на фільтрі виявляється блакитний ореол.

Вміст колби перемішували ще 2 хв, наносили краплю суспензії на фільтр. Якщо через 2 хв блакитний ореол зникне, титрування продовжували. Титрування вважали закінченим, якщо блакитний ореол навколо краплі не зникав після 2-хвилинного перемішування. Відзначали об'єм розчину метиленового блакитного, витрачений на титрування.

Показник адсорбції ММТ (А), мг/г, обчислювали за формулою:

$$A = CV/m,$$

де С - концентрація розчину метиленового блакитного, мг/мл;

V - об'єм розчину метиленового блакитного, витрачений на титрування, мл;

m - маса наважки глини, г

Ємність катіонного обміну ММТ (Е, мг-екв на 100 г ММТ) обчислювали за формулою:

$$E = 100 A / 320,$$

де А - показник адсорбції, мг/г;

320 - мг-екв. маса метиленового блакитного, мг.

### Бібліографічний список

1. Bentonites. –М.: Наука, 1980, 286 с.
2. Грим, Р.Е. Минералогия глин.–М.: Изд-во. ин. лит., 1959.– 452 с.
3. Alexandre, M. Polymer layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials / M. Alexandre, Ph. Dubois // Mater. Sci. and Eng. – 2000. – Vol. 28. – P. 1– 63.
4. Органомодифіцирований монтмориллонит. Компонент огнезащитных интумесцентных систем /Л.Н.Вахитова, Н.А.Таран, М.П.Лапушкин, В.В.Рыбак, В.Л.Дрижд, А.Ф.Попов // Хімічна промисловість України.– 2014.– № 1– С.57-62.
5. Термическая деструкция и горение нанокompозита полипропилена на основе органически модифицированного слоистого силиката /С.М. Ломакин, И.Л.Дубникова, С.М. Березина, Г.Е. Заиков // Высокомолекул. соединения. Сер.А. – 2006. – Т. 48, № 1. – С. 90 – 93.
6. Натриевые формы отечественных бентонитов и их физико–химические свойства / Д. П. Сало, Е. Н. Гриценко, С. И. Вишнева, Т. В. Подлесная // Труды ХФИ. – Х., 1962. – Вып. 2. – С. 11–22
7. Горбунов, Н.И. Высокодисперсные минералы и методы их изучения. – М.: Госхим-издат, 1963. – 402с.
8. Куковский, Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов.– М.: Химия, 1966.– 158с.
9. ГОСТ 21283-93. Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики. Методы определения показателя адсорбции и емкости катионного обмена. Межгосударственный стандарт. – Введ. 1995 – 01 – 01.– Минск : ИПК Издательство стандартов, 1995. – 6 с.
10. Применение активированных бентонитовых глин для умягчения воды/ Мирсаидов У.М., Рузиев Д.Р., Эмомов К.Ф. // Док. АН РТ-2005.-Т.- 48, №9-10-С. 52-57.
11. Мерабишвили М.С. Бентонитовые глины. М.: Госгеолтехиздат., 1962. –С.4-22.
12. Кристаллохимия и спектроскопия минералов/отв. ред. А.С. Поваренных. –К.: Наук. думка, 1984.–437 с.
13. Спектральное исследование взаимодействия акрилата и метакрилата гуанидина с монтмориллонитом /С.Ю. Хаширова, З.Л. Бесланеева, И.В. Мусов, Ю.И. Мусаев, А.К. Микитаев // Fundamental Research. Chem. Sci. – 2011.– №8. – P. 202 –206.

Надійшла до редакції 10.05.2015

**Н.А. Таран<sup>1</sup>, Л.Н. Вахитова<sup>2</sup>, С.П. Придятько<sup>1</sup>, А.Я. Махно<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Красноармейский индустриальный институт, г. Красноармейск

<sup>2</sup> Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. Литвиненко НАН Украины, г. Киев

<sup>3</sup>Донецкий национальный университет, г. Винница

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНТМОРИЛЛОНИТА ДАШУКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Проведено исследование физико-химических свойств и изучение структуры бентонитовой глины II-го слоя Дашуковского месторождения (Черкасская обл.). Из природной бентонитовой глины получена Na-форма монтмориллонита. Методом ИК-спектроскопии изучено строение полученного Na<sup>+</sup>-монтмориллонита. Определены основные характеристики глины: набухаемость, гелеобразование, емкость катионного обмена.

**Ключевые слова:** бентонитовая глина, Na-форма монтмориллонита, емкость катионного обмена, набухаемость, гелеобразование, ИК-спектроскопия.

**N.A. Taran<sup>1</sup>, L.N. Vahytova<sup>2</sup>, S. P. Prydatko<sup>1</sup>, A.Y. Makhno<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>The L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Kyiv

<sup>2</sup>Krasnoarmiysk Industrial Institute, Krasnoarmiysk

<sup>3</sup>Donetsk National University, Vinnitsa

#### RESERCH OF PHYSICO- CHEMICAL PROPERTIES OF THE MONTMORILLONITE OF DASHUKOVSKY DEPOSIT

The study of the physico-chemical properties and the structure of bentonite clay of the II-nd layer of Dashukovsky deposit (Cherkasy region) was carried out. Na-montmorillonite has been prepared from natural bentonite clay. The structure of the prepared Na<sup>+</sup>-montmorillonite was investigated by IR-spectroscopy. The main characteristics of the clay were determined: swelling capacity, gelling, cation exchange capacity.

**Keywords:** bentonite, Na-form of montmorillonite, cation exchange capacity, swelling capacity, gelation and IR-spectroscopy.