

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Ocena wpływu aktywacji bentonitu na jego właściwości sorpcyjne

Analysis of influence of bentonite activation on its sorption properties

Natalia Niziurska, Magdalena Skokoń, Szymon Ściślak, Wojciech Wieczorek, Katarzyna Fendrych

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska, natniziurska@student.agh.edu.pl

ABSTRAKT: W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące oceny wpływu aktywacji bentonitu na jego zdolności sorpcyjne. W tym celu analizie poddano bentonit surowy pochodzący ze słowackiego złoża Jelśovy Potok oraz bentonit poddany procesowi aktywacji z wykorzystaniem Na_2CO_3 . Materiał do badań stanowiły próbki bentonitu pobrane podczas wyjazdu technologicznego na terenie firmy CERTECH w Niedomicach. Proces aktywacji skutkuje wzrostem ilości wyługowanych z bentonitu rozpuszczalnych w wodzie składników oraz wzrostem pH_{PZC} , tj. wartości pH przy którym powierzchnia zawiesziny bentonitu wykazuje w wodzie elektryczny ładunek zerowy. Ponadto proces aktywacji sodowej bentonitu skutkuje niemal 4-krotnym wzrostem wartości pojemności kationowymiennej CEC, która kształtuje się na poziomie 353.3 meq / 100 g bentonitu aktywowanego. Analiza składu ilościowego oraz fazowego, dokonana w oparciu o wyniki uzyskane za pomocą odpowiednio spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej XRF oraz dyfraktometrii rentgenowskiej XRD, potwierdziła skuteczność zastosowanej procedury aktywacji bentonitu. Pomiar z wykorzystaniem spektroskopii FT-IR ujawnił pozostałość węglanu w strukturze materiału po procesie aktywacji. Badania mikrostrukturalne z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej SEM wskazuje, iż proces aktywacji wpływa na różnice w rozmiarze ziaren bentonitu aktywowanego (126 μm) w stosunku do bentonitu surowego (512 μm). Wzrost rozwinięcia powierzchni swobodnej bentonitu aktywowanego wpływa korzystnie na jego zdolności sorpcyjne.

ABSTRACT: This work presents results of research related to assessment of activation of bentonite on its sorption properties. Samples originated from Slovak deposit Jelśovy Potok, and bentonite activated with Na_2CO_3 . Bentonite was acquired during field trip to CERTECH located in Niedomice, Poland. Process of activation leads to increase of amount of water soluble substances leached from bentonite and an increase in pH_{PZC} . A specific value of pH in which surface of the bentonite displays zero electrical charge. Additionally, activation of bentonite results in almost 4 times increase of Cation Exchange Capacity (CEC), which is around 35.3 [meq/100g] of activated bentonite. Quantitative and phase analysis was conducted through results of XRF and XRD methods, and they showed clear effectiveness of bentonite activation. FT-IR analysis revealed residues of carbonates inside structures of bentonite, a byproduct of activation. SEM microscopy showed visible change to particulate size due to activation of bentonite. Activated bentonite had particles sized 126 [μm] whilst raw bentonite had particles 512 [μm] in size. Significant increase in bentonite free surface is beneficial to its sorption abilities

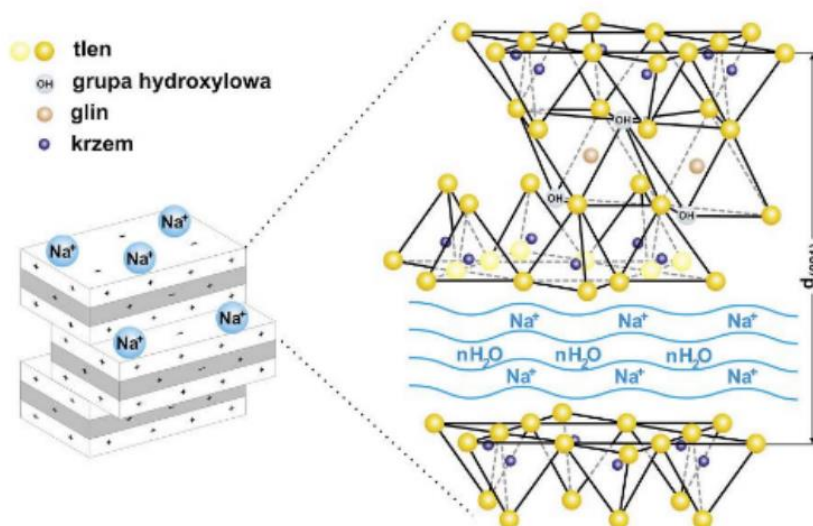
Słowa kluczowe: bentonity, montmorylonit, proces aktywacji, kationy wymienne, Certech, XRD, SEM, FTIR, XRF, CEC, pojemność kationowymienna, pH, punkt ładunku izoelektrycznego

1. Wstęp

Z punktu widzenia technologicznego, pojęcie bentonit odnosi się do ogólnego określenia kopalin zasobnych w smektyty [1]. Bentonity to osadowe skały ilaste pochodzenia wulkanicznego, powstałe w wyniku procesu wietrzenia tufów, odbywającego się w warunkach alkalicznych i silnie zasolonych. Unikalne właściwości fizyko-chemiczne bentonitu przyczyniły się do jego szerokiego wykorzystania w wielu dziedzinach, takich jak: budownictwo, odlewnictwo, wiertnictwo, rolnictwo oraz ceramika.

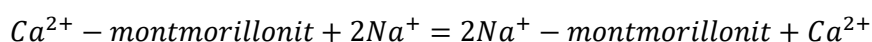
Głównym składnikiem bentonitów jest montmorylonit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), uwodniony krzemian glinu, mogący zawierać również związki magnezu lub żelaza. Występuje on w formie zbitych,

łuskowatych skupień o barwie: białej, żółtej, zielonkawej, popielatoszarej lub czerwono-brunatnej, która silnie związana jest z ilością domieszkowanego żelaza. Posiada on budowę pakietową (typ 2:1), na którą składają się: warstwy oktaedryczne zawierające glin oraz tetraedryczne zasobne w krzem (**Rysunek 1**). Odległość międzypakietowa zależy od zawartości pochłoniętej wody oraz wielkości kationów wymiennych, które powodują kompensację niewielkiego ładunku elektrycznego, jakim jest obdarzony pakiet [2,3]. Kationami wymiennymi mogą być: sód, potas, wapń, jon wodorowy i amonowy itp. Na **Rysunku 1** przedstawiono schematycznie strukturę budowy pakietowej bentonitu sodowego. Ponadto, w bentonitach mogą być również obecne resztki materiałów piroklastycznych tj.: sanidyn, kwarc, minerały ciężkie oraz szkliwo wulkaniczne czy też zeolity.



Rysunek 1. Struktura budowy pakietowej bentonitu sodowego [2].

Jednym z najczęściej występujących bentonitów jest bentonit wapniowy, zawierający w swej strukturze kationy wymienne Ca^{2+} , który ze względu na słabe wiązania chemiczne może być poddany procesowi aktywacji kwasowej (np. HCl , H_2SO_4), termicznej lub za pomocą wymiany jonowej głównie związkami sodu (m.in. Na_2CO_3) [1,4]. Aktywację bentonitu wapniowego można przedstawić za pomocą następującej reakcji wymiany jonowej:



Procedura aktywacji pozwala na poprawę jakości bentonitu, w szczególności podwyższenie jego zdolności wiązania oraz pęcznienia, jak również zwiększenie odporności na działanie temperatury ciekłego metalu [2,5,6], co determinuje jego szersze wykorzystanie w przemyśle.

Bentonit sodowy odznacza się wybitnymi zdolnościami do adsorpcji wody. Szacuje się, iż dzięki obecności jonów sodu w jego strukturze jego objętość przy pełnym nasyceniu wodą, może ulec zwiększeniu od 12 do 15 razy, niż ma to miejsce w stanie suchym. Przyczynia się to do jego zwiększonej plastyczności, jak również odporności na przełamania i pęknięcia. Poddany wpływowi wysokich temperatur wykazuje zdolności oddawania zaadsorbowanej wody. Dodatkowo bentonit sodowy cechuje wysoka wartość powierzchni właściwej (700-800 m^2/g) wpływająca pozytywnie na zdolności sorpcyjne. Podobnie niewielki rozmiar ziaren montmorylonitu poprawia właściwości wiążące bentonitów oraz pojemność sorpcyjną kationów [2,6].

Ilość krajowych bentonitowych złóż jest niewielka, występują one głównie na południu Polski w regionach: Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, Zapadliska Przedkarpacciego, Karpat, Dolnego Śląska oraz Kielecczyny. Jednak obecnie, ze względu na ich niewielką zawartość minerałów z grupy smektytu całość produkcji surowców bentonitowych opiera się na imporcie ze źródeł zagranicznych. Dominującymi dostawcami są: Słowacja (złoże Jelšov Potok stanowi od 45-75% importowanego

surowca), Ukraina, Włochy oraz Indie. Do największych polskich przetwórców surowców bentonitowych należą: Zakłady Górniczo-Metalowe Zębice S.A, Hekobentonity Sp. z o.o. oraz firma Certech z Niedomic k. Tarnowa, z której pochodzą próbki poddane badaniom przedstawionym w niniejszej pracy. Firma Certech, działająca od 1995 roku, budowę swojej wysokiej pozycji na rynku rozpoczęła od produkcji artykułów higienicznych przeznaczonych dla zwierząt. W chwili obecnej firma nie ogranicza się jedynie do produkcji żwirków, ale dysponuje szerokim wachlarzem produktów, począwszy od zoologii poprzez produkty paszowe, chemię gospodarczą a skończywszy na produktach przemysłowych [7].

W niniejszej pracy analizie poddano bentonit surowy oraz bentonit poddany aktywacji przy pomocy węgla sodu w celu ustalenia wpływu procesu aktywacji na właściwości sorpcyjne surowca. Wpływ procesu aktywacji na tlenkowy skład ilościowy oraz fazowy ustalono za pomocą analizy spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej XRF oraz dyfrakcji rentgenowskiej XRD. Zmiany zachodzące w strukturze oraz mikrostrukturze bentonitu na skutek aktywacji sodowej zidentyfikowano na podstawie analizy widm w podczerwieni oraz obrazów SEM. Wykorzystując metodę Ahmeda wyznaczono punkt ładunku zerowego analizowanych bentonitów, a na podstawie metody saturacji octanem amonu określono pojemność kationwymienną bentonitu przed i po procesie aktywacji.

2. Część doświadczalna

2.1 Odczynniki

Chlorek potasu KCl (cz.d.a.), kwas octowy 80% CH₃COOH (cz.d.a), octan amonu CH₃COONH₄ (cz.d.a.) zostały zakupione w firmie Avantor Performance Materials Poland S.A. (Polska). Roztwory wzorcowe Na₂O, K₂O, CaO o stężeniu 10 mg/l otrzymano poprzez rozpuszczenie odpowiednich naważek NaCl (cz.d.a., Avantor Performance Materials), KCl (cz.d.a., Avantor Performance Materials) oraz CaCO₃ (cz.d.a., Avantor Performance Materials) w wodzie podwójnie destylowanej. Roztwór jonów Mg²⁺ o stężeniu 10 mg/l otrzymano poprzez rozcieńczenie roztworu wzorcowego magnezu do ASA (Absorpcyjna Spektroskopia Atomowa) 1000 mg/l.

2.2. Próbki

Analizie poddano próbki bentonitu pochodzącego ze złoża zlokalizowanego na Słowacji. Materiał do badań pobrano podczas wyjazdu technologicznego dnia 18.10.2022 r. na terenie firmy CERTECH w Niedomicach. Oceny wpływu procesu aktywacji bentonitu na jego parametry sorpcyjne dokonano na podstawie analizy bentonitu surowego (pobrano o godz. 12.15 z hałdy znajdującej się w hali na terenie zakładu) oraz bentonitu aktywowany Na₂CO₃ (pobrano o godz. 13.00 bezpośrednio z linii technologicznej po jego wysuszeniu). Próbki zostały pobrane do woreczków strunowych, przy pomocy plastikowej łopaty. Przed przystąpieniem do badań próbki zostały utarte w młynku ceramicznym, celem rozdrobnienia i zapewnienia odpowiedniego poziomu homogeniczności.

2.3 Aparatura

Oznaczenie wartości pH próbek bentonitu surowego i aktywowanego dokonano przy użyciu pH-metru Elmetron (Polska) model CPI-505 z kombinowaną elektrodą szklaną. W tym celu za pomocą wagi odważono 0.5 g analizowanych próbek, przeniesiono ilościowo do dwóch zlewek i zdyspergowano w 50 ml wody podwójnie destylowanej. Próbki mieszano na mieszadle magnetycznym z prędkością 100 rpm przez 30 min, po czym dokonano pomiaru pH.

Oznaczenie zawartości sodu, potasu oraz wapnia w metodzie saturacji octanem amonu dokonano za pomocą fotometru płomieniowego firmy BWB Technologies UK LTD model BWB-XP. Dla każdego

pierwiastka dokonano pięciopunktowej kalibracji wobec wody podwójnie destylowanej jako odnośnika. Uzyskane współczynniki korelacji liniowej r wyniosły: dla sodu 0.998; dla potasu 0.999 oraz dla wapnia 0.999.

Spektrometr absorpcji atomowej firmy Perkin Elmer model 3310 (USA) z wykorzystaniem techniki płomieniowej (płomień acetylen-powietrze). Pomiarów absorbancji dokonano przy długości fali wynoszącej 285.2 nm oraz szerokości szczeliny równej 0.7 nm.

Wytrząsarka laboratoryjna firmy MRC, model TOS-4030FD o ruchu orbitalnymi częstotliwości wytrząsania 20 – 250 obr·min⁻¹ została wykorzystana na etapie oznaczania pojemności kationowymiennej metodą saturacji octanem amonu.

Pomiarów spektroskopii FT-IR dokonano z wykorzystaniem techniki transmisyjnej (metodą pastylki KBr) przy użyciu spektrometru próżniowego Bruker Vertex 70 v. Wszystkie z widm zmierzono w zakresie środkowej podczerwieni (4000 cm⁻¹ – 400 cm⁻¹) z pomiarem 128 skanów z rozdzielczością 4 cm⁻¹.

Pomiarów z użyciem dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego dokonano z użyciem dyfraktometru Panalytical X'Pert Pro MD. W trakcie wykonywania analizy strukturalnej zastosowano monochromator Ge (111) oraz lampy Cu K α 1. W prowadzonych pracach wykorzystano standardową geometrię Bragg-Bentano $\theta - 2\theta$ o wartości kroku 0.02° przy zakresie kąta 2θ wynoszącym 10 - 90°.

W celu określenia składu ilościowego analizowanych próbek bentonitów wykorzystano spektrometr WDXRF Panalytical Axios mAX z lampą o Rh. Próbkę do analizy przygotowano poprzez zmieszanie każdej z nich z osobną z mikrocelulozą w postaci proszku w stosunku masowym 1:4 i późniejsze zaprasowanie.

Badania z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) przeprowadzono z wykorzystaniem Phenom XL firmy ThermoFisher Scientific w trybie elektronów wstecznie rozproszonych (BSE). Przybliżonej analizy składu pierwiastkowego EDS (ang. Electron dispersive spectroscopy) dokonano przy zastosowaniu analizatora towarzyszącego urządzeniu.

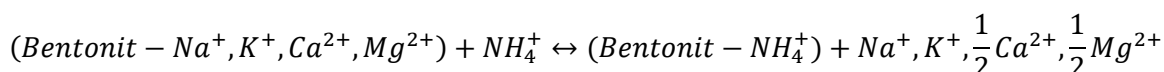
2.4 Procedura pomiarowa

2.4.1. Wyznaczenie punktu zerowego ładunku.

Punkt zerowego ładunku, czyli wartość pH przy której suma ładunków dodatnich i ujemnych na powierzchni roztworu lub zawiesiny ciała stałego w wodzie jest równa zero, wyznaczono w oparciu o metodę Ahmada [8]. W tym celu w pierwszej kolejności przygotowano roztwór KCl o stężeniu 1 mol/l. Kolejno, sporządzono serię roztworów o KCl o stężeniu 0.001 mol/l i objętości 50 ml, które doprowadzono do pH z zakresu 2 - 11 za pomocą stężonego kwasu solnego lub roztworu NaOH o stężeniu 1 mol/l. Roztwory te połączono z 0.5 g analizowanego bentonitu na okres 30 min (mieszając okresowo), po czym dokonano pomiarów pH. Bazując na wartości pH roztworów wyjściowych, obliczono różnicę pH spowodowaną dodatkiem bentonitu. Punkt ładunku zerowego wyznaczono metodą graficzną.

2.4.2. Określenie pojemności kationowymiennej CEC

Wartość pojemności kationowymiennej CEC (ang. *Cation Exchange Capacity*) próbek bentonitu wyznaczono z wykorzystaniem metody saturacji octanem amonu (ang. *AMAS- Ammonium Acetate Saturation Method*). Metoda ta opiera się na założeniu, że kationy pozaszkieletowe zawarte w strukturze bentonitu (takie jak, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ oraz Mg²⁺) zostają wymieniane na kationy amoniowe NH₄⁺. Pojemnością kationowymienną nazywamy ilość kationów wymiennych, które przeszły do roztworu w wyniku reakcji wymiany z równoważną ilością kationów NH₄⁺. Poniżej przedstawiono reakcję wymiany kationów:



W celu określenia pojemności kationowymiennej analizowanych próbek bentonitu, kolejno:

- 1) Odważono dwukrotnie po 0,25 g każdej z próbek bentonitu
- 2) Do odważonych próbek dodano po 25 cm³ roztworu octanu amonu CH₃COONH₄ o stężeniu 1 mol/dm³.
- 3) Próbkę wytrząsano przez 1 godzinę, w celu zapewnienia maksymalnego kontaktu roztworu z bentonitem.
- 4) Kolejno oddzielono roztwór od osadu poprzez wirowanie (z prędkością 3500 obr/min) przez 10 min.
- 5) W otrzymanych roztworach oznaczono zawartość Na⁺, K⁺ i Ca²⁺ za pomocą fotometrii płomieniowej oraz Mg²⁺ z wykorzystaniem spektrometrii absorpcyjnej. Próbkę bentonitu surowego do oznaczenia fotometrycznego rozcieńczono przed pomiarem 10-krotnie, natomiast próbkę bentonitu aktywowanego rozcieńczono 50-krotnie. W przypadku pomiarów wykonywanych metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej wszystkie próbki bentonitu rozcieńczono 50 razy.
- 6) Pojemność kationowymienną bentonitów wyznaczono poprzez obliczenie sumy kationów sodu, potasu, wapnia oraz magnezu i wyrażono w meq/100g bentonitu.

3. Wyniki badań

3.1. Pomiar pH

Pomiar pH roztworów uzyskanych przez wyługowanie rozpuszczalnych w wodzie składników bentonitu ujawniły, iż bentonit surowy wykazuje silnie kwaśne pH równe 3.6. Z kolei proces aktywacji bentonitu z wykorzystaniem Na₂CO₃ prowadzi do istotnego wzrostu pH, które dla analizowanego bentonitu aktywowanego wynosiło 9.3. pH jest jednym z ważniejszych czynników wpływających na przebieg procesu sorpcji, gdyż wpływa m.in. na aktywność powierzchniowych grup funkcyjnych sorbentu oraz trwałość jego struktury.

3.2. Punkt zerowego ładunku

Zmiany pH roztworu KCl po wprowadzeniu do nich określonej ilości bentonitu zestawiono w **Tabeli 1**. Na ich podstawie wykreślono zależność pH = f (pH_r), gdzie pH_r jest to pH zawiesiny w równowadze (końcowa, równowagowa wartość pH), które przedstawiono na **Rysunku 2**.

Tabela 1. Zmiany pH roztworu KCl po wprowadzeniu do niego 0.5 g próbki bentonitu aktywowanego oraz surowego.

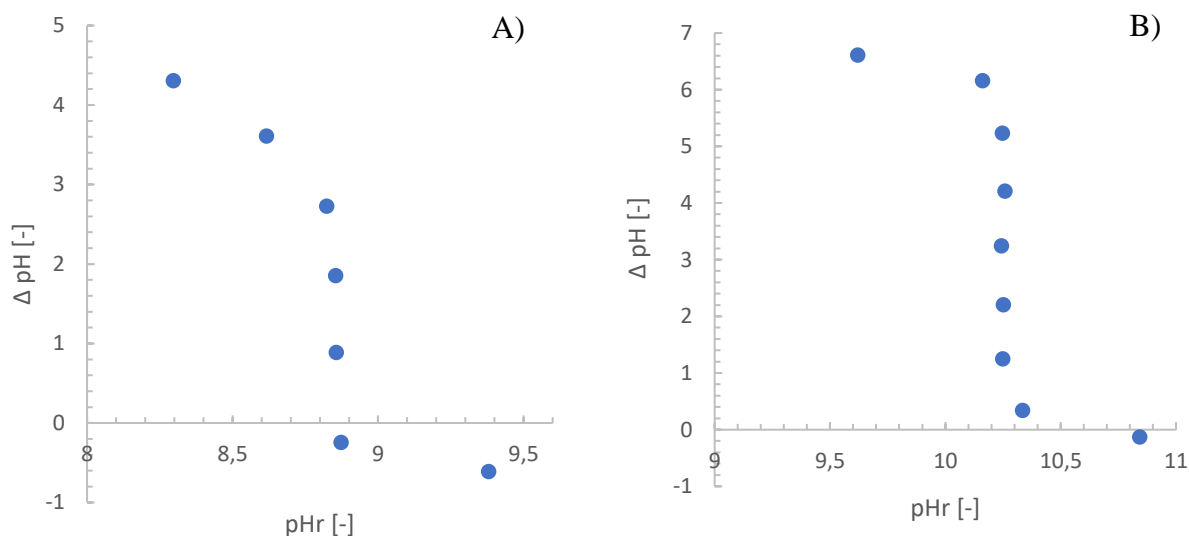
Bentonit aktywowany			Bentonit surowy		
pH ₀	pH _r	Δ pH	pH ₀	pH _r	Δ pH
2.029	3.362	1.333	2.016	2.200	0.184
3.011	9.620	6.609	2.994	4.784	1.790
4.001	10.162	6.161	3.991	8.297	4.306
5.017	10.248	5.231	5.008	8.617	3.609
6.051	10.258	4.207	6.095	8.824	2.729
6.997	10.243	3.246	7.001	8.854	1.853
8.048	10.252	2.204	7.968	8.856	0.888
9.001	10.249	1.248	9.118	8.873	-0.245

Bentonit aktywowany			Bentonit surowy		
pH ₀	pH _r	Δ pH	pH ₀	pH _r	Δ pH
9.993	10.335	0.342	9.991	9.380	-0.611
10.971	10.843	-0.128	10.950	10.568	-0.382
11.931	11.745	-0.186	11.982	11.902	-0.080

pH_r – wartość pH zawiesiny bentonitu w równowadze,

pH₀ – wyjściowa wartość pH roztworu KCl, dla którego wyznaczono daną wartość pH_r.

Na ich podstawie wykreślono zależność $\Delta pH = f(pH_r)$, gdzie pH_r jest to pH zawiesiny w równowadze (końcowa, równowagowa wartość pH), które przedstawiono na **Rysunku 2**.



Rysunek. 2. Zmian pH roztworu KCl w zależności od pH_r zawiesiny A) bentonitu aktywowanego oraz B) surowego w równowadze’.

Na podstawie wykreślonych zależności, metodą graficzną wyznaczono punkt ładunku zerowego (pH_{PZC}), która dla bentonitu aktywowanego wynosi 10.4, a dla bentonitu surowego 8.8. W sytuacji, kiedy pH zawiesiny bentonitu znajduje się powyżej punktu zerowego ładunku oznacza to, że jego powierzchnia jest naładowana ujemnie i posiada zdolność do adsorbowania kationów oraz bierze udział w reakcji ich wymiany. Natomiast, kiedy pH jest mniejsze od pH_{PZC}, wówczas jego powierzchnia jest naładowana dodatnio i posiada zdolność do wymiany anionów.

3.3. Pojemność kationowymienna bentonitu

Uzyskane za pomocą fotometrii płomieniowej zawartości sodu, potasu oraz wapnia w roztworach otrzymanych w wyniku saturacji próbek bentonitu octanem amonu zestawiono w **Tabeli 2**.

Tabela 2. Zestawienie wyników pomiarów stężeń Na^+ , K^+ oraz Ca^{2+} w próbkach bentonitu aktywowanego i surowego.

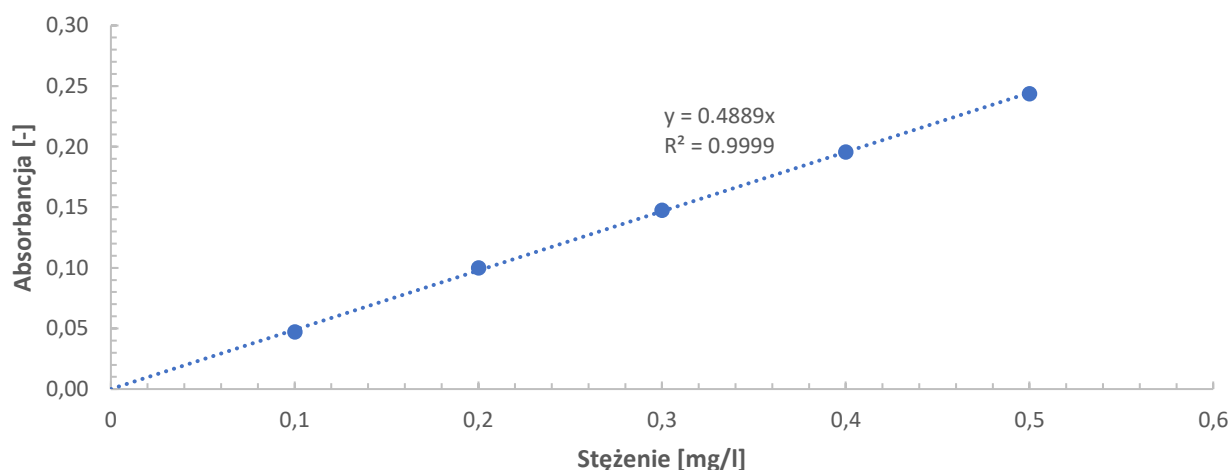
Próbka	Stężenie [mg/l]			C_{sr} [mg/l] \pm SD		
	Na^+	Ca^{2+}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	K^+
Bentonit surowy	6.1	158.0	4.6	4.9 ± 1.7	156.2 ± 2.5	4.7 ± 0.1
	3.7	154.4	4.7			
Bentonit aktywowany	240.0	424.0	10.0	244 ± 6	460 ± 50	13 ± 4
	248.0	500.5	15.0			

Oznaczenie zawartości magnezu w próbkach bentonitu wykonano z wykorzystaniem absorpcyjnej spektroskopii atomowej. Wyniki oznaczenia absorbancji kalibracyjnych roztworów wzorcowych zestawiono w **Tabeli 3**.

Tabela 3. Wyniki pomiarów absorbancji dla roztworów wzorcowych magnezu.

C [mg/l]	Absorbancja [-]		
	A_1	A_2	$A_{\text{sr}} \pm \text{SD}$ [mg/l]
0.1	0.047	0.047	0.047 ± 0.001
0.2	0.100	0.100	0.100 ± 0.001
0.3	0.148	0.147	0.148 ± 0.001
0.4	0.195	0.196	0.196 ± 0.001
0.5	0.247	0.240	0.246 ± 0.005

Na podstawie wyników zamieszczonych w **Tabeli 3** sporządzono wykres kalibracyjny (**Rysunek 3**), będący zależnością absorbancji w funkcji stężenia magnezu. Parametry linii regresji wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów z wykorzystaniem oprogramowania MS Excel. Współczynnik korelacji liniowej r wyniósł 0.9998.

**Rysunek 3.** Zależność absorbancji w funkcji stężenia magnezu.

Na podstawie wyznaczonej zależności kalibracyjnej obliczono zawartość magnezu w analizowanych roztworach. Uzyskane wyniki zestawiono w **Tabeli 4**.

Tabela 4. Zestawienie wyników absorbancji i stężeń badanych próbek bentonitu.

Próbka	Absorbancja[-]	Stężenie C _{Mg} [mg/l]	C _{śr} ± SD [mg/l]
Bentonit surowy	0.145	14.84	13.1 ± 2.1
	0.146	14.98	
	0.109	11.23	
	0.110	11.29	
Bentonit aktywowany	0.135	13.84	16.2 ± 2.7
	0.135	13.80	
	0.180	18.42	
	0.182	18.64	

Celem wyznaczenia pojemności kationowymiennej dla badanych próbek bentonitu otrzymane wyniki oznaczeń ilościowych sodu, wapnia, potasu i magnezu przeliczono na ich zawartość w miligramorównoważnikach na 100 g analizowanego bentoniu (meq/100g). Wyniki zamieszczono w **Tabeli 5**.

Tabela 5. Zestawienie wyników pomiarów pojemności kationowymiennej bentonitów.

Próbka	Stężenie [meq/100g]				CEC [meq/100g]
	Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	
Bentonit surowy	2.1	77.9	1.2	10.8	92.0
Bentonit aktywowany	106.1	230.7	3.2	13.3	353.3

Przeprowadzone pomiary pojemności kationowymiennej CEC analizowanych materiałów z wykorzystaniem metody saturacji octanem amonu wskazują, iż proces aktywacji bentonitu w istotny sposób wpływa na jego zdolności sorpcyjne. Aktywacja bentonitu z wykorzystaniem Na₂CO₃ pociąga za sobą prawie 4-krotny wzrost jego pojemności kationowymiennej. Tak duży wzrost CEC wynika z wysoce rozwiniętej powierzchni swobodnej bentonitu, na której po procesie aktywacji zaadsorbowane są łatwo podlegające wymianie jonowej kationy sodu.

3.4. Fluorescencyjna spektrometria rentgenowska XRF

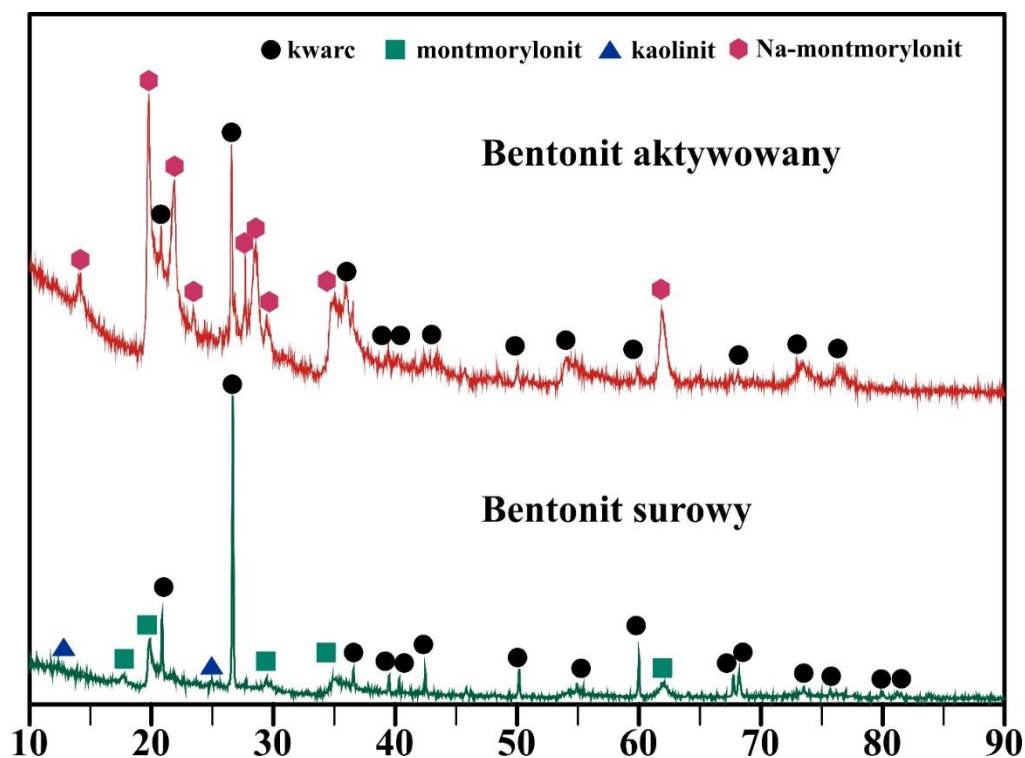
W celu określenia wpływu aktywacji bentonitu na jego zdolności sorpcyjne przeprowadzono analizę składu ilościowego oraz fazowego analizowanych materiałów. Analiza składu próbek z wykorzystaniem metody XRF (**Tabela 5**) potwierdziła zmiany jakie zaszły w składzie materiału po procesie aktywacji. Zawartość SiO₂ i Al₂O₃, w obu próbkach jest najwyższa (bentonit aktywowany 65.50% i 20.85% oraz bentonit surowy: 68.02 i 19.45%) ze względu na to, iż wchodzi one w skład krzemianów tworzących strukturę badanych surowców. Ponadto zaobserwowano wzrost zawartości Na₂O przy równoczesnym spadku zawartości CaO, co może świadczyć o pomyślnym zajściu procesu aktywacji, a tym samym substytucji kationowej w montmorylonicie, co potwierdza także analiza XRD przedstawiona w dalszej części pracy. Stwierdzono także wzrost zawartości MgO (z 1.97% do 2.70%) oraz K₂O (z 0.81% do 0.90%). Zwiększenie zawartości tego typu pierwiastków wskazuje na jednoznaczny wzrost pojemności kationowymiennej surowców (**Tabela 4**). Negatywnie na właściwości użytkowe badanych betonitów mogą wpływać obecne w nich zanieczyszczenia Fe₂O₃ oraz TiO₂, a pochodzenia ich upatruje się w zanieczyszczeniach wydobywanego złoża oraz pozostałościach z procesu jego obróbki.

Tabela 6. Skład chemiczny badanych bentonitów wyznaczony w oparciu o analizę XRF.

Tlenek[%wag] Próbka	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Inne
Bentonit surowy	68.02	19.45	0.18	1.97	2.74	0.81	5.50	0.92	0.41
Bentonit aktywowany	65.50	20.85	4.05	2.70	2.44	0.90	2.97	0.23	0.36

3.5. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego

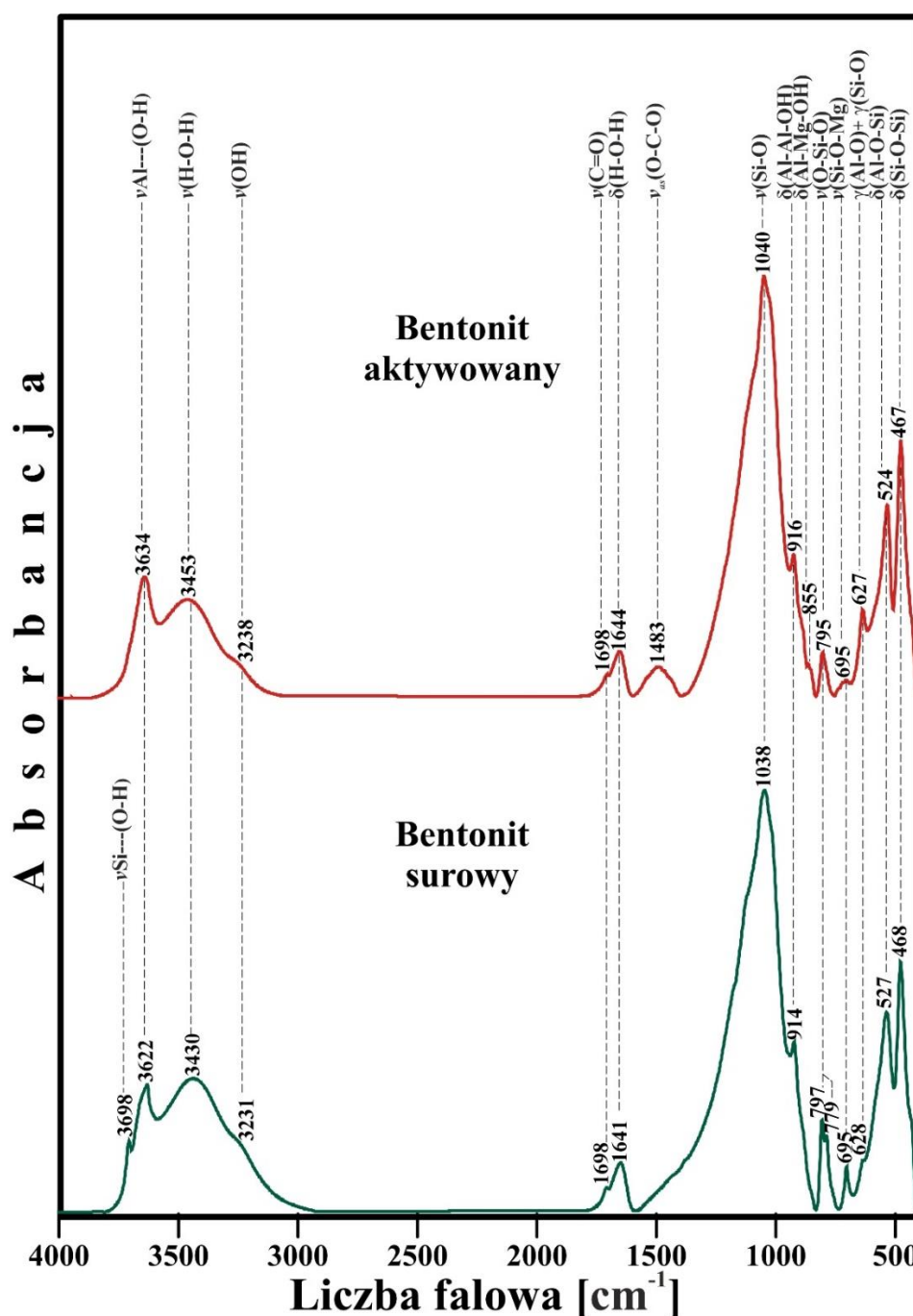
Przeprowadzona analiza z wykorzystaniem dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego wskazała na istotne zmiany w składzie fazowym badanych surowców. W przypadku obu bentonitów widocznych jest wiele refleksów pochodzących od kwarcu, którego obecność stwierdzono także w badaniach spektroskopowych (sekcja 3.6). W przypadku bentonitu surowego widoczne są również niewielkie refleksy pochodzące od kaolinitu. Najistotniejszą z obserwowanych różnic jest pomyślnie zastąpienie kationów Ca²⁺ jonami Na⁺ w strukturze montmorylonitu. Potwierdza to widoczny brak refleksów pochodzących od niezmodyfikowanego glinokrzemianu na dyfraktogramie bentonitu aktywowanego, które wcześniej zaobserwowano w przypadku surowca surowego. Mnogość refleksów pochodzących od przeróżnych form sodowych montmorylonitu (oznaczonych dla uproszczenia Na-montmorylonit) stanowi dalsze potwierdzenie przyczyn wzrostu pojemności kationowymiennej surowców.

**Rysunek 4.** Dyfraktogramy badanych bentonitów.

3.6 Spektroskopia FT-IR

Dla analizowanych bentonitów przeprowadzona także szereg badań strukturalnych, począwszy od spektroskopii FTIR. Na widmach zarówno bentonitu aktywowanego jak i surowego przedstawionych na **Rysunku 5** widoczne są pasma pochodzące od obecnego w nich mulitu. Pasma o wysokiej intensywności przy 1040 cm⁻¹ przypisano drganiom rozciągającym Si-O wywodzącym się od

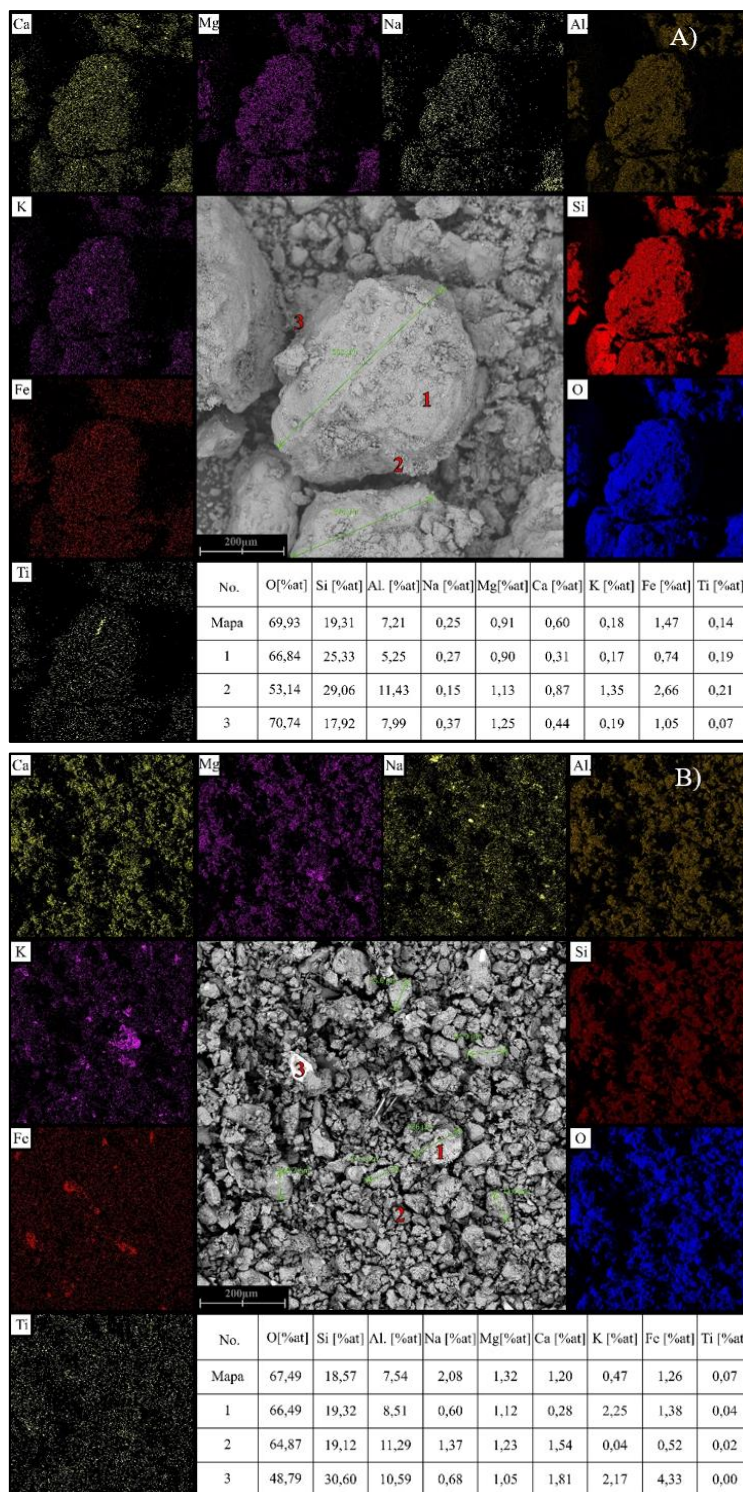
zewewnętrznych warstw pakietów glinokrzemianowych. Z kolei pasma znajdujące się przy 916 cm^{-1} oraz 855 cm^{-1} związane są z drganiami zginających Al-Al-OH oraz Al-Mg-OH. Kolejne z pasma: 627 cm^{-1} , 524 cm^{-1} , 467 cm^{-1} przypisać można drganiom zginającym Al-O, Si-O, Al-O-Si i Si-O-Si, których wskazują na obecność warstwowych glinokrzemianów w strukturze bentonitu. Zaobserwowano również pasmo położone przy 3634 cm^{-1} pochodzące od grup hydroksylowych związanych z jonami Al^{3+} w oktaedrycznych warstwach montmorylonitu. Przy 3453 cm^{-1} oraz 1644 cm^{-1} znajdują się z kolei pasma pochodzące od drgań rozciągających oraz zginających H_2O zawartej w bentonitach. Na podstawie pasma 795 cm^{-1} odpowiedzialnego za drgania zginające O-Si-O stwierdzono obecność kwarcu w surowcach. Ponadto, badania spektroskopowe jednoznacznie wskazują, iż procesu aktywacji dokonano za pomocą węglanów, o czym świadczy pasmo pochodzące od drgań rozciągających asymetrycznych O-C-O [9-11].



Rysunek 5. Widma FT-IR bentonitu aktywowanego i surowego z zakresie środkowej podczerwieni.

3.7 Skaningowa mikroskopia elektronowa w połączeniu spektroskopią dyspersji energii

Badania mikrostrukturalne z wykorzystaniem SEM (**Rysunek 6**) wskazują na wielokrotnie mniejszy rozmiar ziaren bentonitu aktywowanego (126 μm) w stosunku do bentonitu surowego (512 μm). Uwidaczniają one również różnicę w morfologii, co może wpływać na zdolności sorpcyjne surowców. Analiza EDS potwierdziła wcześniej wspomniany wzrost zawartości kationów sodu, potasu oraz magnezu wpływający bezpośrednio na wzrost CEC bentonitu aktywowanego. Potwierdza ona również obecność zanieczyszczeń po procesowych w postaci Fe_2O_3 i TiO_2 .



Rysunek 6. Mikrostruktura A) bentonitu aktywowanego oraz B) bentonitu surowego wraz z analizą EDS.

3. Wnioski

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących wpływu aktywacji sodowej bentonitu na jego zdolności sorpcyjne. W pierwszej kolejności ustalono, iż proces aktywacji skutkuje wzrostem ilości wyługowanych z bentonitu rozpuszczalnych w wodzie składników, co znajduje odzwierciedlenie we wzroście pH wodnej zawiesiny bentonitu od wartości 3.6 dla bentonitu surowego, do wartości 9.3 dla jego formy aktywowanej.

Badania punktu zerowego ładunku, tj. wartości pH przy którym powierzchnia zawiesiny bentonitu wykazuje w wodzie elektryczny ładunek zerowy pokazują, iż proces aktywacji pociąga za sobą wzrost wartości pH_{PZC} . Wysoka wartość punktu ładunku zerowego uzyskana w przypadku bentonitu aktywowanego wskazuje, iż w jego strukturze dominują materiały glinokrzemianowe oraz inne kationy i tlenki metali.

Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono także, iż proces aktywacji wpływa na pojemność kationowymienną CEC bentonitu, tj. maksymalną, teoretyczną ilość jonów zdolnych do wymiany w określonej masie lub objętości bentonitu. Aktywacja sodowa bentonitu skutkuje niemal czterokrotnym wzrostem sumy stężenia metali alkalicznych (Na, K) oraz ziem alkalicznych (Ca, Mg) utożsamianych z CEC.

Uzyskane wyniki badań strukturalnych potwierdziły skuteczność zastosowanej procedury aktywacji bentonitu, tj. wbudowanie się kationów sodu w strukturę montmorylonitu. Na podstawie badań strukturalnych w podczerwieni uzyskano informacje na temat struktury pakietowej glinokrzemianu, z której wynikają jego właściwości sorpcyjne. Analiza FT-IR wskazała również na obecności w bentonicie aktywowanym węglanów pozostałych po procesie aktywacji. Analiza z zastosowaniem dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRD surowców wskazała na wysoko wydajną aktywację bentonitu ze względu na pojawienie się refleksów pochodzących od fazy montmorylonitowej o zwiększonej zawartości sodu w stosunku do pierwotnie obecnych w strukturze kationów Ca^{2+} . Zamiana ta wskazuje jednoznacznie na przyczynę znacznego wzrostu pojemności kationowymiennej CEC bentonitu po procesie aktywacji. Badania z wykorzystaniem fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej XRF ujawniły różnice w składzie chemicznym obu surowców. Wzrost stężenia Na_2O przy równoczesnym spadku zawartości CaO wskazuje na zajęcie wcześniej wspomianej substytucji kationowej w montmorylonicie, która jest przyczyną wzrostu CEC. Skaningowa mikroskopia elektronowa ujawniła dysproporcję wielkości ziaren obu form surowca wynikającą z różnic w procesie produkcyjnym. Towarzysząca SEM analiza EDS potwierdziła wzrost stężenia K, Na oraz Mg w strukturze bentonitu aktywowanego w stosunku do jego formy surowej, co stanowi po raz kolejny potwierdzenie skuteczności aktywacji, a tym samym wzrostu jego zdolności sorpcyjnych.

Literatura

- [1] P. Wyszomirski, K. Galos, Surowce Mineralne i chemiczne przemysłu ceramicznego, Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2007
- [2] B. Grabowska, Instrukcja do ćwiczenia 2, Metody spektralne w inżynierii materiałowej, Przedmiot: Nowoczesne Techniki Badawcze w Inżynierii Materiałowej
- [3] D. Kwaśniewka, „Wykorzystanie metod spektrofotometrycznych błękitu metylenowego i kompleksu Cu(II)- trietylenotetraminy (Cu-TET) do oznaczania zawartości montmorylonitu w bentonitach odlewniczych”, Praca Magisterska, promotor B. Grabowska, AGH, Kraków 2009
- [4] Rozprawa doktorska A. Bobrowski pt. „Charakterystyka pyłów suchego odpylania stacji przerobu mas z bentonitem w aspekcie ich użytkowego wykorzystania”, Kraków 2009.
- [5] H. Kościółko, R. Wyrwicki, „Metodyka badań materiałów ilastych”, Państwowy instytut geologiczny, Warszawa- Wrocław 1996.
- [6] J.L. Lewandowski: „Tworzywa na formy odlewnicze”, Wydawnictwo Akapit, Kraków 1997.
- [7] <https://www.certech.com.pl/o-firmie/> dostęp: 25.11.22

- [8] W.A. Kalsido, A. Kumar, B. Tekola et al., „Evaluation of clay in modified and unmodified formst o remove fluoride from water“ *Water science & technology* vol 84 no 10-11
- [9] S. Cukrowicz Structural Studies (FTIR, XRD) of Sodium Carboxymethyl Cellulose Modified Bentonite *Czasopismo PAN* (2022) 119-225
- [10] C. Paluszkiewicz, FTIR analysis of bentonite in moulding sands, *Journal of Molecular Structure* 880 (2008) 109-114
- [11] A.Tabak, Structural analysis of naproxen-intercalated bentonite (Unye), *Chemical Engineering Journal* 174 (2011) 281– 288