

Marta BOBROWSKA, Daniela SZANIAWSKA

e-mail: m.bobrowska@am.szczecin.pl

Zakład Chemii i Inżynierii Środowiska, Wydział Mechaniczny, Akademia Morska, Szczecin

## Badania modyfikacji bentonitów do zastosowań w ochronie środowiska

### Wstęp

Bentonity naturalne, dzięki charakterystycznym właściwościom, tj. zdolność wymiany jonowej oraz zdolność pochłaniania wody, znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach. Do podstawowych dziedzin wykorzystujących bentonity należy zaliczyć także ochronę środowiska, gdzie stosowane są jako flokulanty i warstwowe bariery na składowiskach odpadów. Zdolność wymiany jonowej umożliwia modyfikowanie bentonitów naturalnych, co poszerza znacznie zakres zastosowania.

Podstawowe metody modyfikacji bentonitów obejmują aktywację kwasową, wprowadzanie związków nieorganicznych, które tworzą międzylamelarne podpory (*pillars*), podstawianie jonami metali przejściowych oraz organofilizację. W procesie organofilizacji właściwości hydrofilowe bentonitów naturalnych zmienione są na właściwości hydrofobowe. Bentonity zmodyfikowane za pomocą odpowiednio dobranych modyfikatorów znajdują zastosowanie do wytwarzania sorbentów do oczyszczania powietrza, wód i gruntów skażonych związkami organicznymi, a także ekranów zabezpieczających przed migracją tych zanieczyszczeń. Organobentonity mogą być stosowane do otrzymywania ekologicznych, wodorozcieńczalnych farb i lakierów oraz usuwania ropochodnych [1–6].

Głównym składnikiem bentonitów naturalnych jest montmorillonit (MMT), uwodniony glinokrzemian o budowie pakietowej. W praktyce występują bentonity o różnym składzie wynikającym z podstawień izomorficznych wewnątrz sieci jonów  $Al^{+3}$  jonami np.  $Mg^{+2}$ , i  $Fe^{+3}$ , jak również adsorpcji międzypakietowej kationów tj.  $Ca^{+2}$  i  $Na^{+}$ . Taka budowa MMT powoduje, że jest wysoce reaktywnym glinokrzemianem ulegającym reakcjom z różnymi cząstkami organicznymi na drodze wymiany jonów międzypakietowych na uwodnione kationy nieorganiczne i organiczne, włączając czwartorzędowe sole amoniowe [2–4].

W pracy przedstawiono wybrane wyniki badań doświadczalnych procesu organofilizacji bentonitu o 85% zawartości  $Na^{+}$ MMT. Celem badań była analiza wpływu skali oraz rodzaju modyfikatora na proces modyfikacji glinki. Badania wykonano z zastosowaniem MMT sodowego oraz modyfikatorów różniących się budową chemiczną i zawartością substancji kationowo czynnej w postaci alkoholowych roztworów zawierających chlorki czwartorzędowych soli amoniowych. Badania wykonano w dwóch skalach z zastosowaniem reaktorów o pojemności 1 i 40 dm<sup>3</sup> oraz odpowiednio, 50 i 1000 g bentonitu. Określono wydajność modyfikacji oraz wybrane właściwości otrzymanych organobentonitów, tj. wskaźnik pęcznienia, cm<sup>3</sup> i pojemność sorpcyjną CEC, mmol/100 g. Uzyskano zmodyfikowane glinki różniące się zdolnością sorpcyjną zależną od rodzaju zastosowanego modyfikatora i warunków prowadzenia procesu.

### Metodyka badań

#### Wzbogacanie (oczyszczanie)

O czystości minerału decyduje ilość zawartego w nim montmorillonitu. Montmorillonit (MMT) stanowi około 60–95% bentonitu. Pozostałe składniki to: kwarc, mika, piryty, skałen i wapień [6].

Przed modyfikacją bentonit SE (*Zakłady Górniczo-Metalowe* w Zębucu) wzbogacany był w MMT w procesie sedymentacji. Oczyszczanie prowadzono w leju *Imhoffa* o pojemności 1000 cm<sup>3</sup> z zastosowaniem zhomogenizowanej mieszaniny bentonitu surowego w wodzie. Zawieszinę mieszano przez 1 godzinę, przy prędkości mieszania 1200 obr/min. Następnie roztwór odstawiono na 24 godziny w celu opadnięcia zanieczyszczeń na dno leja po czym zmierzono objętość wytrąconego osadu. Po tym czasie zawieszinę z górnej części leja zlano (pozostawiając 100 cm<sup>3</sup>) do naczynia szklanego i przesączono aż do uzyskania kla-

rownego przesączu. Powstały osad wysuszone w suszarce, a następnie roztarto. Zanieczyszczenie z dolnej części leja również wysuszone. Obydwie próbki zostały zważone w celu procentowego wyznaczenia zawartości zanieczyszczeń. W przeprowadzonych badaniach oszacowano zawartość zanieczyszczeń w bentonicie SE na poziomie 15%.

#### Modyfikacja bentonitu

Przeprowadzono 6 modyfikacji z zastosowaniem 3 różnych soli amoniowych wyprodukowanych przez *ISCO Chemical Production, Spółka z o.o.* Kędzierzyn-Koźle, tj.: *Kamin RMR-50* (43,2% substancji kationowoczynnej), *Kamin RM2R-75* (75,8% substancji kationowoczynnej), *Kamin Super* (49% substancji kationowoczynnej), w skali laboratoryjnej (50 g bentonitu) i ćwierćtechnicznej (1000 g bentonitu). Modyfikacji poddawano bentonit oczyszczony wcześniej w procesie sedymentacji [7]. Modyfikacja bentonitu wzbogaconego realizowana była w 4-etapowym procesie obejmującym:

1. przygotowanie dyspersji glinki,
2. przygotowanie roztworu modyfikatora,
3. zmieszanie dyspersji z modyfikatorem w temperaturze pokojowej lub podwyższonej w czasie 2–12 h,
4. odfiltrowanie, odmycie niezwiązanej soli (do zaniku jonów chlorkowych) i suszenie.

Modyfikację w skali laboratoryjnej prowadzono w leju *Imhoffa* o pojemności 1000 cm<sup>3</sup> wypełnionego wodą, zaopatrzonego w mieszkadło elektryczne. Odważony, wzbogacony materiał wsypywano porcjami do momentu, gdy zawieszina bentonitu w wodzie stała się jednorodna. Następnie wkraplano porcjami z biurety, obliczoną wcześniej ilość IV-rzędowej soli amoniowej, przy jednoczesnym pomiarze *pH* i napięcia za pomocą pehametru. Zakończenie (stabilizację) procesu modyfikacji oceniano wzrokowo. Całkowity czas procesu modyfikacji wynosił 2 godziny. Następnie roztwór płukano za pomocą ok. 5–6 dm<sup>3</sup> wody destylowanej (sączenie próżniowe przez sączek *Büchnera*) w celu wymycia chlorków. Obecność chlorków sprawdzano 0,1 M roztworem  $AgNO_3$ . Powstały osad zmodyfikowanego bentonitu suszono w temperaturze pokojowej przez 24 godziny a następnie rozcierano w moździerzu.

Modyfikację w skali ćwierćtechnicznej realizowano w reaktorze o pojemności 40 dm<sup>3</sup>. Reaktor zaopatrzone był w płaszcz grzewczy i ieszadło. W celu minimalizacji strat ciepła reaktor był przykryty ekranem (folia aluminiowa). W reaktorze umieszczano zhomogenizowaną mieszaninę wzbogaconego bentonitu w wodzie, którą następnie podgrzewano do temperatury 60°C. Podobnie jak w skali laboratoryjnej, proces modyfikacji polegał na dodawaniu z wkraplacza odmierzonych ilości soli amoniowej. Obserwacje wzrokowe pozwalały kontrolować przebieg procesu (reaktor był przezroczysty). Całkowity czas procesu modyfikacji wynosił od 5 do 8 godzin. Po zakończeniu procesu zawieszinę odstawiano na 24 godziny w celu opadnięcia zanieczyszczeń na dno reaktora i wyodrębnieniu zmodyfikowanego produktu. Zawieszina ulegała podziałowi na 3 fazy: faza dolna – zanieczyszczenie, faza środkowa – zmodyfikowany bentonit, faza górna – woda. Kolejny etap polegał na sączeniu produktu syntezy i przemywaniu go wodą destylowaną w ilości 60–70 dm<sup>3</sup>. Następnie osad suszono w suszarce przez 4 dni, po czym rozdrabniano w młynie kulowym. Tak otrzymany bentonit zmodyfikowany poddawano badaniom w celu określenia właściwości tj. wskaźnik pęcznienia oraz pojemność sorpcyjną.

### Wyniki badań i dyskusja

Badanie wskaźnika pęcznienia bentonitów naturalnych i zmodyfikowanych w reaktorze 1000 cm<sup>3</sup> i 40 dm<sup>3</sup> przeprowadzono w wodzie i toluenie. Uzyskane wyniki w postaci średniej arytmetycznej trzech równoległych badań przedstawiono w tab. 1 i 2.

Tab. 1. Właściwości modyfikowanych bentonitów

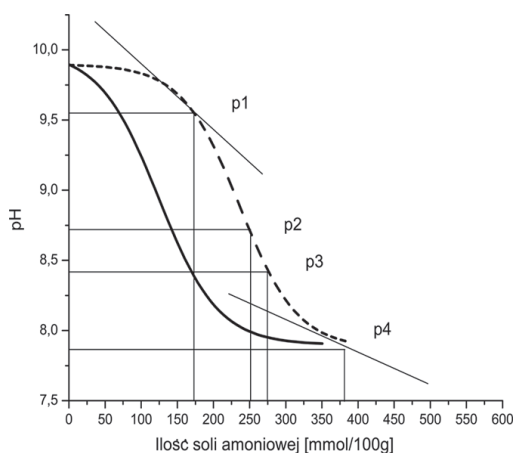
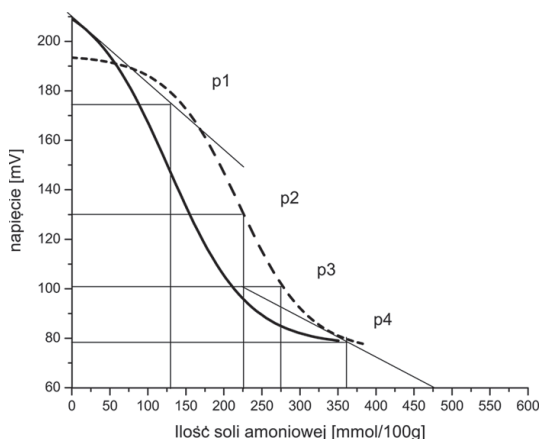
Skala	Rodzaj bentonitu	Modyfikator	Wydajność, %	Zawartość wody, %	Wsk. pęcznienia w toluenie, cm <sup>3</sup>	CEC, mmol/100 g
laboratoryjna	Na <sup>+</sup> MMT wzbogacony	Kamin RMR-50	78,44	5,82	22,3	81,89
		Kamin RM2R-75	68,89	2,75	18,25	69,00
		Kamin super	75,2	2,86	7,06	81,82
ćwierćtechniczna	Na <sup>+</sup> MMT wzbogacony	Kamin RMR-50	72,5	3,05	17,68	66,72
		Kamin RM2R-75	62,3	1,82	18,60	98,00
		Kamin super	64,2	1,61	10,19	89,10

Tab. 2. Wskaźnik pęcznienia bentonitów w wodzie

Rodzaj bentonitu	Wskaźnik pęcznienia w wodzie, [cm <sup>3</sup> ]
Na <sup>+</sup> MMT	18,76
Na <sup>+</sup> MMT wzbogacony	31,85

W tab. 1 zestawiono również wyniki badań dotyczące wydajności procesu modyfikacji (%) oraz pojemności sorpcyjnej zmodyfikowanych bentonitów (CEC). Wydajność procesu modyfikacji obliczono na podstawie pojemności sorpcyjnej bentonitu. Przyjęto, iż wynosi ona 120 mmol/100 g bentonitu (100%) [6]. Następnie obliczano masę molową danego modyfikatora i z prostych zależności chemicznych dochodzono do teoretycznej ilości związku zużywanego w procesie modyfikacji.

Do wyznaczenia pojemności sorpcyjnej wykorzystano wyniki pomiaru *pH* i napięcia (mV) w zależności od objętości wkraplanego roztworu modyfikatora. Tak uzyskane dane posłużyły do wykreślenia zależności *pH* i napięcia od ilości mmoli wkraplanej aminy. Na rys. 1 i 2 przedstawiono uzyskane w ten sposób dane dla modyfikatora Kamin RMR-50. Linia przerywaną oznaczono krzywe dla modyfikacji bentonitu w skali

Rys. 1. Wykres zależności zmian *pH* od ilości soli Kamin RMR-50 w reaktorach 1000 cm<sup>3</sup> i 40 dm<sup>3</sup>Rys. 2. Wykres zależności zmian napięcia od ilości soli Kamin RMR-50 w reaktorach 1000 cm<sup>3</sup> i 40 dm<sup>3</sup>

laboratoryjnej (objętość reaktora 1000 cm<sup>3</sup>, masa bentonitu 50 g), linią ciągłą modyfikację bentonitu w reaktorze w skali ćwierćtechnicznej (objętość reaktora 40 dm<sup>3</sup>, masa bentonitu 1000 g). Jak wynika z rys. 1 i 2, krzywe charakteryzujące modyfikację bentonitu w skali laboratoryjnej i ćwierćtechnicznej różnią się kształtem (krzywa wypukła i wklęsła). Natomiast w obu skalach podobnie przebiega proces modyfikacji. Początkowo modyfikacja zachodzi wolno, co charakteryzują niewielkie zmiany *pH* i napięcia w górnym obszarze krzywych. Od punktu charakterystycznego, *p1* wartości na krzywej zaczynają gwałtownie spadać, aż do kolejnego punktu, od którego szybkość zmian ponownie ulega zmniejszeniu. Obszar gwałtownego spadku wartości *pH* i napięcia na osi rzędnych, przy jednoczesnym wzroście ilości modyfikatora na osi odciętych zwany jest modyfikacją właściwą. W tym obszarze najlepiej zachodzi wymiana kationów krzemianu Na<sup>+</sup> przez kationy organiczne R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>. Na rys. 1 i 2 zaznaczone są cztery charakterystyczne punkty. Punkty te wyznaczone zostały graficznie poprzez podział obszaru modyfikacji właściwej na pół. Najpierw wykreślono dwie styczne do krzywej w górnym i dolnym punkcie charakterystycznym, *p1* i *p4*. Następnie prowadzono prostopadłe od tych punktów do osi rzędnych i odciętych, uzyskując w ten sposób dwa odcinki odpowiadające obszarowi modyfikacji właściwej. Następnie każdy z odcinków podzielono na pół i przyporządkowano odpowiadające im punkty *p2* i *p3*.

### Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzono proces modyfikacji bentonitów sodowych, wstępnie wzbogaconych w MMT w procesie sedymentacji, w dwóch skalach z zastosowaniem modyfikatorów różniących się długością łańcuchów alkilowych i % zawartością chlorków amoniowych (zawartością substancji kationowoczynnej). Dla wszystkich badanych modyfikatorów proces modyfikacji ma podobny, 3-etapowy przebieg, na który składają się modyfikacja wstępna – bardzo powolna o niewielkich zmianach *pH* i napięcia, modyfikacja właściwa, gdzie zachodzi najlepsza wymiana kationów Na<sup>+</sup> przez kationy organiczne R<sub>4</sub>N<sup>+</sup> oraz etap końcowy – ustabilizowanie się procesu.

Uzyskano nieco wyższą wydajność procesu modyfikacji w skali laboratoryjnej niż ćwierćtechnicznej, w zakresie, odpowiednio 68,9÷78,4 oraz 62,3÷72,5%. W obu skalach najwyższą wydajność procesu modyfikacji uzyskano z zastosowaniem modyfikatora o nazwie handlowej Kamin RMR-50, który zawiera mieszaninę chlorków alkilotrimetyloamoniowych (łańcuch alkilowy od C<sub>11</sub> do C<sub>17</sub>).

Zdolność wymiany kationowej, CEC bentonitu zmodyfikowanego z zastosowaniem modyfikatora Kamin RMR-50 w skali laboratoryjnej wynosi 81,89 mmol/100g i jest wyższa od pojemności uzyskanej dla tego modyfikatora w skali ćwierćtechnicznej (66,7 mmol/100 g).

Oznaczenie wskaźnika pęcznienia w wodzie bentonitów modyfikowanych okazało się niemożliwe, gdyż badane próbki nie opadały w cylindrze z wodą (brak sedymentacji). Oznacza to, że zmieniły hydrofilowy charakter na hydrofobowy. W ośrodku hydrofobowym – toulenie największy wskaźnik pęcznienia wynoszący 22,3 cm<sup>3</sup> otrzymano dla modyfikatora Kamin RMR-50 w skali laboratoryjnej. Wskaźnik ten uzyskany w skali ćwierćtechnicznej jest też wysoki – 17,68 cm<sup>3</sup>. Zawartość wody w bentonitach modyfikowanych w zakresie 1,61–5,82% jest niewielka w porównaniu z bentonitem wzbogaconym, niemodyfikowanym (31,85 cm<sup>3</sup>), co również świadczy o właściwościach hydrofobowych.

Zmodyfikowane bentonity mogą być zastosowane jako sorbenty do usuwania ropopochodnych. Badania będą kontynuowane w celu określenia zdolności sorpcyjnej.

### LITERATURA

- [1] M. Oleksy, M. Heneczowski: Polimery **53**, nr 3, 219 (2008).
- [2] Z. Rrawijfih, N. Nsour, J. Colloid: Interface Sci. **298**, 39 (2006).
- [3] S. Gitipour, M.T. Bawers, W. Huff, E. Bodoeci: Spill Sci. Technol. Bull. **4**, 155 (1997).
- [4] F. Tomul, S. Balci: G. U. J. Sci. **21**, 21 (2002).
- [5] G. Yuan, L. Wu: Sci. Technol. Adv. Materials, **8**, 60 (2008).
- [6] O. Carmody, R. Frost, Y. Xi, S. Kokot, J. Colloid: Interface Sci. **305**, 17 (2007).
- [7] M. Bobrowska: Oczyszczanie i modyfikacja naturalnych bentonitów. Praca magisterska pod kierunkiem M. Kacperskiego, Szczecin, 2005 (niepubl.).