

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ НАВБАХОРСКОГО БЕНТОНИТА ДЛЯ СОЗДАНИЯ АДСОРБЕНТОВ

Икромжон Мамадолиев

Самаркандского филиала Ташкентского международного университета

Кимё, PhD. доцент

Абдикамалова Азиза Бахтияровна

д-р хим. наук, Институт общей и неорганической химии, Республика

Узбекистан, г. Ташкент

Олия Шарипова

Самаркандского филиала Ташкентского международного университета

Кимё. DSc. Профессор.

Шерзод Бахронов

Самаркандского филиала Ташкентского международного университета

Кимё, PhD. Доцент.

Абдихаким Каржавов

Самаркандский государственный медицинский университет

Самаркандская область, Узбекистан

Аннотация. Предметом исследования являются методы модифицирования щелочного и щелочно-земельного бентонита с растворами $\text{Ca}+\text{Zn}+\text{Mn}$ и $\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Mn}$, установление их текстурных и адсорбционных активностей по отношению неорганическим ионам (Cu^{2+} , PO_4^{3-}), нефтепродуктам из водных растворов, а также молекул воды и бензола из газовой среды. исследование состава, структуры исходных бентонитовых глин щелочной и щелочноземельной природы, установление их текстурных характеристик и адсорбционной активности по отношению к органическим и неорганическим адсорбатам. Исследование влияния процессов обогащения щелочного и щелочноземельного бентонита и модифицирования смесями пленкообразующих ионов ($\text{Ca}+\text{Zn}+\text{Mn}$ и $\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Mn}$) на структуру и состав полученных бентонитов. Установление влияния обогащения и модифицирования на текстурные характеристики бентонитов. Изучение кинетики адсорбции тяжелых металлов и фосфат иона, установление характеристик пористой структуры на основе данных адсорбции паров воды и бензола. Установлено, что изменение минералогического состава при обогащении влияет на дисперсность изучаемых образцов и повышает фракции размерами менее 1 мкм в 1,93 и 2,8 раза, соответственно для образцов Б1 и Б2. установлены оптимальные условия для модификации бентонитов Б1 и Б2 с растворами солей (Fe^{3+} , Ca^{2+}), что способствует повышению удельной поверхности данных образцов от 56,3 и 42,7 до 146,1 и 115,2 м²/г;

Они содержат SiO_2 и Al_2O_3 как основные компоненты, что типично для бентонитовых глин. Оба образца содержат Fe_2O_3 , FeO , P_2O_5 , SO_3 и CO_2 в сравнимых

количествах. Анализ гранулометрического состава был выполнен методом непрерывного взвешивания осадка.

Ключевые слова: бентонит, щелочно-земельного, модификации глин, гранулометр состава, слоистых силикат, Навбахорского метсорожения.

STUDY OF THE COMPOSITION AND STRUCTURAL FEATURES OF NAVBAKHOR BENTONITE FOR THE CREATION OF ADSORBENTS

Ikromjon Mamadoliyev

Samarkand branch of Tashkent International Kimyo University, PhD. Associate
Professor

Abdikamalova Aziza Bakhtiyarovna

Doctor of Chemical Sciences, Institute of General and Inorganic Chemistry,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Olia Sharipova

Samarkand branch of Tashkent International Kimyo University. DSc. Professor

Sherzod Bakhronov

Samarkand branch of Tashkent International Kimyo University, PhD. Associate
Professor

Abdikhakim Karzhavov

Samarkand State Medical University
Samarkand region, Uzbekistan

Abstract. Abstract. The subject of the study is the methods of modifying alkaline and alkaline-earth bentonite with $\text{Ca}+\text{Zn}+\text{Mn}$ and $\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Mn}$ solutions, establishing their textural and adsorption activities in relation to inorganic ions (Cu^{2+} , PO_4^{3-}), oil products from aqueous solutions, as well as water and benzene molecules from a gaseous medium. Study of the composition and structure of the original bentonite clays of alkaline and alkaline-earth nature, establishing their textural characteristics and adsorption activity in relation to organic and inorganic adsorbates. Study of the effect of enrichment processes of alkaline and alkaline-earth bentonite and modification with mixtures of film-forming ions ($\text{Ca}+\text{Zn}+\text{Mn}$ and $\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Mn}$) on the structure and composition of the obtained bentonites. Establishing the effect of enrichment and modification on the textural characteristics of bentonites. Study of the kinetics of heavy metal and phosphate ion adsorption, establishment of the characteristics of the porous structure based on the adsorption data of water vapor and benzene. It was found that the change in the mineralogical composition during enrichment affects the dispersion of the studied samples and increases the fractions with sizes less than $1\text{ }\mu\text{m}$ by 1.93 and 2.8 times, respectively, for samples B1 and B2. Optimal conditions for modification of bentonites B1 and B2 with salt solutions (Fe^{3+} , Ca^{2+}) were established, which contributes to an increase in the specific surface area of these samples from 56.3 and 42.7 to 146.1 and

115.2 m²/g; They contain SiO₂ and Al₂O₃ as the main components, which is typical for bentonite clays. Both samples contain Fe₂O₃, FeO, P₂O₅, SO₃ and CO₂ in comparable quantities. The analysis of the granulometric composition was performed by continuous sediment weighing.

Keywords: bentonite, alkaline earth, clay modifications, granulometric composition, layered silicate, Navbakhor metropolitan area.

Введение. С каждым годом в мире наблюдается увеличение негативного воздействия человека на различные элементы окружающей природной среды. Это проявляется в загрязнении воздуха и почвы, увеличении выбросов различных вредных веществ в природные водные объекты через сточные воды, что влечет за собой возрастающие проблемы для здоровья населения [1,2]. Факторы окружающей среды играют важную роль в формировании здоровья человека среди множества других факторов [3].

Особое значение имеет вопрос качества питьевой, природной, технической и сточной воды. В настоящее время, когда пресная вода становится дефицитом, более чем 1,1 миллиарда человек уже сталкиваются с этой проблемой. По прогнозам ученых, к 2025 году их число в мире возрастет до более чем 3 миллиардов [4]. Качество воды оказывает значительное влияние на здоровье человека. В результате промышленной деятельности человека водоемы стали загрязняться различными вредными веществами, такими как металлы в ионной форме, нефтепродукты, токсичные синтетические вещества и другие загрязнители [5].

В последние годы особое внимание уделяется проблеме загрязнения гидросферы так называемыми «тяжелыми металлами». Главными источниками этих металлов являются естественные горные образования (магматические и осадочные породы) и их компоненты. Также техногенными источниками тяжелых металлов являются промышленные секторы, такие как горнодобыча, черная и цветная металлургия, цементное производство, машиностроение, металлообработка, производство приборов и другие отрасли [6-8]. В настоящее время различные предприятия, занимающиеся гальваническими покрытиями и химической обработкой металлов, высыпают тысячи тонн высокотоксичных тяжелых металлов, таких как хром, никель, свинец, медь, кадмий, цинк, олово и другие, в окружающую среду.

С целью выявления потенциальных сорбентов были исследованы монтмориллонитовые глины Навбахорского месторождения (Навоийская область). Данное месторождение было выбрано среди других месторождений Узбекистана на основании того, что глины этого месторождения имеют более высокое содержание монтмориллонита [7], и общие запасы. На данном месторождении имеется ранее действующий карьер по добыче глин. Отбор проб производился только после производства работ по расчистке откосов и уступов карьера. На расчищенной поверхности бороздой с сечением 10x10 см отбирались послойно

пробы. Глины опробовались послойно. Интервал проб не превышал 3-4 м. В карьере встречается как щелочные (Б1) и щелочно-земельные (Б2) бентониты. Образцы глин Б1 зеленовато-серые, жирные на ощупь и плотные при высыхании, Б2 светло-зеленого цвета, визуально представляют собой крепкую осадочную породу с небольшими неравномерными включениями полевого шпата.

Экспериментальная часть. Для установления структуры и состава данных образцов бентонита были проведены анализы, как рентгенофазовый, электронно-микроскопический, термический, спектральный.

Рентгеновские дифрактограммы получены на рентгеновском дифрактометре XRD Empyrean PANalytical с возможностью минимального шага сканирования $0,0001^\circ$ и воспроизводимостью установки угла $<0,0002^\circ$. Современный дифрактометр позволяет проводить съемку и обработку данных при помощи персонального компьютера с использованием пакетов программ PDWin и PELDos, предназначенных для автоматизации процесса съемки, обработки дифрактограмм и решения различных кристаллографических задач для поли кристаллических материалов.

Химический состав природных глин, определенный методом классической аналитической химии представлен следующими оксидами (табл. 1).

Таблица 1.

Химический состав природных образцов бентонитовых глин, % масс.

Оксиды	Содержание, % на сухое вещество	
	Б1	Б2
SiO ₂	57,8	61,2
Al ₂ O ₃	15,1	15,9
Fe ₂ O ₃	2,6	2,3
FeO	2,3	3,1
CaO	0,8	3,2
MgO	1,3	3,1
Na ₂ O	3,1	1,1
K ₂ O	1,5	0,6
P ₂ O ₅	0,2	0,3
SO ₃	0,4	0,3
CO ₂	0,4	0,3
п.п.п.	14,5	8,5

Содержание SiO₂ выше в Б2 (61,2%) по сравнению с Б1 (57,8%). Б2 содержит значительно больше CaO (3,2%), чем Б1 (0,8%). Это указывает на наличие более высокого содержания кальция в щелочно-земельном бентоните.

Как и CaO, содержание MgO также выше в Б2 (3,1%) по сравнению с Б1

(1,3%). Б1 имеет больший процент Na_2O (3,1%) по сравнению с Б2 (1,1%). Это указывает на наличие более высокого содержания натрия в щелочном бентоните. Содержание K_2O ниже в Б2 (0,6%) по сравнению с Б1 (1,5%).

Показатель п.п.п. noticeably выше в Б1 (14,5%) по сравнению с Б2 (8,5%).

Таким образом, при выборе между этими двумя образцами для конкретного применения необходимо учитывать их химический состав, особенно содержание кальция, магния и натрия, которые могут существенно влиять на свойства бентонита.

Минералогический состав изучаемых образцов определен на основании рентгеновского фазового анализа (РФА) (рис. 1).

Этот рефлекс указывает на то, что образец Б1 представляет собой типичный щелочной бентонит с хорошей степенью кристалличности и слоистой структурой. Щелочные бентониты, особенно те, которые содержат натрий в качестве обменного катиона, как указано данными для образца Б1, обычно обладают высокой пластичностью и водопоглощающей способностью.

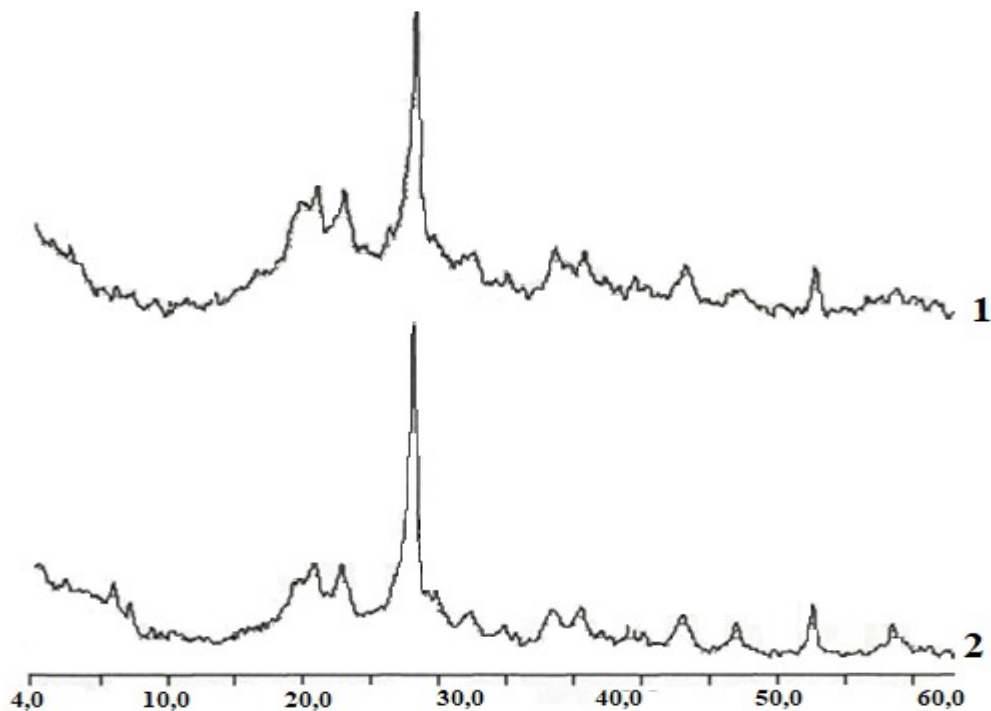
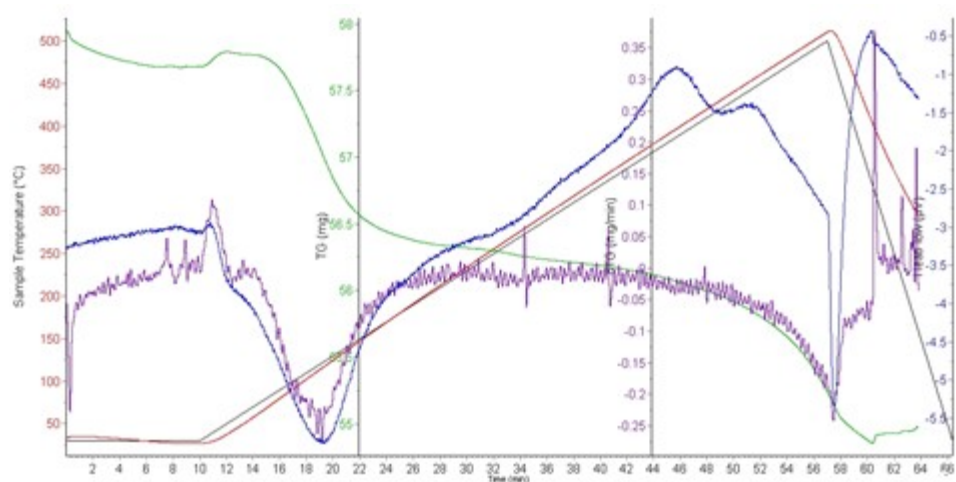


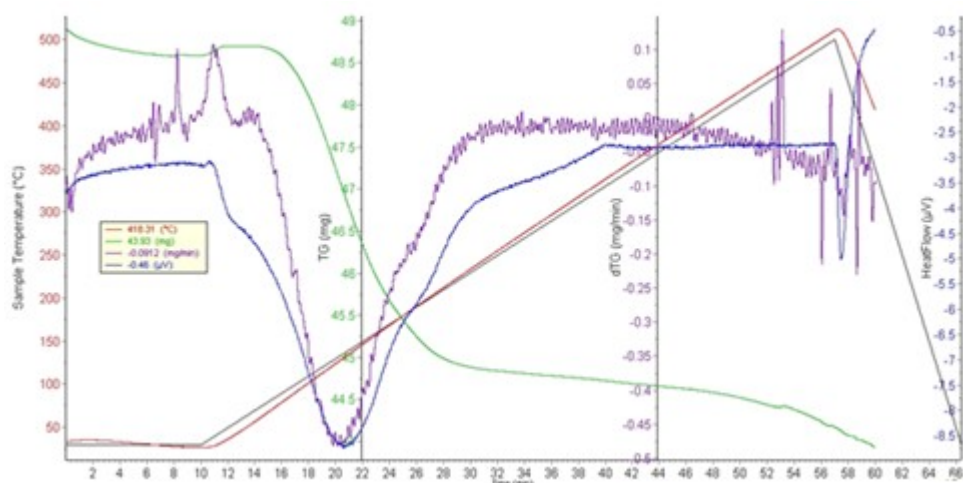
Рис. 1 Дифрактограммы образцов бентонита: 1) Б1; 2) Б2.

Рефлекс $d_{001}=1,47$ показывает, что монтмориллонит в образце Б2 представлен преимущественно кальциевой и магниевой формой. Наличие рефлекса $d_{020} = 0.446$ нм характеризует диоктаэдрическую структуру монтмориллонита, что подтверждает его слоистую геометрию с двумя октаэдрическими слоями алюминия или магния, разделяемыми тетраэдрическим слоем кремния.

Данные термического анализа полностью соответствуют результатам РФА. Термограммы Б1 и Б2 отличаются расположением и глубиной эндотермических эффектов (рис. 2).



1)



2)

Рис. 2 Результаты термического анализа глин: 1) Б1; 2) Б2.

Полученная дериватограмма состоит из 4 кривых. Анализ кривой динамического термогравиметрического анализа (DTGA) (кривая 2) показывает, что на кривой в основном содержатся 2 различные пики разложения, что соответствует температуре 63-148°C и 159-477°C. Первый интенсивный эндотермический эффект у НЩБ обнаруживается при температурах 55-157°C и их интенсивность значительно больше по сравнению с интенсивностью КР, что связано гидрофильностью глин за счет различного преобладания того или иного обменного катиона в составе монтмориллонитовых минералов. Изменение массы в диапазоне температур 166-457°C наоборот заметно меньше.

Также образцы различаются по значениям скорости разложения (мг/мин) и по количеству расхода энергии ($\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$) для разрыва химических связей в составе бентонитов, что показано в табл. 2.

Таблица 2

Показатели термического анализа

№	Температура, °C	Уменьшение массы, г	Скорость разложения	Количество энергии ($\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$)
---	-----------------	---------------------	---------------------	---

				вещества, мг/мин			
		Б1	Б2	Б1	Б2	Б1	Б2
1	50	0,221	0,561	0,135	0,132	1,51	1,51
2	100	0,839	1,991	0,561	0,451	2,63	2,91
3	200	1,091	2,031	0,661	0,458	2,19	1,98
4	300	1,151	3,240	0,401	0,268	3,18	2,97
5	400	2,591	4,190	0,818	0,225	1,96	1,15
6	500	3,091	4,571	0,512	0,501	2,99	2,23

Как можно увидеть из данных табл. 2 на каждом этапе повышения температуры у обоих образцов наблюдается уменьшение массы, что указывает на наличие процессов дегидратации, окисления или разложения вещества.

Образец Б2 в большей степени теряет массу на всех этапах термического анализа по сравнению с Б1. Это может говорить о том, что в составе Б2 присутствует больше воды или других легкоиспаряющихся компонентов.

Скорость разложения вещества на начальных этапах (50 и 100°C) скорость разложения у Б1 выше, чем у Б2. При 200°C скорость разложения у обоих образцов почти одинакова. На последующих этапах (более 300°C) скорость разложения у Б1 систематически уменьшается, в то время как у Б2 она сначала снижается, затем повышается.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Определение гранулометрического состава проводили несколькими методами. Сначала использовали метод отмучивания с полным выделением фракций. Метод основан на принципе различной скорости свободного осаждения частиц твердого тела под воздействием силы тяжести в жидкости. В данной работе были выделены и собраны глинистые фракции с размерами частиц менее 100 мкм, 1 мкм. Содержание каждой фракции в 100 г глины определено в % по массе. Результаты гранулометрического состава представлены в табл. 3.

Таблица 3.

Гранулометрический состав глин*, %

Образец	≥ 100	$100 \geq 50$	$50 \geq 10$	$10 \geq 5$	$5 \geq 1$	$1 \geq$
Б1	31,2	28,8	10,4	1,2	20,2	8,2
Б2	39,3	29,1	8,6	0,7	19,2	3,1

*-размеры приведены в мкм.

На основе представленной таблицы 2.3, отображающей гранулометрический состав глин, можно сделать следующие выводы: в образце Б1 содержание крупных частиц составляет 31,2%, в то время как для Б2 таких частиц больше и составляет 39,3%. Следовательно, Б2 более крупнозернистый по сравнению с Б1.

Образцы Б1 и Б2 имеют схожий гранулометрический состав в этом диапазоне – 28,8% и 29,1% соответственно. Б1 содержит 8,2% частиц размера $1 \geq$, что значительно больше, чем в образце Б2, где таких частиц всего 3,1%. Это

указывает на то, что Б1 имеет более высокую долю ультратонких частиц по сравнению с Б2.

При характеристике катионообменного комплекса определяли содержание обменных катионов и показатели кислотно-основных свойств материалов. К ним относятся – гидролитическая кислотность, обменная кислотность и активная кислотность. Для процесса катионного обмена наиболее значима обменная кислотность, так как протоны водорода этого типа кислотности вступают в реакции обмена в первую очередь и таким образом являются первыми конкурентами для обменных катионов.

Состав и состояние катионообменного комплекса, глинистых образцов определяли по методике, изложенной в [8]. Результаты определения обменных катионов приведены в табл. 4.

Таблица 4.

Состав и состояние катионообменного комплекса природных глин

Образец	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Σ _{катион}	рН водной вытяжки	рН солевой вытяжки	Н _{обм} , ммольэкв/100 г
	мгэкв/100 г							
Б1	46, 3	8, 6	11, 2	14,5	80,6	7,8	6,7	0,169
Б2	12, 2	9, 7	28, 1	15,6	65,5	7,6	6,3	0,108

В глине Б1 доминирующим катионом является Na⁺ (46,3 мгэкв/100 г), в то время как в глине Б2 – это Ca²⁺ (28,1 мгэкв/100 г). Это указывает на различное минералогическое происхождение или различия в условиях формирования этих глин. Например, глина с высоким содержанием Na⁺ может указывать на более высокую концентрацию монтмориллонита или других смектитовых минералов, которые часто ассоциируются с натриевыми средами. Глина Б1 имеет больший катионообменный комплекс (80,6 мгэкв/100 г) по сравнению с глиной Б2 (65,5 мгэкв/100 г). Это может свидетельствовать о том, что в глине Б1 присутствует больше слоистых минералов с катионообменными свойствами.

Закключение. Минералогическое исследование подтвердило доминирование монтмориллонита в образцах Б1 и Б2, свидетельствуя о высоком содержании этого активного сорбента в глинах. Электронно-микроскопическая характеристика указывает на разнообразие форм монтмориллонитовых агрегатов, что отражает разницу в микроструктуре минералов между образцами. Химический состав глин разнообразен, особенно по содержанию элементов О, Si, Al, Na и Ca, что подтверждает различия в их минералогических свойствах. Б2 преимущественно содержит крупные и средние частицы, в то время как глина Б1 богата мелкодисперсными частицами. Анализ глин Б1 и Б2 выявил существенные различия в их катионном составе и свойствах. Глина Б1 обладает доминирующим

содержанием катиона Na^+ и выше катионообменным комплексом по сравнению с глиной Б2, где доминирует Ca^{2+} . Эти различия свидетельствуют о разной минералогической природе и условиях формирования данных глин. Высокая катионообменная способность глины Б1 указывает на преобладание в ее составе слоистых минералов, таких как смектиты. Анализ текстурных характеристик образцов глин Б1 и Б2 показал их существенные различия. Удельная поверхность образца Б1 значительно превосходит аналогичный показатель у образца Б2, что указывает на более высокий адсорбционный потенциал этого образца. В то же время, объем и средний размер микропор у образца Б2 больше, что может отражать его способность к более интенсивному взаимодействию с веществами в каталитических процессах. Кинетические исследования процесса адсорбции показали, что начальная скорость сорбции катионов металлов максимальна, особенно выделяется первая активная стадия адсорбции. Образец Б1 демонстрирует более высокую активность адсорбции в начальный период времени, что может быть связано с электростатическими взаимодействиями и большей плотностью активных мест на поверхности. В дальнейшем, происходит замедление процесса адсорбции из-за уменьшения активности пограничного слоя и миграции катионов к активным местам внутри сорбента. Отмечено различие в сорбции ионов меди и свинца на глинах Б1 и Б2. Изотермы адсорбции для Б1 характеризуются ступенчатым профилем, в то время как для Б2 наблюдается более равномерное нарастание. Это может быть связано с химической и минералогической природой образцов и разницей в их пористой структуре.

Список литературы:

1. Paygamov, R., Mexmonxonov, M., Abdikamalova, A., Eshmetov, I., Ergashev, O. Adsorption properties of carbon adsorbents based on wood waste / E3S Web of Conferences, 2023, 401, 02013
2. Usmanov R.M., Abdikamalova A.B., Eshmetov I.D., Kuldasheva Sh.A Obtaining coal adsorbents based on local wood waste, research of their physico-chemical and adsorption properties Journal of Critical Reviews 12 (7), 2394-5125.
3. Чистяков, Б. Е. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – «добро» или «зло» для обитателей земли / Б. Е. Чистяков // Материалы научной сессии «Экологические проблемы производства и потребления Поверхностно-активных веществ». – Москва, 2007. – С. 3-5.
4. Salikhanova, D., Kuldasheva, S., Eshmetov, I., Abdurakhimov, S., & Usmanov, R. M. (2018). Cleaning of wastewater for fatty production by waste of sugar production-defecate. Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, 9(10), 82-86.
5. Mamadoliev Ikromjon Ilkhomidinovich. Study Of The Sorption And Textural Properties Of Bentonite And Kaolin // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences Scientific journal 2019. № 11–12. С 33-38.

6. I.I. Mamadoliev, N.I. Fayzullaev. Optimization of the Activation Conditions of High Silicon Zeolite // International Journal of Advanced Science and Technology IJAST Journal. Vol. 29, No. 03, (2020), pp. 6807 – 6813 (Scopus)

7. I.I. Mamadoliev., N.I. Fayzullaev, K.M. Khalikov International Journal of Control and Automation Vol. 13, No. 2, (2020), pp. 703 - 709 IJCA (Scopus).

8. N.I. Fayzullaev., I.I. Mamadoliev. Mahalliy Xomashyolardan Olingan Yuqori Kremniyli Seolitli Sistemalarining Xarakteristikalarini// Научный вестник Самаркандского государственного университета. 2020-yil, 1 (119) 52-56 б.