

УДК 539.032.673:539.033

Г.М. Сокол, А.Я. Ганзюк

*Хмельницький національний університет, Україна***ОТРИМАННЯ ГІДРОФОБНИХ ОРГАНОМІНЕРАЛЬНИХ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ САПОНІТУ**

Досліджено спосіб модифікації поверхні сапонітових глин водними емульсіями поліорганосилоксанів, з метою отримання гідрофобних нафтових сорбентів. Встановлено оптимальні концентрації модифікаторів та їх витрати по відношенню до маси мінералу. Проведено дослідження з визначення гідрофобності поверхні отриманих сорбційних матеріалів, які підтверджують утворення гідрофобного моношару поліорганосилоксанів на поверхні глинистого мінералу в результаті модифікації. Отримані гідрофобні матеріали характеризуються високою плавучістю та сорбційною здатністю по відношенню до нафтопродуктів.

Ключові слова: сапоніт, глинисті мінерали, сорбційні матеріали, модифікація, гідрофобізація, поліорганосилоксани.

H.M. Sokol, A.Y. Ganziuk

OBTAINING OF HYDROPHOBIC ORGANOMINERAL SORPTION MATERIALS BASED ON SAPONITE

A recent article is devoted to development of methods for obtaining of hydrophobic sorption materials by modifying the surface of the saponite raw mineral. Modification of the saponite clays of the Tashkiv deposit by polyorganosiloxanes were used to obtain hydrophobic sorbent materials for oil elimination from water. Infrared spectroscopy and scanning electron microscopy were used for the characterization of structural features and physicochemical properties of obtained sorption materials.

The results of the research allow us to confirm the formation of hydrophobic polyorganosiloxanes monolayer on the surface of clay minerals as a result of the modification. Obtained hydrophobic sorption materials, characterized by high buoyancy.

Keywords: saponite, clay minerals, sorbent materials, modification, hydrophobization, polyorganosiloxanes.

Г.М. Сокол, А.Я. Ганзюк

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОФОБНЫХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ САПОНИТА

Исследован способ модификации поверхности сапонитовых глин водными эмульсиями полиорганосилоксанов, с целью получения гидрофобных нефтяных сорбентов. Установлены оптимальные концентрации модификаторов и их расходы по отношению к массе минерала. Проведенные исследования по определению гидрофобности поверхности полученных сорбционных материалов, подтверждают образование гидрофобного монослоя полиорганосилоксанов на поверхности глинистого минерала в результате модификации.

Полученные гидрофобные сорбционные материалы характеризуются высокой плавучестью и сорбционной способностью по отношению к нефтепродуктам.

Ключевые слова: сапонит, глинистые минералы, сорбционные материалы, модификация, гидрофобизация, полиорганосилоксаны.

Підвищена увага до проблем навколишнього середовища спричиняє необхідність створення нових матеріалів з функціональними властивостями. Серед методів, які успішно застосовуються для ліквідації нафтових розливів із поверхні води, сорбційна очистка є однією з найбільш ефективних [1, 2]. Неодмінною умовою використання сорбентів є відповідність їх якості, висунутої до даного процесу. До них пред'являються обов'язкові вимоги: при контакті з водною поверхнею гранули сорбенту повинні збирати нафтопродукти і не адсорбувати воду. Такий сорбент повинен залишатися на поверхні тривалий час, не допускаючи витоку нафти назад у воду [3]. Перспективним напрямком є модифікація поверхні природних мінералів органічними сполуками, які містять відповідні функціональні групи. Природні глинисті матеріали при контакті з водними розчинами мають властивість до набухання, оскільки володіють гідрофільною поверхнею. Однак, явище гідрофобності в природних умовах зустрічається порівняно рідко. Надати гідрофобності поверхні глини можливо шляхом іононого обміну природних неорганічних катіонів (Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+}) на органічні [4] шляхом створення на поверхні мінералів тонких шарів гідрофобізаторів кремнійорганічної природи.

Найбільш часто для приготування органоглин використовуються монтморилонітові глини [5-8], які характеризуються шаровою структурою типу 2:1.

Мета роботи – отримання гідрофобних сорбційних матеріалів з високою плавучістю.

Об'єктом дослідження є закономірності модифікації глинистих мінералів для отримання гідрофобних сорбційних матеріалів.

Предметом дослідження є органомінеральний сорбційний матеріал на основі сапоніту, його властивості та способи отримання.

Матеріали та методи

Матеріали

Зразки сапонітової глини Ташківського родовища, які використано в роботі, отримані методом усереднення проб, взятих безпосередньо у кар'єрі, розмелені до дрібнодисперсного порошку та відфракціоновані ситовим методом до фракції ≤ 1 мм. Елементний склад природного сапоніту досліджений за допомогою енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного методу наведено у роботі [9]. У якості модифікаторів використано водорозчинні емульсії поліорганолсилоксанів: полісилоксан (ПС), полідиметилсилоксан (ПДМС).

Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія

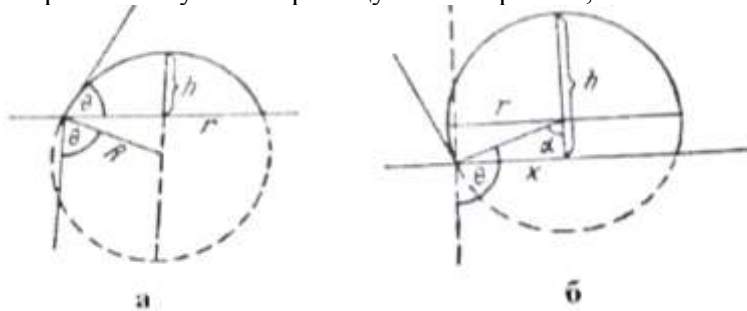
ІЧ спектри пропускання записували на спектрометрі Thermo Nicolet Nexus FTIR (США) та "Shimadzu FTIR" (Японія) в області $4000-400$ cm^{-1} . Для обробки спектрів використано програмне забезпечення фірми-постачальника. ІЧ спектри відбиття в цій же області записували з використанням пристрою "SMART Collector" при роздільній здатності 8 cm^{-1} . Зразки змішували з попередньо прожареним KBr (spectroscopy, "Aldrich") у співвідношенні зразок/KBr- 1:40.

Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ)

Структуру та морфологію поверхні модифікованого зразків сапоніту досліджено за допомогою скануючої електронної мікроскопії з сфокусованим іонним променем SEM/FIB [ZEISS](#) (Німеччина).

Оцінка гідрофобності сапонітових глин

Гідрофобні властивості визначали згідно методики, описаної Градусом Л. Я. [10], по зміні крайового кута змочування водою таблетки з пресованого зразка глини. Краплю води на таблетці фотографували та визначали крайовий кут по формі краплі на екрані комп'ютера. Для цього вимірювали висоту h краплі і радіус або діаметр площі контакту краплі з поверхнею r (рисунок). Точність вимірювань крайового кута не перевищувала як правило, 5° .



а – для кутів $\theta < 90^\circ$; б – для кутів $\theta > 90^\circ$

Рис. 1. Схема визначення крайового кута змочування

Значення крайового кута розраховують за наступними формулами:

- для кутів $\theta < 90^\circ$ (рисунок 1, а):

$$\text{tg}\theta = 2rh/(r^2-h^2)$$

- для кутів $\theta > 90^\circ$ (рисунок 1, б), коли крапля води не змочує поверхню:

$$\text{tg}\theta = (\sqrt{2hr-h^2})/(r-h)$$

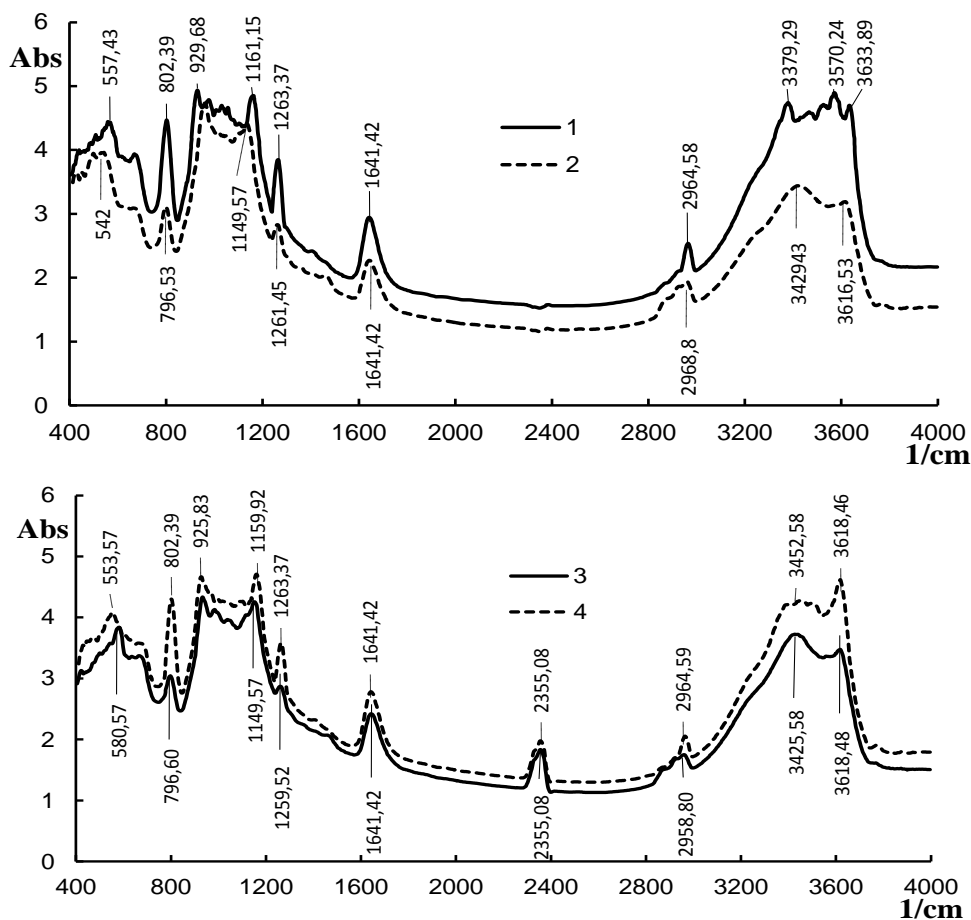
Кут змочування θ визначали за показниками величини $\text{tg}\theta$.

Плавуність сорбентів визначали за методом, описаним Каменщиковим Ф.А. для нафтових сорбентів [11]. Наважку сорбенту масою від 0,25 до 3 г поміщали у склянку об'ємом 50 мл, на половину заповнену водою. Товщина шару сорбенту в мірних склянках становила 1 - 2 мм (0,25 г), 3 - 5 мм (0,5 г), 5 - 7 мм (1 г), 10 мм (1,5 г) і 20 мм (3 г). Час контакту сорбенту з водою становив: 1 серія - 12-годин; 2 серія - 24-години; 3 серія - 36-годин; 4 серія - 48-годин; 5 серія - 96-годин. По закінченню заданого часу сорбент, що залишився на плаву, видаляли, сушили в сушильній шафі при температурі 103 ± 1 $^\circ\text{C}$ протягом 2-х годин, до постійної ваги і за різницею мас визначали кількість сорбенту, що потонув.

Результати досліджень

Як для природних, так і модифікованих зразків сапонітових глин спектри ІЧ (Рис.2) вказують на існування різних типів структурних зв'язків і функціональних груп. Високочастотна область спектру містить широку смугу поглинання складної форми при 3700 і 3000 cm^{-1} , що

відповідає валентним коливанням різних груп ОН. Відповідно до даної області можливо ідентифікувати ізоморфні заміщення в октаедричному шарі.



1,2 - Сапоніт природний, модифікований ПДМС і ПС

3,4 - Кислотно активований сапоніт, модифікований ПДМС і ПС

Рис. 2. ІЧ спектри пропускання природних і кислотно активованих сапонітів, модифікованих поліорганосилоксанами

ІЧ-спектри модифікованих глин, відображають зміни в їх структурі, поряд з смугою, що відноситься до валентних коливань ОН груп, відмічається більш слабка і розмита смуга деформаційних коливань молекул H_2O з частотою 1641cm^{-1} . Наявність оксигено-кремнієвих ланцюгів $-Si-O-Si-$ у структурі модифікованого поліорганосилоксанами мінералу представлена коливаннями з частотою $796-802\text{cm}^{-1}$, $-O-Si-O-$ з частотою $542-580\text{cm}^{-1}$, а $-Si-O-$ з частотою 945cm^{-1} .

Структуру та морфологію поверхні природного і модифікованого зразків сапоніту досліджено за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ).

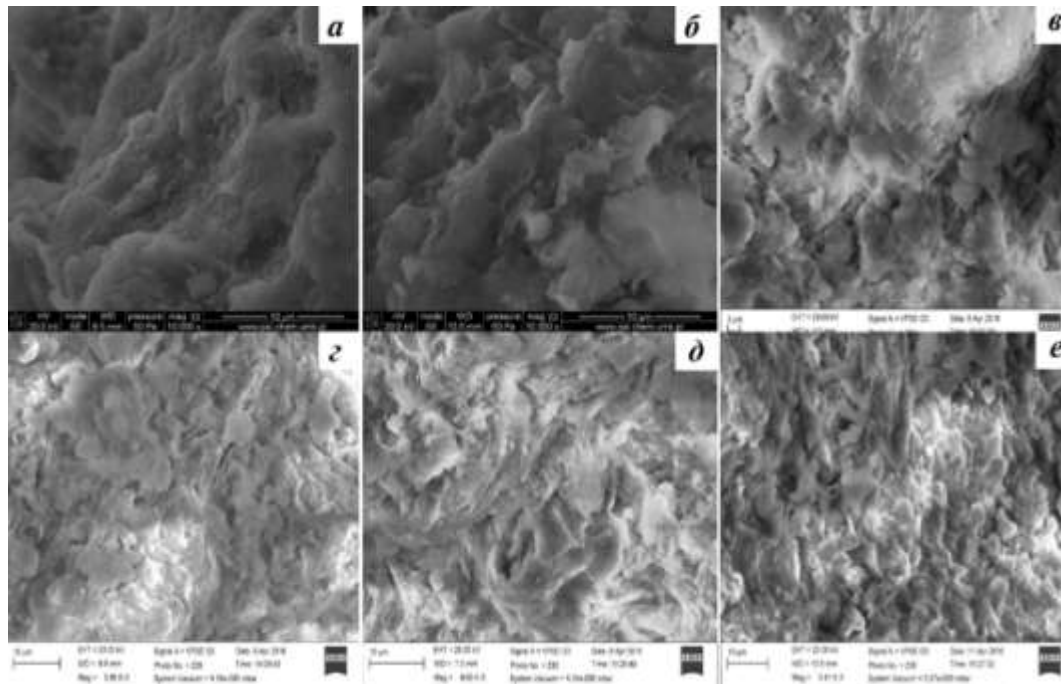


Рис.3. Мікрофотографії СЕМ для зразків сапоніту: а - природний, б- кислотно активований, в- кислотно активований, модиф. ПДМС, г- природний модиф. ПДМС, д- природний модиф. ПС, е- кислотно активований, модиф. ПС

На електронно-мікроскопічних знімках (рис. 3 а-е) представлена морфологія структури зразків сапоніту природної та модифікованої форм у вигляді безформених купчастих агрегатів, складених із тонкодисперсних глинистих частинок. Зразки модифікованих форм сапоніту дещо відрізняються диспергованістю глинистих агрегатів та істотним збільшенням дрібних еластичних агрегатів. На знімках також простежується орієнтація полісилоксанових плівок на поверхні частинок мінералу, при цьому не спостерігається утворення суцільного покриття і закриття міжшарового простору.

Гідрофобність поверхні отриманих органомінеральних матеріалів визначено за показниками крайових кутів змочування та за плавучістю. Результати досліджень представлені в таблицях 1-3.

Таблиця 1

Визначення гідрофобності сапонітової глини за показниками крайових кутів змочування

Фото	Опис
	Сапоніт природний, модифікований ПС, кут $\theta = 52,5^{\circ}$
	Сапоніт природний, модифікований ПДМС, кут $\theta = 56,5^{\circ}$
	Кислотно-активований сапоніт, модифікований ПС, кут $\theta = 32,5^{\circ}$
	Кислотно-активований сапоніт, модифікований ПДМС, кут $\theta = 38^{\circ}$

Таблиця 2

Вплив коцентрації модифікатора та температури прожарювання на значення крайового кута змочування гідрофобізованих зразків сапонітової глини

Вид модифікованого сорбційного матеріалу	Концентрація модифікатора, %	t, °C	кут θ , °
ПДМС	20	100	Вода миттєво поглинається поверхнею таблетки
	25	100	Вода входить всередину таблетки і висуває сапоніт назовні
	30	210-270	Після прокалювання на протязі 1 год у печі таблетка сапоніту тримає на поверхні воду. Кут θ складає 23°. Після повторного прокалювання відбувається деструкція сапоніту, після чого таблетка миттєво вбирає воду із поверхні.
	35	100-240	Крапля води залишається на поверхні таблетки, а через декілька секунд вона розтікається. Після повторного прокалювання таблетки вода входить всередину.
ПС	20	100	Вода миттєво поглинається поверхнею таблетки.
	25	100	Вода входить всередину таблетки і виштовхує сапоніт назовні.
	30	210-270	Після прокалювання 1 год у печі таблетка сапоніту тримає на поверхні воду. Кут θ складає 17°. Після повторного прокалювання таблетки миттєво вбирає воду поверхнею.
	35	100-240	Крапля води залишається на поверхні таблетки, а через декілька секунд вона розтікається. Після повторного прокалювання таблетки, вода поглинається поверхнею.

Примітка: часпрокалювання 1 год.

За результатами досліджень встановлено, що найкращий гідрофобний ефект спостерігається при концентрації водних розчинів 30 %, оптимальна температура прокалювання становить 210-270 °C.

Таблиця 3

Оцінка гідрофобності поверхні сорбційного матеріалу за плавучістю

№ п/п	Сапоніт природний, модифікований ПДМС		Сапоніт природний, модифікований ПС		Кислотно-активованій сапоніт, модифікований ПДМС		Кислотно-активованій сапоніт, модифікований ПС	
	m ₀ , г	m ₁ , г	m ₀ , г	m ₁ , г	m ₀ , г	m ₁ , г	m ₀ , г	m ₁ , г
1	0,25	0,21	0,25	0,14	0,25	0,19	0,25	0,03
2	0,50	0,41	0,50	0,20	0,50	0,38	0,50	0,04
3	1,00	0,92	1,00	0,23	1,00	0,96	1,00	0,12
4	1,50	1,34	1,50	0,29	1,50	1,47	1,50	0,16
5	3,00	2,87	3,00	0,37	3,00	2,96	3,00	0,27

Коефіцієнт плавучості (Рис.4) для зразків модифікованих ПС вищий практично в два рази у порівнянні зі зразками, модифікованими ПДМС, що спостерігається на графіках залежності коефіцієнта плавучості від часу утримування краплі води на поерхні глини.

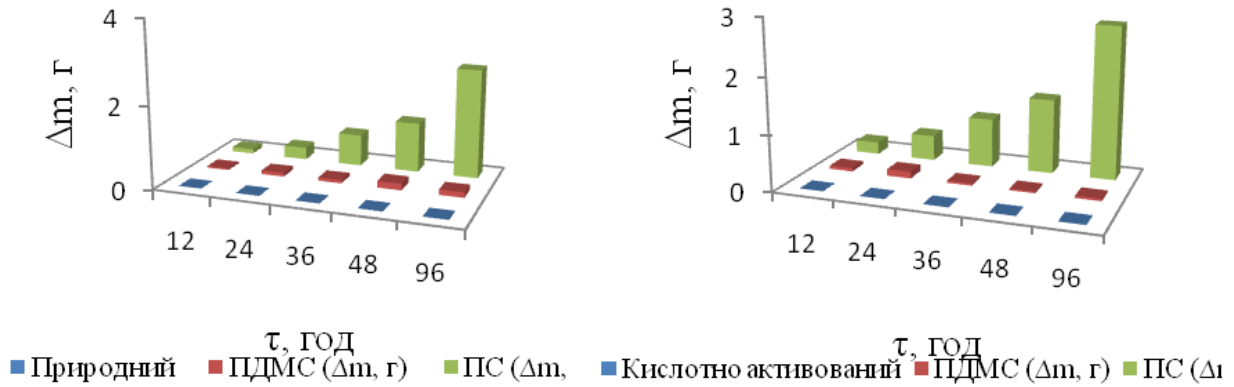


Рис. 4. Оцінка гідрофобності поверхні сапоніту, модифікованого ПДМС та ПС за коефіцієнтом плавучості

Як видно з рисунку 5, природний сапоніт повністю осідає на дно. Зразки глини, модифіковані ПДМС та ПС знаходяться на поверхні води. Дані дослідження підтверджують утворення гідрофобного моношару сполук поліорганосилоксанів на поверхні глинистого мінералу в результаті модифікації водними емульсіями ПС та ПДМС.



Рис. 5. Змочування водою зразків природного сапоніту (а), модифікованого ПДМС (б) та ПС (в)

Отже, завдяки модифікації сапонітів водними розчинами поліорганосилоксанів успішно досягнуто ефекту гідрофобності поверхні матеріалу, що підтверджується як за показниками плавучості, так і за показниками змочуваності поверхні модифікованого мінералу.

Висновки

Обґрунтована доцільність отримання гідрофобних сорбентів на основі мінералу сапоніту. Проведено оцінку гідрофобності поверхні отриманих сорбційних матеріалів, яка підтверджує утворення гідрофобного моношару поліорганосилоксанів на поверхні глинистого мінералу в результаті модифікації водними емульсіями ПС та ПДМС.

За результатами досліджень виявлено, що найкращий гідрофобний ефект отримано при концентрації водних розчинів 30 %, оптимальна температура прожарювання становить 210-270 °С. Встановлено, що зразки сапоніту, модифіковані ПС, проявляють кращу гідрофобність в порівнянні із зразками, модифікованими ПДМС. Морфологія вихідних зразків сапоніту, представлена шаруватою структурою у вигляді ізометричних тонко дисперсних частинок, причому зразки модифікованого сапоніту відрізняються високою диспергованістю.

Отримані результати продовжують розвиток концепції практичних основ зміни комплексу специфічних властивостей природних мінералів з метою цільового конструювання матеріалів.

Література.

1. Запорожець О. І. Транспортна екологія: навчальний посібник / О. І. Запорожець, С. В. Бойченко, О. Л. Матвеева, С. Й. Шаманський, Т. І. Дмитруха, С. М. Маджд; за заг. редакцією С. В. Бойченка. – К. : «Центр учбової літератури», 2017. – 508 с.
2. Франчук Г. М., Урбоекологія і технологія: підруч. / Г. М. Франчук, О. І. Запорожець, Г. І. Архіпова. – К.: В-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», 2011. – 496 с.
3. Аренс В. Ж., Проблема нефтяных разливов и роль сорбентов в ее решении / В. Ж. Аренс, О. М. Гридин. – Нефть, газ, бизнес. – 2000. – № 5. – С. 27–30.
4. Ruiz-Hitzky E. Clay Mineral– and Organoclay–Polymer Nanocomposite / E. Ruiz-Hitzky and A. Van Meerbeek // *Developments in Clay Science*, edited by F. Bergaya and L. Gerhard – Elsevier, 2006. – Vol. 1. – P. 583–621.
5. Lewicki, J.P. The thermal degradation behaviour of polydimethylsiloxane/montmorillonite nanocomposites / J. P. Lewicki, J. J. Liggat, M. Patel // *Surface and Coatings Technology*. – 2009. – № 94(9). – P. 1548–1557.
6. Yeh, J.M. Siloxane-modified epoxy resin–clay nanocomposite coatings with advanced anticorrosive properties prepared by a solution dispersion approach / J.M. Yeh, H.Y. Huang, C.L. Chen, W.F. Su, Y. H. Yu // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – № 200 (8). – P. 2753–2763.
7. Xi Y. Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide / Y. Xi, Q. Zhou, R. L. Frost, H. He // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – № 311 (2). – P. 347–353.
8. He, H., et al., Changes in the morphology of organoclays with HDTMA and surfactant loading / H. He, R. L. Frost, T. Bostrom, P. Yuan, L. Duong, D. Yang, Y. Xi, J. T. Klopogge // *Applied Clay Science*. – 2006. – № 31 (3). – P. 262–271.
9. Сокол Г. М. Структурна модифікація сапонітових глин кислотною обробкою / Міжвузівський збірник наукових праць "Наукові нотатки" Луцький національний технічний університет. – Луцьк, 2017. – № 56 – С. 149–153.
10. Градус Л. Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии. — М.: Химия, 1979 г. — 232 с.
11. Каменщиков Ф. А. Нефтяные сорбенты / Ф. А. Каменщиков, Е. И. Богомольный «Регулярная и хаотическая динамика»-Москва-Ижевск: НИЦ, 2005. – 268 с.

Стаття надійшла до редакції 10.05.2017