

**СТРУКТУРНО-СОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ
САПОНІТОВИХ ГЛИН, МОДИФІКОВАНИХ ПАР**

Вивчено сорбційні властивості природного та модифікованих поверхнево-активними речовинами (ПАР) форм сапоніту по відношенню до різних класів барвників у статичному режимі. З'ясовано, що під час одержання модифікованих форм сапоніту найкращим модифікатором по відношенню до аніонних барвників є катіоноактивні ПАР, хоча приріст питомої адсорбції дещо відстає від приросту маси адсорбенту. Набула подальшого розвитку концепція про доцільність модифікування природних мінеральних сорбентів різними класами ПАР для підвищення їх адсорбційної здатності.

Ключові слова: природний мінеральний сорбент, адсорбція, поверхнево-активні речовини, барвник, модифікація.

A. Y. GANZYUK, O. I. STREMETSKEYI
Khmelnitskyi National University

STRUCTURAL-SORPTION CHARACTERISTICS OF SAPONITE CLAYS, MODIFIED SURFACTANTS

Widespread and indispensable growth of natural adsorbents use is caused by the fact that they, having developed specific surface and good (often specific) bleaching peculiarities, are dozens of times cheaper than artificial adsorbents. It leads to simplification of its usage technology – they often exclude the regeneration stage from the scheme. The sorption properties of the natural mineral saponite and its modified forms with surface-active substances (surfactants) have been studied relating to various classes of dyes in static conditions. It has been found that cationic surfactant is the most effective modifier of saponite for obtaining the modified sorbent for the cleaning water from anionic dyes, although the increase of specific adsorption is behind of the growth of the mass of sorbent. In this case the sorption is mainly superficial and results from two mechanisms which are separated in time. The molecules of dye occupy the free active centers on the surface of saponite sorbent for the first 10-20 min then the velocity of adsorption decreases and the sorption continues in the pores of saponite until the sorption equilibration for about one hour. On the basis of research results the authors have suggested the possible mechanisms of organoclay modification. The physical and chemical properties of saponite and sorbents were studied by different modern methods: isotherms of sorption – desorption of nitrogen; thermogravimetric analysis; scanning electron microscopy; X-ray diffraction; atomic absorption spectroscopy; gas chromatography, IR-spectroscopy. The research of physico-chemical and sorption properties of the natural and modified forms of saponite has shown the reasonability of their use for practical purposes in the processes of water treatment, for the cleaning and defecation of wastewater. At the same time the low cost, availability, simple modification technology, high selectivity, simple and effective regeneration of modified saponite were taken into account for the assessment of the producing of sorbents. The concept of the validity of modification of the natural mineral saponite with different classes of surfactants has been further developed to enhance the adsorption capacity of sorbents.

Keywords: natural mineral sorbent, sorption, surfactant, dye, modification.

Вступ

В умовах зростаючої уваги до питань екології все більш актуальною стає проблема збереження навколишнього середовища, а також його відновлення на основі широкомасштабного використання дешевої, доступної, ефективної та екологічно чистої сировини, яка сприяє поліпшенню агрохімічних властивостей ґрунтів і поглинанню різних шкідливих та токсичних речовин. Одним з таких природних утворень є сапонітові глини – новий вид нетрадиційної мінеральної сировини багатогалузевого використання, родовища якого (Варварівське та Ташківське) розвідані на півночі Хмельницької області України.

Ефективна модифікація поверхні органічними сполуками дозволяє значно розширити область застосування природних сорбентів. Так, наприклад, при певних умовах до шаруватих силікатних матеріалів висувається вимога гідрофобності поверхні. Оскільки у звичайному стані більшість шаруватих силікатних матеріалів характеризується більшою чи меншою гідрофільністю, отримати гідрофобну поверхню можна за допомогою обробки її органічними сполуками. Отримання таких органосилікатних комплексів дозволяє використовувати силікатні матеріали в якості наповнювачів полімерних середовищ і пластифікаторів. Відомо, що композиція, яка містить лише 3% органічно-модифікованого природного глинистого матеріалу, характеризується різким збільшенням жорсткості, міцності і бар'єрних властивостей.

Таким чином, метою роботи було проведення дослідження впливу поверхнево-активних речовин різних класів на стан поверхні сапоніту, можливості підвищення його сорбційних властивостей до органічних сполук, які дисоціюють по аніонному типу [1, 2].

Методика експерименту

Дослідження елементного складу природного сапоніту проводили на аналізаторі EXPERT 3L (НВП Інститут аналітичних методів контролю, Київ, Україна). Модифікацію глини Ташківського родовища проведено з використанням поверхнево-активних речовин (ПАР) різних класів: неіоногенна (НПАР) – ПЕГ-4000; аніоноактивна (АПАР) – LAS-80; катіоноактивна (КПАР) – Барвамід 2К. Морфологію глинистих мінералів вивчали за допомогою електронної мікроскопії. ІЧ спектри пропускання отримували на спектрометрі Thermo Nicolet Nexus FTIR в області 4000-400 см⁻¹, зразки змішували з попередньо прожареним KBr (spectroscopy, "Aldrich") у співвідношенні зразок/KBr 1:40.

Оцінка розподілу пор по об'єму та питомої поверхні зразків сапонітових глин природних та

модифікованих ПАР проведена методами БЕТ (ВЕТ) Брунауера-Єммета-Теллера (Brunauer-Emmett-Teller) та БДХ (ВН) Баррета-Джойнера-Халенди (Barret-Joyner-Halenda). Рентгенографічний аналіз використали для визначення основних адсорбуючих мінералів та їх кількісного складу.

Для оцінки термохімічних перетворень, що відбуваються у системі сапоніт- ПАР, проведено термічні дослідження цієї системи, які включають диференційно-термічний та термогравіметричний аналізи. При цьому визначено енергетичні зміни у досліджуваних зразках сапонітових глин та встановлено температурні інтервали перетворень: підвищення точності визначення температур перетворення здійснювали шляхом попереднього запису базисної лінії при нагріванні. Температури початку перетворення визначали за відхиленням кривих ДТА від базисної лінії з врахуванням зміни їх положення.

Результати експерименту

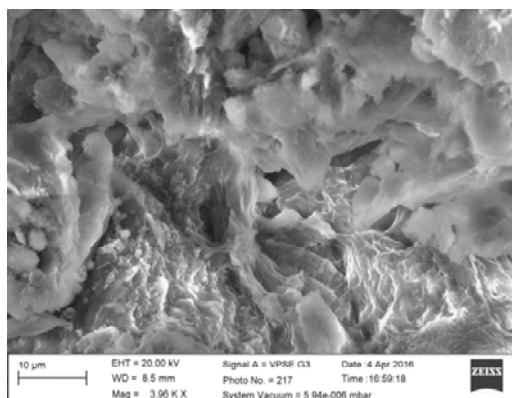
Хімічний склад сапонітової породи та модифікованих зразків наведений в табл. 1.

Таблиця 1

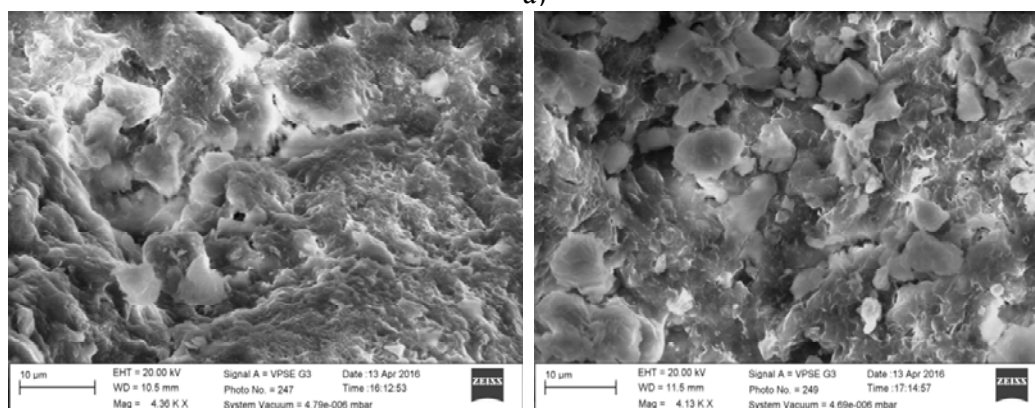
Хімічний склад сапонітової породи

| № | Хімічний склад | природний | модифікований КПАР | модифікований АПАР | модифікований НПАР |
|---|--------------------------------|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | | % | | | |
| 1 | SiO ₂ | 55,594 | 54,353 | 54,238 | 55,237 |
| 2 | Fe ₂ O ₃ | 17,007 | 17,297 | 18,778 | 18,158 |
| 3 | Al ₂ O ₃ | 14,978 | 14,474 | 14,143 | 13,643 |
| 4 | MgO | 9,301 | 7,366 | 7,453 | 7,193 |
| 5 | CaO | 3,767 | 4,146 | 3,876 | 3,338 |
| 6 | TiO ₂ | 1,639 | 1,920 | 1,977 | 1,996 |
| 7 | MnO ₂ | 0,349 | 0,310 | 0,332 | 0,321 |
| 8 | V ₂ O ₅ | 0,126 | 0,134 | 0,138 | 0,114 |

Елементи-домішки в сапонітовій глині представлені (%): Zn – 0,12; Cr – 0,005; Li – 0,002; Ba, V, Ni по 0,0015; Cu, Zn, La по 0,0014; Sc, Ga по 0,0007; Pb – 0, 0005. Фізико-хімічні властивості сапоніту: зовнішня питома поверхня (для фракції 0,053 мм) -1037,1 - 1079,7 м²/кг; здатність до набухання – 2,0 %; колоїдність – 11,7-12,7%; ємність катіонного обміну – 54,8 мг-екв. на 100 г.



а)



б)

в)

Рис. 1. Мікрофотографії СЕМ зразків сапоніту: а) природний; б) модифікований Барвамід; в) модифікований ПЕГ-4000

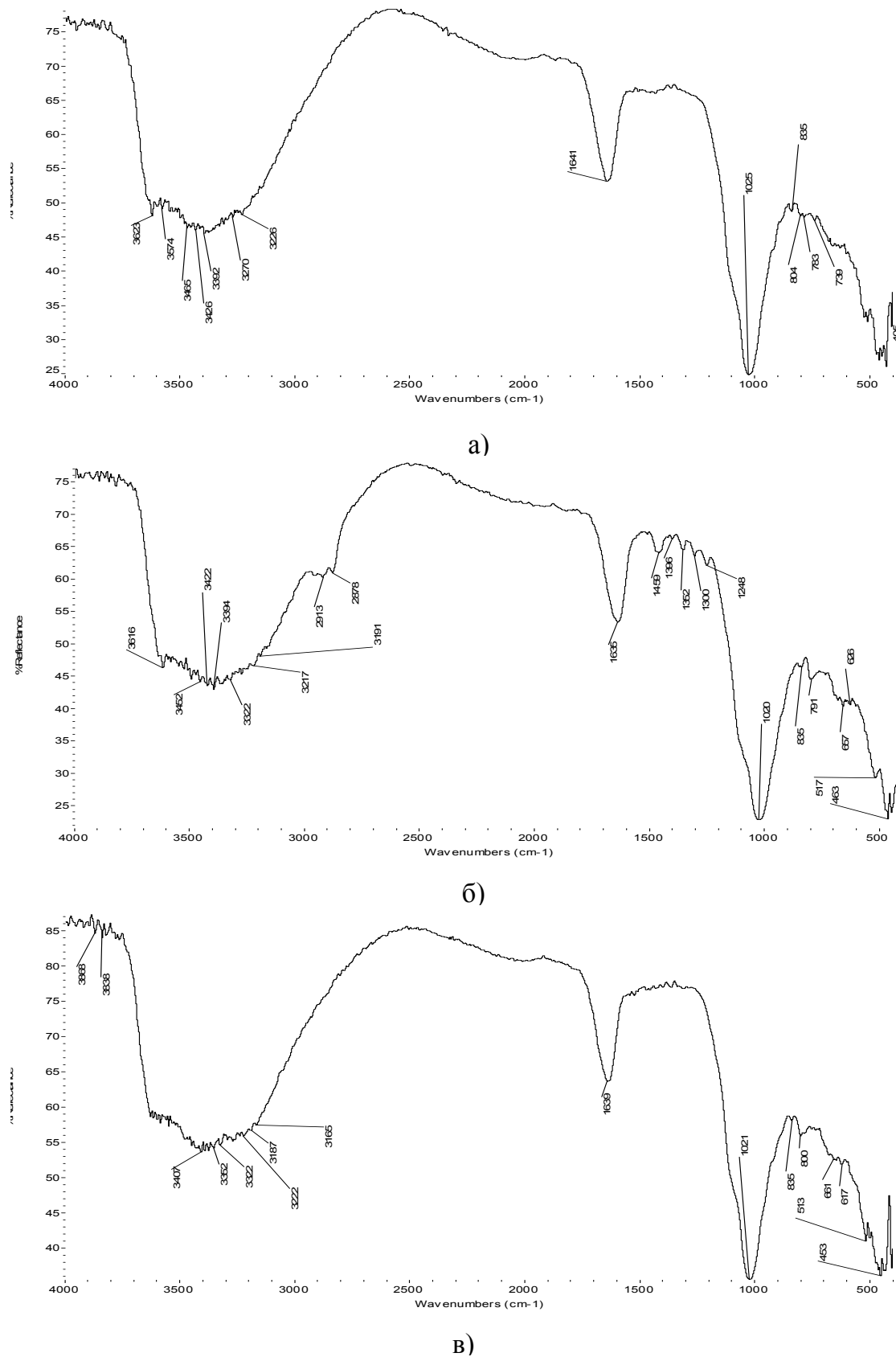


Рис. 2. ІЧ спектри пропускання зразків: а) природного сапоніту; б) модифікованого ПЕГ- 4000; в) модифікованого Барвамідом

Дослідження показали, що після модифікації ПАР спостерігається підвищення сорбційної здатності по відношенню до аніонних барвників. Найвища сорбційна здатність проявляється при застосуванні в якості модифікаторів КПАР – в 2,4 рази порівняно з природним сапонітом; при використанні АПАР та НПАР – в 1,9 разів. При проведенні адсорбції з водних розчинів барвників катіонного типу також спостерігається незначне підвищення сорбційної здатності в 1,4 рази. Природний сапоніт є більш ефективним сорбентом по

відношенню до катіонних барвників, оскільки поверхня частинок сапоніту має негативний заряд, який не скомпенсований в структурі мінералу катіоном-замісником. Рівновага настає при концентрації розчину 0,04 ммоль/л, максимальна адсорбція складає 0,0699 ммоль/г. Дослідження кінетики адсорбції прямого сорбентом по відношенню до барвників, які дисоціюють по аніонному типу, що є ознакою його селективності. Після проведення модифікації спостерігається підвищення ступеня адсорбції барвника не більше, ніж на 5%. В перші 10 – 20 хвилин молекули барвника займають вільні активні центри на поверхні сапонітової глини, після чого швидкість процесу знижується і починається адсорбція в порах сапоніту, де і проходить до встановлення сорбційної рівноваги, для чого достатньо близько однієї години. На електронно-мікроскопічних знімках (рис. 1) зображено характерну морфологію для даного глинистого мінералу, яка представлена шаруватою структурою у вигляді дисперсних плитчастих частинок. Для зразка природного сапоніту характерна структура більш аморфно-желеподібної маси, після модифікації ПАР спостерігається виражене розшарування на пластинки невизначеної форми.

На ІЧ спектрах природних сорбційних матеріалів та їх модифікованих форм можна відзначити характер взаємодії їх активних центрів з молекулами води і поверхнево-активними центрами адсорбент-адсорбат. Вміст адсорбованої води можна визначити по смузі 1630 см⁻¹, і, як видно з рис. 2, в сапоніті, модифікованому ПАР, відбувається зменшення смуги деформаційних коливань молекул сорбованої води, що вказує на видалення відповідної кількості гідрофільних домішок. Смуга поглинання 1020 см⁻¹ характеризує симетричні коливання Si–O–Al валентних груп. Для зразка сапоніту, модифікованого ПЕГ-4000, характерна смуга 3500 см⁻¹, яка описує валентні коливання груп O–H, пов'язаних міжмолекулярними водневими зв'язками. Проте, варто відмітити, що ІЧ спектр поглинання сапонітової породи, модифікованої Барвамідом, містить характеристичну смугу поглинання 1640 см⁻¹, що доводить наявність первинних амідів та деформаційні коливання N–H зв'язків [3, 4].

Багато процесів, в яких беруть участь тверді тіла, залежать не тільки від їх хімічної природи, але і від розвиненості їх поверхні і структури пор. Так, при використанні твердих тіл в якості адсорбентів газів і парів, їх питома поверхня є найбільш важливим параметром, що характеризує адсорбційні властивості при низьких і середніх відносних тисках. Методами БСТ та БДХ проведена оцінка розподілу пор по об'єму та питомої поверхні зразків сапонітових глин природних та модифікованих ПАР, результати якої наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Параметри пористої структури природного сапоніту та модифікованого різними класами ПАР за даними низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту

| Проба | | Питома поверхня S, м ² /г | | | | | | | |
|-------|-----------|--------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|--------|-------|-------|
| | | ВЕТ | ВН ad/de | DH ad/de | t _{ext} | t _{mic} | DR | DFT | |
| 1 | Природний | 47 | 22,37/ 68,50 | 22,74/ 70,24 | 31,14 | 16,57 | 78,50 | 47,16 | |
| 2 | ПЕГ-4000 | 28 | 14,08/ 45,52 | 14,32/ 46,71 | 19,82 | 78,52 | 28,22 | 29,49 | |
| 3 | Барвамід | 35 | 19,23/ 55,61 | 19,54/ 57,05 | 26,38 | 9,06 | 38,74 | 37,51 | |
| Проба | | Об'єм пор V, см ³ /г | | | | | | | |
| | | total | ВН ad/de | DH ad/de | t _{mic} | DR | HK | SF | DFT |
| 1 | Природний | 0,1336 | 0,1198/ 0,1414 | 0,1165/ 0,1389 | 0,0084 | 0,0280 | 0,028 | 0,021 | 0,117 |
| 2 | ПЕГ-4000 | 0,0795 | 0,0718/ 0,086 | 0,0699/ 0,0845 | 0,0041 | 0,0100 | 0,017 | 0,012 | 0,069 |
| 3 | Барвамід | 0,1080 | 0,0099/ 0,116 | 0,0968/ 0,1137 | 0,0049 | 0,0138 | 0,0215 | 0,016 | 0,094 |
| Проба | | Діаметр пор, Å | | | | | | | |
| | | Aver | ВН ad/de | DH ad/de | DR | DA | HK | SF | DFT |
| 1 | Природний | 55, 99 | 15,46/ 21,43 | 15,46/ 21,43 | 11,68 | 8,7 | 2,158 | 3,784 | 26,42 |
| 2 | ПЕГ-4000 | 57,44 | 15,52/ 21,39 | 15,52/ 21,39 | 8,585 | 8,1 | 2,158 | 3,738 | 27,42 |
| 3 | Барвамід | 61,41 | 15,51/ 21,40 | 15,51/ 21,40 | 8,780 | 8,3 | 2,158 | 3,784 | 27,42 |

Отримані ізотерми відносяться до IV типу: вони асоціюються з капілярною конденсацією в

мезопорах, яка характеризується збільшеною кругизною при підвищеному відносному тиску. Початкова ділянка цієї ізотерми аналогічна ізотермі II типу. Таким чином, за даними низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту констатовано зменшення питомої поверхні сапоніту після модифікації ПЕГ-4000 у 1,7 рази та Барвамідом – у 1,3 рази за методом БСТ, за методом ДР – в середньому у 2,8 разів. Загальний об'єм пор зменшується у 1,4 рази, зате середній діаметр пор зростає на 10%. Так як досліджуваний природний сорбційний матеріал є мікрomezопористим, то доцільно звернути увагу на результати вищевказаних показників за t-методом Хелсі, згідно якого питома поверхня зростає від 16,57 до 78,52 м²/г (для сапоніту, модифікованого ПЕГ-4000), а об'єм пор зменшується від 0,0084 до 0,0041 см³/г. Петлі гістерезису належать до А типу, що характеризує пори циліндричної форми [5, 6].

За результатами рентгенографічного аналізу визначено основні адсорбуючі мінерали та їх кількісний склад: дослідження піків підтвердили що порода складається з мінералів з три- і діоктаедричною структурою. Таким чином, методом рентгенографічного аналізу доведено, що зразки сапонітової глини є напівморфними та до їх складу входить кварц, сапоніт (магнієвий монтморилоніт), гематит з великим вмістом заліза, анатаз, Ті (IV) оксид, що рівномірно розподілений по всій масі мінералу, калій у складі ілліту, галузит, нонтроніт та сліди кальциту.

Термічні криві (ДТА, ДТГ, ТГ) природного сапоніту і модифікованого ПЕГ-4000 та Барвамідом наведені на рис. 3. Криві ДТА дають можливість визначити і ідентифікувати реакції, які протікають в глинах при термічній деструкції, як перегрупування та утворення поперечних зв'язків і виявити незначні зміни в складі сапонітової породи, або наявність замісників в основному ланцюгу. Це може бути корисним для дослідження механізму термічної деструкції. Дані ДТА свідчать про те, що за низьких температурах (від 80 до 250 °С) відбувається ендотермічний процес з вилученням вологи із зразка.

Наступний екзотермічний процес пов'язаний з дегідратацією за рахунок вільних ОН-груп, що є характерним для сапоніту, модифікованого ПЕГ-4000. Потім при 250 °С починається процес кристалізації, який закінчується за різних температур: в природному зразку сапонітової породи – при температурах 250 та 600 °С, а модифікованого ПЕГ-4000 та Барвамідом – 250 і 570 °С. Крива ДТГ сапоніту, модифікованого неіоногенною поверхнево-активною речовиною, має два характерні ендопіки, на відміну від природного та модифікованого катіоноактивним ПАР, що, можливо, характеризує процеси деструкції речовин, отриманих модифікацією. Площа піка при деструкції природного зразка сапонітової глини, значно більша аналогічної площі зразка породи, модифікованої різними класами ПАР, що свідчить про те, що для руйнування зв'язків в органомінералі треба витратити значно більшу енергію. Максимальна швидкість перетворення і втрата маси в модифікованих зразках, менша, ніж природному [7, 8].

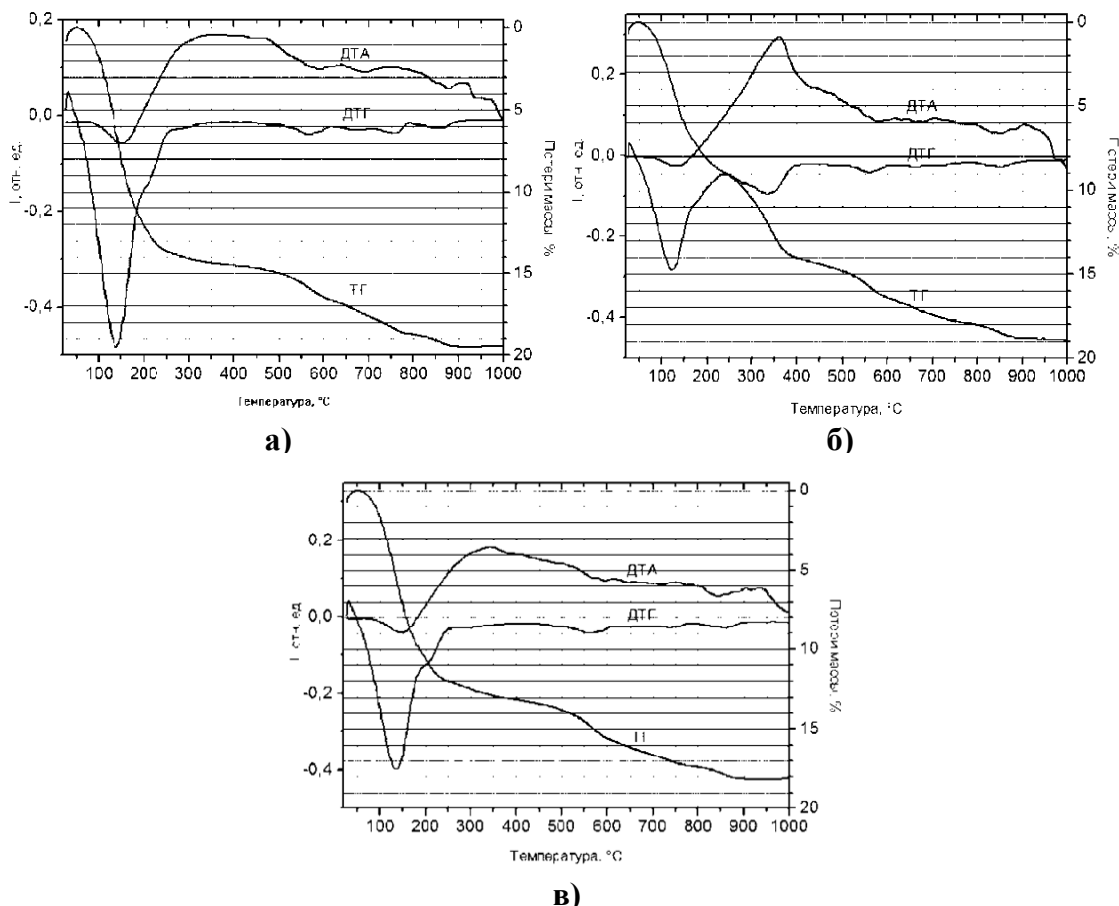


Рис. 3. Термічні криві ДТА, ДТГ (ліва вісь) та ТГ (права вісь): а) природного сапоніту; б) модифікованого ПЕГ-4000; в) модифікованого Барвамідом

Таким чином, результати проведених термічних досліджень показали, що модифікація природних сорбційних матеріалів поверхнево-активними речовинами суттєво впливає на показники термостійкості і процеси деструкції в системі сапоніт – ПАР.

Висновки

Проведені дослідження структурно-сорбційних властивостей природних і модифікованих форм сапонітових глин показали доцільність його застосування в якості сорбенту для очищення стічних вод від органічних сполук, а саме барвників катіонного та аніонного типів. При цьому його перевагами є дешевизна, доступність, нескладна технологія модифікування, висока вибірковість, можливість проведення простої та ефективної регенерації. Одержані результати можуть бути використані у подальших наукових дослідженнях про органоглини.

Література

1. Ганзюк А. Модифікація сапонітових глин поверхнево-активними речовинами / А. Ганзюк, С. Карван, Г. Дейчук, Х. Ганзюк // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2015. – Вип. 56 (ч. 1). – С. 186–191.
2. Karvan S.A., Ganzjuk A.Y. The Role of Natural Sorbent in Water Treatment Process // Abstracts of 13th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment ETH Zurich. Switzerland. 11–15 Sept. 2011. P. 250.
3. Экспериментальные методы в адсорбции и газовой хроматографии / под. ред. А.В. Киселева, В.П. Древинга. – М. : Издательство МГУ, 1973. – 448 с.
4. Sprynskyy M. Heterogeniczność strukturalna oraz właściwości adsorpcyjne adsorbentów naturalnych // Monografie Wydziału Chemii. Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika. Toruń. 2012. P. 17–18.
5. Адамова Л.В. Сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем : учебное пособие / Л.В. Адамова, А.П. Сафронов. – Екатеринбург : ИОНЦ «Нанотехнологии и перспективные материалы», 2008. – 62 с.
6. Вячеславов А.С. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота : Методическая разработка / А.С. Вячеславов Е.А. Померанцева. – М. : Издательство МГУ, 2006. – 55 с.
7. Співак В.В. Українські дисперсні мінерали в процесах очистки стічних вод / В.В. Співак, М.М. Бабчук, І.М. Астрелін, О.Ф. Алексєєв // II-й Всеукраїнській з'їзд екологів з міжнародною участю. Збірник наукових статей. – Вінниця, 2009. – С. 52–55.
8. Трифонова М. Ю. Структурно-сорбционные свойства природных и модифицированных катионными ПАВ слоистых силикатов с жесткой структурной ячейкой / М. Ю. Трифонова, Ю. И. Тарасевич, С. В. Бондаренко, С. А. Доленко, З. Г. Иванова, А. И. Жукова // Химия и технология воды. – 2008. – 30, № 3. – С. 293–303.

References

1. Hanzjuk A. Modyfikatsiia saponitovykh hlyn poverkhnevo-aktyvnymy rehovynamy / A. Hanzjuk, S. Karvan, H. Deichuk, Kh. Hanzjuk // Visn. Lviv. un-tu. Ser. khim. – 2015. – Vyp. 56 (ch. 1). – S. 186–191.
2. Karvan S.A., Ganzjuk A.Y. The Role of Natural Sorbent in Water Treatment Process // Abstracts of 13th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment ETH Zurich. Switzerland. 11–15 Sept. 2011. P. 250.
3. Eksperimentalnye metody v adsorbtsii i hazovoi khromatografii / pod. red. A.V. Kyseleva, V.P. Drevynha. – M. : Yzdatelstvo MHU, 1973. – 448 s.
4. Sprynskyy M. Heterogeniczność strukturalna oraz właściwości adsorpcyjne adsorbentów naturalnych // Monografie Wydziału Chemii. Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika. Toruń. 2012. P. 17–18.
5. Adamova L.V. Sorbtsionnyi metod issledovania poristoi struktury nanomaterialov i udelnoi poverkhnosti nanorazmernykh sistem : uchebnoe posobie / L.V. Adamova, A.P. Safronov. – Ekaterynburh : YONTs «Nanotekhnolohyy y perspektyvnyye materyaly», 2008. – 62 s.
6. Viacheslavov A.S. Izmerenie ploshchadi poverkhnosti i poristosti metodom kapilliarnoi kondensatsii azota : Metodicheskaiia razrabotka / A.S. Viacheslavov E.A. Pomerantseva. – M. : Yzdatelstvo MHU, 2006. – 55 s.
7. Spivak V.V. Ukrainski dyspersni mineraly v protsesakh ochystky stichnykh vod / V.V. Spivak, M.M. Babchuk, I.M. Astrelin, O.F. Aleksieiev // II-y Vseukrainskii zizd ekologiv z mizhnarodnoiu uchastiu. Zbirnyk naukovykh statei. – Vinnytsia, 2009. – S. 52–55.
8. Tryfonova M. Yu. Strukturno-sorbtsionnye svoistva pryrodnykh i modifitsirovannykh kationnymi PAV sloistykh silikatov s zhestkoi strukturalnoi yacheikoi / M. Yu. Tryfonova, Yu. Y. Tarasevych, S. V. Bondarenko, S. A. Dolenko, Z. H. Yvanova, A. Y. Zhukova // Himia y tehnolohiya vody. – 2008. – 30, 3. – S. 293–303.

Рецензія/Peer review : 17.11.2017 р. Надрукована/Printed : 06.12.2017 р.

Рецензент: д.с.- г., доц. кафедри екології Міронова Н.Г.