

УДК 544.723.21, 544.726

# ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ОРГАНОГЛИН ДЛЯ АДСОРБЦІЇ ХРОМУ

А. О. Голембівський

Аспірант

Кафедра хімічної технології

кераміки та скла

Національний технічний університет

України «Київський

політехнічний інститут»

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

E-mail: a.golemb@yahoo.com

*Досліджено вплив фізико-хімічних факторів на процеси модифікування силікатного мінералу монтморилоніту катіонною поверхнево-активною речовиною гексадецилтриметиламоній бромідом. Доведено, що контроль умов синтезу може полегшити отримання та покращити адсорбційні властивості готового продукту по відношенню до іонів важких металів, зокрема хрому*

*Ключові слова: органоглина, синтез, монтморилоніт, модифікування, гексадецилтриметиламоній бромід, етанол, хром, адсорбція, макроелектрофорез*

*Исследовано влияние физико-химических факторов на процессы модифицирования силікатного минерала монтмориллонита катионным поверхностно-активным веществом гексадецилтриметиламоний бромидом. Доказано, что контроль условий синтеза может облегчить получение и улучшить адсорбционные свойства готового продукта по отношению к ионам тяжелых металлов, в частности хрома*

*Ключевые слова: органоглина, синтез, монтмориллонит, модифицирование, гексадецилтриметиламоний бромид, этанол, хром, адсорбция, макроэлектрофорез*

## 1. Вступ

Інтенсивний розвиток промисловості та обумовлене цим погіршення екологічної ситуації призводить до збільшення кількості забруднених різними домішками відпрацьованих стічних вод. Відомо [1], що одними з найбільш небезпечних у біологічному відношенні забруднювачів поверхневих та підземних вод є важкі метали, зокрема сполуки хрому (IV). В природоохоронних цілях для видалення важких металів широко використовуються сорбуючі матеріали на основі природних силікатів — клиноптилоліту, морденіту, гібситу, діатоміту та ін., що мають достатньо високу катіонообмінну здатність [2]. Проте, у стічних водах сполуки хрому (VI) знаходяться переважно в аніонних формах, тому розробка сорбентів з підвищеною селективністю по відношенню до аніонів важких металів для їх вилучення є особливо актуальною.

## 2. Літературний огляд

Найбільш розповсюдженим методом модифікування глинистих мінералів є реакції катіонного обміну, який полягає в тому, що міжшарові катіони глинистих мінералів замінюються четвертинними алкіламонійними катіонами, що являють собою катіонні поверхнево-активні речовини (ПАР), наприклад, гексадецилтриметиламоній бромід (ГДТМА) [3].

Питання модифікування глинистих мінералів для отримання ефективних та дешевих сорбентів наразі активно дискутується, оскільки сорбційні методи дозволяють видаляти навіть незначні кількості важких металів та радіонуклідів із природних вод [4]. Основна частина публікацій, що розглянуті в оглядовій публікації [5] стосується досліджень властивостей модифі-

кованих мінералів, але детально досі не було вивчено вплив фізико-хімічних факторів при модифікуванні на подальшу адсорбцію аніонів важких металів, зокрема, хрому.

Наприклад, такий чинник, як час контакту при адсорбційних процесах грає важливу роль, оскільки лімітуючим фактором є саме дифузійні процеси переносу ПАР з водної фази до поверхні. Раніше [6], на поверхні кремнезему методом оптичної рефлектометрії була отримана кінетична крива залежності сорбції ГДТМА від часу контакту, яка показує, що в перші дві хвилини після початку експерименту досягається рівновага і подальше зростання концентрації молекул на поверхні не відбувається.

Температура та органічні розчинники при модифікуванні значним чином впливають на стан ПАР в розчині. Як відомо з діаграм стану ГДТМА-вода та ГДТМА-вода-етилловий спирт [7], розчинність ГДТМА має нелінійний характер. До 25 °С у водних системах ГДТМА малорозчинний у воді, але при підвищенні температури, молекули даного класу сполук починають групуватись у міцели. Проте, при додаванні етилового спирту, розчинність ГДТМА значно збільшується, що дозволяє при певній концентрації отримувати розчини ПАР з різною структурою — номолекулярний та міцелярний розчини.

Таким чином, до цього часу не було описано вплив фізико-хімічних факторів при проведенні процесу модифікування на адсорбційні властивості кінцевого продукту.

## 3. Цілі дослідження

Дослідити закономірності проведення процесу модифікування глинистого мінералу монтморилоніту

катионною ПАР гексадецилтриметиламоній бромідом для отримання матеріалів зі здатністю до сорбції аніонних форм важких металів, зокрема хрому (VI) та дослідження їх адсорбційних властивостей.

#### 4. Об'єкти та методи дослідження отриманих зразків

В якості об'єкту дослідження був взятий природний силікат з шаруватою структурою – монтморилоніт з Черкаського родовища (Україна) з катионною обмінною ємністю (КОЄ) 1,0 ммоль/г [8]. Даний сировинний матеріал очищали від домішок методом седиментації грубодисперсної фази, що містила кварц та польові шпати. Тонкодисперсну фазу центрифугували при 2600 g, відділяли маточний розчин, а отриману пасту розпускали у 1M розчині NaCl для заміни обмінного комплексу двозарядних катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  на однозарядні  $\text{Na}^+$ . Після перемішування впродовж доби, знову центрифугували та відмивали від надлишку NaCl.

Для модифікування поверхні монтморилоніту була взята сіль чотирьохзаміщеного амонію – гексадецилтриметиламоній бромід з хімічною формулою  $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$  від виробника Sigma-Aldrich.

Для вивчення впливу фізико-хімічних факторів на властивості модифікованих зразків, суспензію Na-монтморилоніту оброблювали на ультразвуковому дисперсаторі УЗДН-2Т до гомогенного стану [9], змішували з розчином ГДТМА та витримували при постійному перемішуванні на магнітній мішалці. Після відмивання водою до негативної реакції на  $\text{Br}^-$  модифікований мінерал висушували, подрібнювали і відбирали фракцію між ситами з отворами 0,1 мм<sup>2</sup> та 0,2 мм<sup>2</sup>. Для подальшого дослідження були вибрані зразки при співвідношенні ПАР/КОЄ = 1 (далі – зразок М1), та при співвідношенні ПАР/КОЄ = 2 (далі – зразок М2).

Визначення міжшарового простору вихідного та модифікованих зразків проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 в області 2–10° (2 $\theta$ ) з використанням  $\text{CuK}\alpha$  – випромінювання.

Вимірювання електрокінетичного потенціалу ( $\zeta$  – потенціалу) глинистих суспензій в діапазоні співвідношень ПАР/КОЄ від 0 до 2,5 проводили після модифікування, на лабораторній установці для визначення електрофоретичної рухливості та електрокінетичного потенціалу. В якості бокової рідини було взято розчин NaCl з концентрацією, що відповідає опору суспензії.

В сорбційних експериментах використовували дихромат калію  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Сорбцію проводили в статичних умовах, в терморегульованому боксі при температурі 25 °С та безперервному струшуванні зразків протягом 1 год (об'єм водної фази 50 см<sup>3</sup>, наважка мінералу 0,1 г, концентрація хрому в сорбційних експериментах становила 100 мг/дм<sup>3</sup>). Іонну силу (0,01 М) розчинів встановлювали з допомогою NaCl. Після встановлення адсорбційної рівноваги водну фазу відділяли центрифугуванням (2000 g) та визначали в ній рівноважну концентрацію металу спектрофотометричним методом (UNICO 2100UV) з використанням реагенту дифенілкарбазиду при довжині хвилі 540 нм.

#### 5. Експериментальні дані та їх обговорення

На дифрактограмі вихідного монтморилоніту (рис. 1, а) спостерігається інтенсивний базальний рефлекс  $d_{001} = 1,268$  нм, що відповідає наявності молекул води в міжшаровому просторі і характерно для повітряно-сухих зразків мінералу [10]. Але, в процесі модифікування молекули катионного ПАР сорбуються не тільки на зовнішній поверхні частинок, а й мігрують між алюмосилікатними пакетами шаруватої структури монтморилоніту заміщуючи в іонообмінних позиціях іони  $\text{Na}^+$ . Про це свідчить зсув базальних рефлексів в бік більших міжплощинних відстаней (рис. 1, б, в). Величина цього зсуву для зразка М1 становить  $d_{001} = 2,652$  нм і вказує на те, що молекули ПАР орієнтуються в міжшаровому просторі у вигляді вигнутого тришару, а для зразка М2 –  $d_{001} = 3,157$  нм, що вказує на тип орієнтування – бішар у вигляді парафіноподібної структури [3, 5].

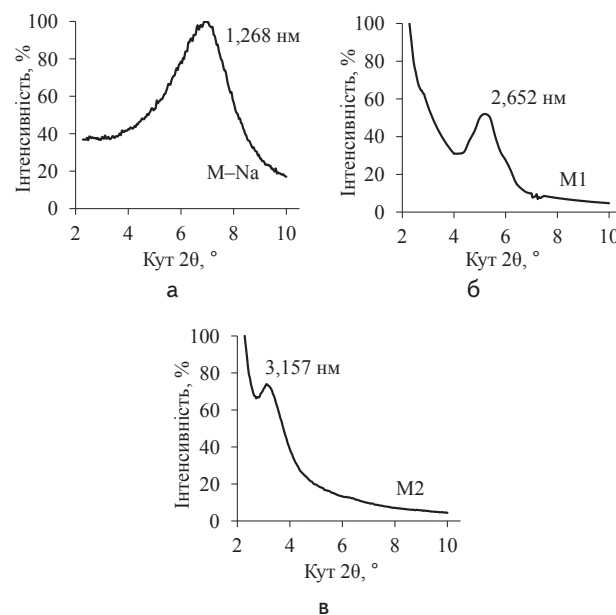


Рис. 1. Збільшення базальних відстаней при модифікуванні: а – вихідний зразок (М-Na); б, в – модифіковані зразки (М1 та М2)

Як видно з рис. 2, при збільшенні співвідношення ПАР/КОЄ,  $\zeta$  – потенціал поступово змінюється від –50 мВ до нуля. Проте крива адсорбції показує поступове збільшення адсорбційної здатності модифікованих зразків, що свідчить про утворення на поверхні монтморилоніту острівків геміміцелярної структури, що заряджені позитивно. Отже, локально утворюються центри з позитивними та негативними зарядами, які в точці нульового заряду компенсують одне одного. Цей чинник обумовлює адсорбцію іонів хрому навіть при від'ємних значеннях  $\zeta$  – потенціалу. При подальшому збільшенні співвідношення ПАР/КОЄ,  $\zeta$  – потенціал змінюється від нуля до +51 мВ, отже поверхня повністю перезаряджається, що і обумовлює високі значення адсорбції іонів хрому. В попередній роботі [11] було показано аналогічну залежність для сорбції іонів урану на модифікованому монтморилоніті.

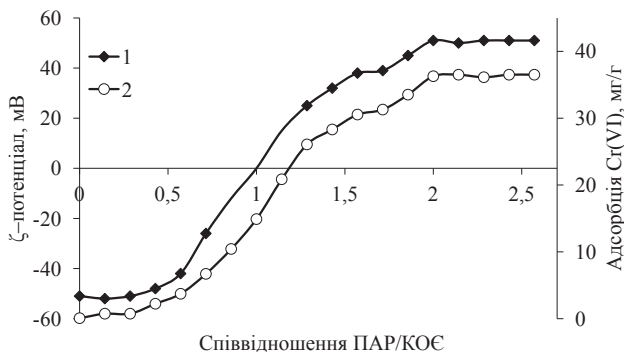


Рис. 2. Взаємозв'язок  $\zeta$  – потенціалу (1) та адсорбції іонів хрому (2) на модифікованих зразках в залежності від співвідношення ПАР/КОЕ

Кінетика процесу адсорбції ПАР на поверхні (рис. 3) є дуже швидкою – за перші 2 хв. ПАР практично повністю адсорбувалась на поверхні монтморилоніту, а модифікування більше 10–ти хвилин є недоцільним, оскільки в системі досягнута рівновага. Такі дані можна пояснити тим, що іонообмінний процес є доволі швидким, що і дозволяє використовувати даний процес при очищенні вод за допомогою іонообмінних смол [12].

Залежність адсорбції хрому від температури модифікування (рис. 4) чітко вказує на максимум при 25–30 °С. Як було зазначено раніше, розчинність ГДТМА нелінійно залежить від температури, і невисокі значення адсорбції при температурах нижче 25 °С пояснюються тим, що ГДТМА неповністю розчинився. Проте, при підвищенні температури зменшується константа рівноваги адсорбції [12], що призводить до зсуву рівноваги в бік утворення вихідних речовин.

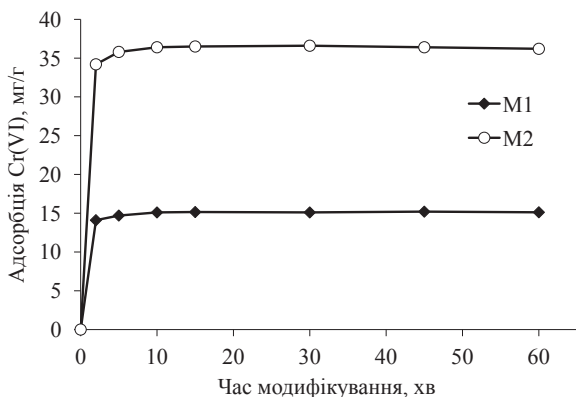


Рис. 3. Залежність адсорбції хрому від часу модифікування

При додаванні етилового спирту в розчин ПАР, за однієї концентрації можна перейти від мономолекулярного до міцелярного розчину, а це в свою чергу, може вплинути на властивості отримуваних сорбентів.

Міжшаровий простір органосилікатів, що були модифіковані за наявності етилового спирту в системі, були досліджені в [13]. При співвідношенні ПАР/КОЕ = 1 майже не спостерігались зміни міжшарового простору при наявності в системі 0–75 %

етилового спирту, але за співвідношення ПАР/КОЕ = 2,5 при відсутності спирту спостерігалась найбільшій міжшаровий простір ( $d_{001} = 4,24$  nm). Проте, при додаванні вже 25 % спирту за модифікування, міжшаровий простір зменшився в 2 рази, і при подальшому підвищенні вмісту спирту змінювався незначно. Виходячи з цього, можна сказати, що на міжшарову відстань та сорбційну здатність зразка М1 практично не впливає вміст етилового спирту. Зовсім інша картина для зразка М2 – має місце стрімке падіння міжшарової відстані, а отже і кількості інтеркальованого ГДТМА (рис. 5).

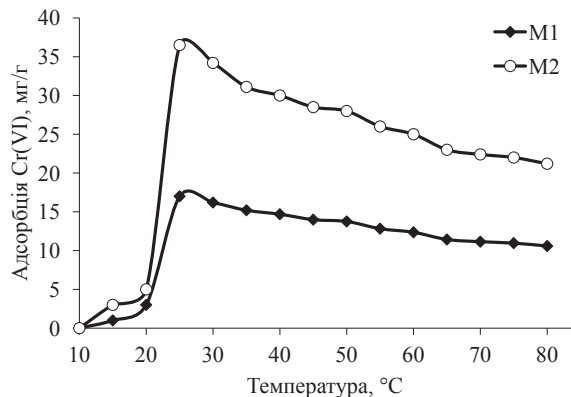


Рис. 4. Залежність адсорбції хрому від температури модифікування

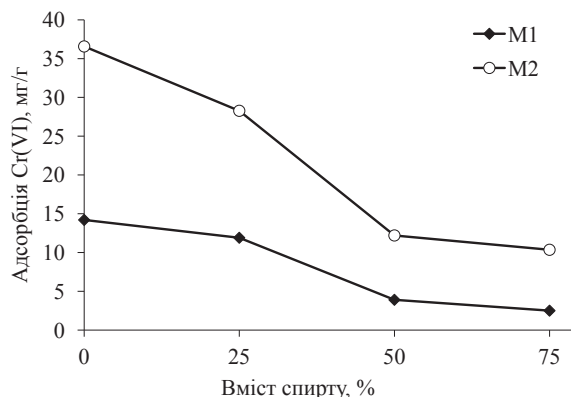


Рис. 5. Залежність адсорбції хрому від вмісту спирту при модифікуванні

Такі дані можна пояснити тим, що для ГДТМА критична концентрація міцелоутворення у етиловому спирті набагато менша, ніж у воді [14]. А отже, спорідненість до перебування ГДТМА у водно–спиртовій фазі є більшою, аніж спорідненість до поверхні. Тому, за наявності етилового спирту модифікування поверхні глинистих мінералів не є доцільним, якщо в результаті потрібно отримати сорбент для вилучення хрому (VI).

При отриманні зразків М1 та М2 в діапазоні рН від 4 до 10 не спостерігалось помітної різниці в адсорбційних властивостях відносно аніонів хрому, і адсорбція становила  $15,3 \pm 0,2$  та  $36,5 \pm 0,3$  мг/г відповідно (рис. 6). Аналогічні результати за міжшаровою відстанню були отримані в [15]. Проте, при зменшенні рН від 4 до 1 спостерігається зменшення адсорбційних

властивостей внаслідок витіснення з поверхні монтморилоніту катіонів ГДТМА та заміною їх на протони.

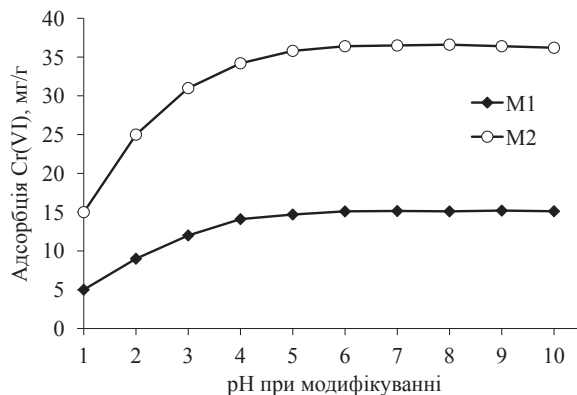


Рис. 6. Залежність адсорбції хрому від рН при модифікуванні

Таким чином, проведені дослідження дозволяють вказати на необхідність дотримання певних умов синтезу для отримання модифікованих монтморилонітів для адсорбції іонів хрому (VI). По-перше – збільшення співвідношення КОЕ/ПАР до 2 для повної перезарядки поверхні. По-друге – проведення синтезу

у водному середовищі, бо при додаванні етилового спирту сорбційна ємність отриманого сорбенту падає майже в 4 рази. По-третє, модифікування при температурах 25–30 °С є більш повним, ніж при зміні даного параметру в той чи інший бік. По-четверте, адсорбційні властивості модифікованих зразків незначно змінюються, якщо час модифікування буде більшим, ніж 2 хв, а рН буде знаходитись в межах від 4 до 10.

## 6. Висновки

Отримано адсорбент – модифікований гексадецилтриметиламоній бромідом монтморилоніт для вилучення хрому (VI) з водного природного середовища. Виявлено, що зміна часу контакту в діапазоні від 10 до 60 хв та рН в діапазоні від 4 до 10 незначно впливають на кінцеві властивості отриманого сорбенту. Доведено, що збільшення співвідношення ПАР/КОЕ до 2, обрання температурного оптимуму в діапазоні 25–30 °С, та відсутність етилового спирту в реакційній суміші значно підвищують адсорбційні властивості модифікованих монтморилонітів по відношенню до іонів хрому (VI). Це дозволяє значно підвищити адсорбційну ємність отримуваних сорбентів, використовуючи наведені умови синтезу.

## Література

1. Royle, H. Toxicity of Chromic Acid in the Chromium Plating Industry [Text] / H. Royle // Environmental Research. – 1975. – № 10. – P. 39-53
2. Корнілович, Б. Ю. Структура и поверхностные свойства механохимически активированных силикатов и карбонатов [Текст] / Б. Ю. Корнілович. – К. : Наук. Думка, 1994. – 128 с.
3. Bergaya, F. Developments in clay science [Text]. V. 1. Handbook of clay science / F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly – Amsterdam : Elsevier, 2006. – 1224 p.
4. Корнілович, Б. Ю. Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості [Текст] : монографія / Б. Ю. Корнілович, О. Г. Сорокін, В. М. Павленко, Ю. Й. Кошик. – К. : Норма, 2011. – 154 с.
5. De Paiva, L. B. Organoclays: Properties, preparation and applications [Text] / L. B. De Paiva, A. R. Morales, F. V. Diaz // Applied Clay Science – 2008. – №42. – P. 8-24
6. Velegol, S. B. Counterion Effects on Hexadecyltrimethylammonium Surfactant Adsorption and Self-Assembly on Silica [Text] / S. B. Velegol, B. D. Fleming, S. Biggs and other // Langmuir – 2000. – №16. – P. 2548-2556
7. Rubingh, D. N. Cationic Surfactants: Physical Chemistry [Text] / D. N. Rubingh, P. M. Holland. – Boca Raton : CRC Press, 1991. – 544 p.
8. Фізична хімія дисперсних мінералів [Текст] / під ред. акад. НАН України Ф. Д. Овчаренко. – К. : Наук. Думка, 1997. – 128 с.
9. Круглицкий, Н. Н. Ультразвуковая обработка дисперсий глинистых минералов [Текст] / Н. Н. Круглицкий, С. П. Ничипоренко, В. В. Симуров, В. В. Минченко. – К. : Наук. Думка, 1971. – 197 с.
10. Brindley, G. W. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification [Text] / G. W. Brindley, G. Brown. – London : Mineral. Soc., 1980. – 496 p.
11. Голембіовський, А. О. Вилучення сполук U(VI) з вод із використанням органоглин [Текст] / А. О. Голембіовський, І. А. Ковальчук, Б. Ю. Корнілович, Н. В. Жданюк // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2011. – №6. – С. 154-158.
12. Toth, J. Adsorption. Theory, Modeling, and Analysis [Text] / J. Toth. – New York : Marcel Dekker, 2001. – 878 p.
13. Feng, X. Influence of ethanol addition on the modification of montmorillonite by hexadecyltrimethylammonium bromide [Text] / X. Feng, G. Hu, X. Meng та ін. // Applied Clay Science – 2009. – №45. – P. 239-243
14. Mukerjee, P. Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems [Text] / P. Mukerjee, K. J. Mysels. – Washington D.C. : NBS, 1971. – 222 p.
15. Jincheng, W. Organoclays prepared from montmorillonites with tetramethylolphosphonium chloride in different pH conditions [Text] / W. Jincheng, D. Youcheng, S. Kai та ін. // Powder Technology – 2013. – №247. – P. 178-187