

ВИВЧЕННЯ БУДОВИ ОРГАНОМОДИФІКОВАНОГО ПАЛИГОРСЬКІТА

Жданюк Н. В.

1. Вступ

У технології водоочищення, поряд з активованим вугіллям та синтетичними іонітами, дедалі більшого значення набувають мінеральні сорбенти природного походження [1]. Палигорський – це природний силікат з шарувато-стрічковою структурою. Він має широкий спектр промислових застосувань завдяки своїм особливим адсорбційним, колоїдно-реологічним та каталітичним властивостям, які є основою багатьох технологічних процесів. Палигорський використовують в якості дешевого, екологічного сорбента для вилучення катіонних забруднень з водних середовищ. Зміна поверхні палигорського з гідрофільної на гідрофобну дозволяє використовувати органомодифікований мінерал для вилучення аніонів важких металів та радіонуклідів. Це визначає актуальність науково-технічних розробок для вирішення задачі спрямованого синтезу ефективних сорбентів на основі природних силікатів з вивченими властивостями і структурою.

2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єкт дослідження – природний силікат з шарувато-стрічковою структурою – палигорський Черкаського родовища (Україна), з катіонною обмінною ємністю (КОЄ) 0,25 ммоль/г [2]. Цей мінерал за своєю структурою займає проміжний тип між стрічковими та шаруватими силікатами. Палигорський характеризується наявністю первинної та вторинної пористості. Цеолітні канали у мінералі утворюють первинну пористість, що складає невелику частину адсорбційної поверхні. Вторинна пористість мінералу утворюються стрічками кристалів, які щільно пакуються між собою і проявляють високі адсорбційні властивості щодо катіонних форм речовин.

Одним із проблемних місць у технології сорбційного очищення водних середовищ з використанням палигорського є відсутність спорідненості мінералу до аніонних форм забруднення. Тому використання його в якості сорбенту для вилучення йонів $Cr(VI)$, $U(VI)$, $As(V)$, які знаходяться у водних середовищах у аніонних формах, малоефективне.

Предметом дослідження є структура Na-палигорського та синтезованих органопалигорських, а також їх сорбційні властивості.

3. Мета та задачі дослідження

Мета дослідження – отримати сорбенти на основі природних силікатів для вилучення йонів важких металів.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати наступні задачі:

1. Дослідити структури палигорського та модифікованих зразків за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА).

2. Вивчити термічні властивості палигорськіту та отриманих композитів.
3. Порівняти сорбційні властивості Na-палигорськіту та синтезованих сорбентів на його основі.

4. Дослідження існуючих рішень проблеми

Глинисті мінерали широко застосовують в природоохоронній практиці в якості дешевих сорбентів для вилучення катіонних форм неорганічних токсикантів з водних розчинів. Проте, вони практично не видаляють аніонні форми забруднень. Для підвищення сорбційних властивостей природних силікатів використовують кислотну активацію, гідротермальну обробку, модифікування поверхнево-активними речовинами (ПАР). Зміна поверхні силікатів за допомогою катіонних ПАР дає можливість отримати ефективні та економічні композити для вилучення небезпечних аніонів, таких як $As(V)$, $Cr(VI)$, $U(VI)$ та ін. [3].

Під час модифікування поверхні природних силікатів катіонною ПАР відбувається не тільки первинне заповнення моношару на активних центрах мінералу, але й формування бішарового або мозаїчного покриття [4]. При цьому амонійні групи катіонного ПАР електростатично притягуються до негативно зарядженої поверхні глинистого мінералу, а алкільні ланцюги орієнтуються від поверхні [5]. Формування даних структур можливе за рахунок взаємодії між вуглеводневими радикалами молекул ПАР [6]. В результаті модифікації можна отримати частково перезаряджену або повністю позитивно заряджену поверхню, яка має високу спорідненість до аніонних забруднень.

Дослідження літературних джерел показало, що вивчення сорбції катіонних ПАР на глинистих мінералах було зосереджене на шаруватих силікатах [7]. На їх основі були синтезовані органоглини з високими сорбційними властивостями по відношенню до аніонів важких металів та радіонуклідів.

Органосилікати, отримані на основі палигорськіту, сепіоліту, шабазиту мало досліджені. Існує декілька робіт де описані процеси синтезу органоглин на основі цих мінералів. Так, Na-шабазит, модифікований гексадецилтриметиламоній бромідом (ГДТМА), показав високі показники та проявив себе як економічний сорбент для усунення хроматів [8]. Авторами [9] синтезовано органопалигорськіт та органосепіоліт, для модифікації яких використано ГДТМА та підтверджено здатність отриманих композитів вилучати аніонні форми неорганічних сполук. Підвищення сорбційних властивостей у органоглин автори пояснюють утворенням складних адміцел ГДТМА, які беруть участь у адсорбційних процесах.

У роботі [10] було вивчено структуру органопалигорськітів різного ступеня модифікації поверхні катіонними ПАР за допомогою РФА. Авторами підтверджено, що структура кристалічної решітки палигорськіту мало змінюється в залежності від ступеня модифікації поверхні мінералу. Хоча сорбційні властивості отриманих органопалигорськітів суттєво зросли у порівнянні з Na-палигорськітом, що можна пояснити складним механізмом

сорбції ГДТМА на поверхні мінералу, який у свою чергу бере участь у зв'язуванні аніонів важких металів та радіонуклідів.

У роботі [11] автори використали як додатковий метод дослідження структури органошабазиту термічний аналіз. Це дало можливість пояснити механізм сорбції ГДТМА на мінералі та аніонів на модифікованій поверхні.

Даний метод також використовувався авторами [12, 13] для уточнення структури органобентонітів.

Враховуючи, що в оглянутих публікаціях до цього часу не було систематизовано та комплексно вивчено структуру поверхні органопалигорськітів, а також їх термічні властивості, вирішено провести термічні дослідження синтезованих матеріалів. Дані дослідження дозволять проводити спрямований синтез органо модифікованих палигорськітів на основі палигорськіту Черкаського родовища із заданими властивостями.

Таким чином, результати аналізу даної проблеми свідчать, що виникає потреба дослідження термічних та структурних властивостей композитів на основі природного палигорськіту, а також порівняння сорбційних властивостей отриманих композитів з Na-PG.

5. Методи досліджень

Для досягнення поставленої в роботі мети використовували методи РФА, термічного аналізу, а також спектрофотометричний метод для дослідження сорбційних властивостей синтезованих матеріалів.

Для модифікування поверхні палигорськіту була взята сіль чотирьохзаміщеного амонію ГДТМА – $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$, (Merck). Природний палигорськіт попередньо переводили у Na-форму по методиці, описаній у роботі [10].

Модифікування палигорськіта у Na-форму здійснювали за методикою, викладеною у роботі [14].

Для сорбційних експериментів були обрані Na-палигорськіт (Na-PPGта зразки мінералу, що були модифіковані при співвідношенні КОС/ПАР рівними 1:1 та 1:2 та названі OPG-1 та OPG-2 відповідно.

Рентгенівський аналіз було проведено за допомогою дифрактометру ДРОН-3М (Російська Федерація), з системою комп'ютерного сканування та запису дифракційної картини. Також було використане фільтроване $Cu-K_\alpha$ випромінювання.

В сорбційних експериментах використовували розчин дихромату калію $K_2Cr_2O_7$ та наважки синтезованих композитів. Сорбцію проводили в статичних умовах при безперервному струшуванні зразків протягом 1 год (об'єм водної фази 50 мл, наважка мінералу 0,1 г, концентрація $Cr(VI)$ в сорбційних експериментах становила 50 та 100 мг/л) за методикою [14]. Іонну силу (0,01M) розчинів встановлювали з допомогою $NaCl$. Після встановлення адсорбційної рівноваги водну фазу відділяли центрифугуванням (5000 об/хв) та визначали в ній рівноважну концентрацію металу спектрофотометричним методом (UNICO 2100UV) (UNICO, USA) з використанням реагенту дифенілкарбазиду при довжині хвилі 540 нм для хрому. Сорбцію іонів хрому вивчали при $pH=7$ та концентрації хрому 10 мг/дм³. При такому нейтральному значенні

pH домінуючою формою $Cr(VI)$ у водних розчинах є CrO_4^{2-} , при наявності в значно менших кількостях іонів $HCrO_4^-$ і іонів $Cr_2O_7^{2-}$ у слідових концентраціях.

Термогравіметричні дослідження сорбентів проводили на приладі Derivatograph Q-1500 (Угорщина) системи «Паулік-Паулік-Ердей». Зразки аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфері повітря. Маса зразків становила 1500 мг. Еталонною речовиною взятий Al_2O_3 . В експериментах використовувався платиновий тигель. Чутливість за шкалою ТГ – 50 мг, за шкалою ДТА – 250 мкВ.

6. Результати досліджень

Для зразка палигорськіту міжплощинна відстань $d(hkl)$ для площини (110) становить $10,7\text{ \AA}$ (рис. 1). Після обробки Na-PG спостерігали зміни в його кристалічній структурі. Відбувається зсув піків у бік великих кутів 2θ . Значно збільшується інтенсивність лінії (110). Інші відбиття також змінюють свою відносну інтенсивність $I_{(hkl)}/I_{(110)}$. Значно зменшується інтенсивність піків (121) та (231). Порівняння дифрактограм OPG-1 та OPG-2 дозволяє зробити висновок, що відбиття з однаковими індексами відносно не зміщені, але їх інтенсивність відрізняється. У OPG-2 інтенсивність більшості піків вища.

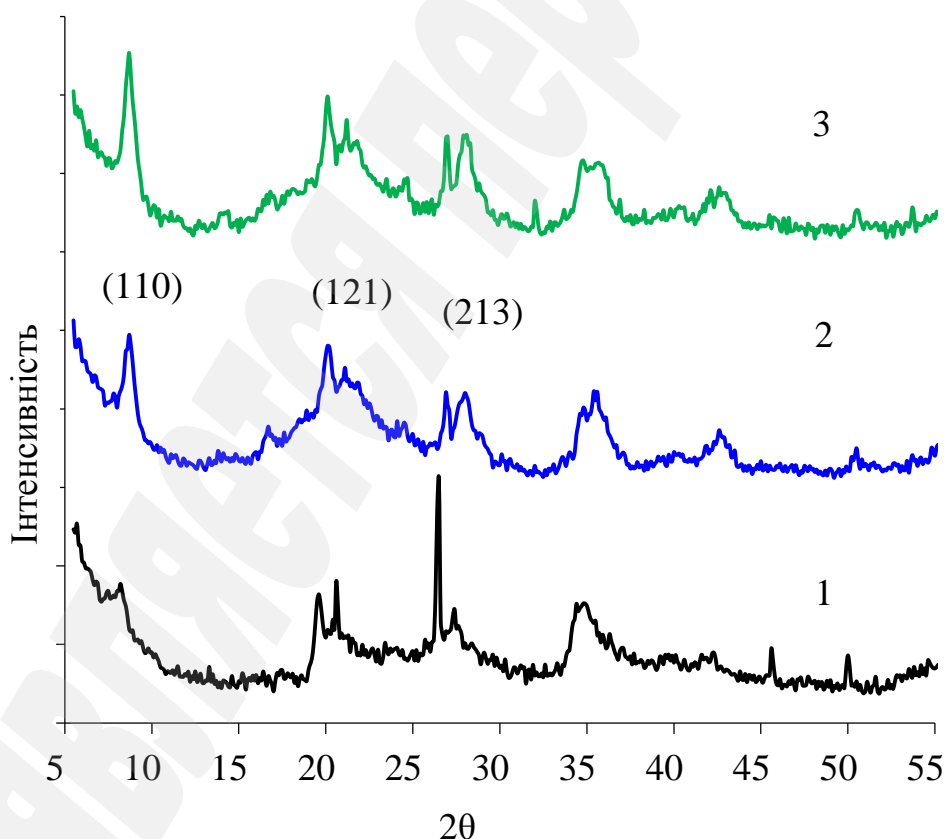


Рис. 1. Фрагмент дифракційної картини зразків:
1 – Na-PG; 2 – OPG-1; 3 – OPG-2

Для виконання структурних досліджень та визначення характеру взаємодії нанесеного модифікатора з поверхнею глинистого мінералу як додатковий

метод, що допоможе конкретизувати результати РФА вибрано термічний аналіз. Результати термографічного (TG), диференціального термографічного (DTG) та диференціального термічного аналізу (DTA) для зразків Na-PG, OPG-1 та OPG-2 представлені на рис. 2–4.

Згідно з даними термічного аналізу зразка Na-PG (рис. 2) в області температур 40–200 °C спостерігаємо чіткий ендотермічний ефект на кривій ДТА з максимумом при температурі 116 °C. У даному діапазоні температур відбувається виділення адсорбційної води. Згідно з даними термогравіметричного аналізу втрата маси на цій ділянці становить близько 11,8 %.

В температурному інтервалі 200–280 °C відбувається дегідратація матеріалу. Цей процес супроводжується появою нечіткого ендоефекту на кривій ДТА. Згідно з даних TG втрата маси на даній ділянці становить 1,9 %. В температурному інтервалі 380–580 °C згідно з даних TG втрату маси зразка природної глини в області і появу ендоефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 492,5 °C. Ці зміни за кривих можна пов'язати з процесом виділенням третьої порції води. Втрата маси на цій стадії становить 5,9 %. При температурі вище 700 °C кристалічна решітка палигорськіту руйнується і залишається тільки деяка впорядкованість в розміщенні йонів. В температурному інтервалі 790–850 °C спостерігаємо чіткий ендотермічний ефект на кривій ДТА, відбувається видалення структурної води, близько 1,8 % та повне руйнування структури мінералу. У інтервалі температур 850–960 °C спостерігаємо екзотермічний ефект, який слідує за попереднім ендоефектом. Розміри екзотермічного піку залежать від вмісту Mg у мінералі. Цей ефект відповідає початку кристалізації нових фаз. При підвищенні температури до 1100–1200 °C утворюється α -тридиміт і клиноенстатит [15].

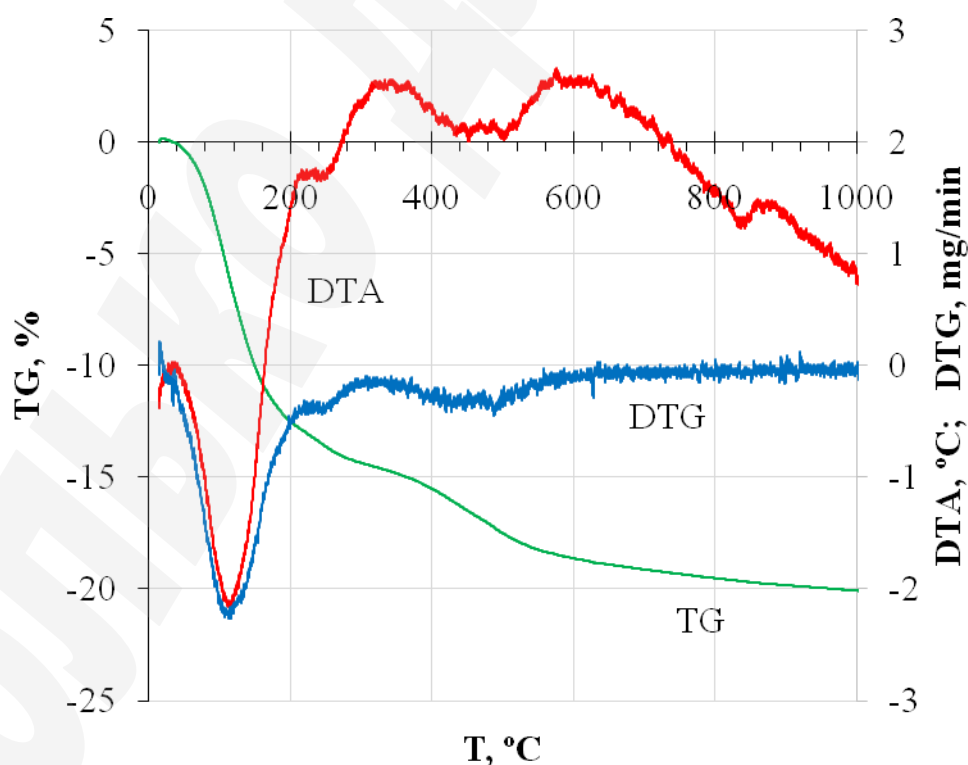


Рис. 2. Дериватограма зразка Na-PG

Для зразків композитів OPG-1 та OPG-2 згідно з даними DTA (рис. 3, 4), в області температур 80–150 °С спостерігаємо чіткі ендотермічні ефекти. В даному діапазоні температур відбувається видалення фізично зв'язаної води. Згідно з даними термогравіметричного аналізу втрата маси на цій ділянці становить 6,5 % та 5,4 % для зразків OPG-1 та OPG-2 відповідно. В температурному інтервалі 220–300 °С відбувається займання частини органічної складової композиту. Цей процес супроводжується появою екзотермічного ефекту на кривій DTA.

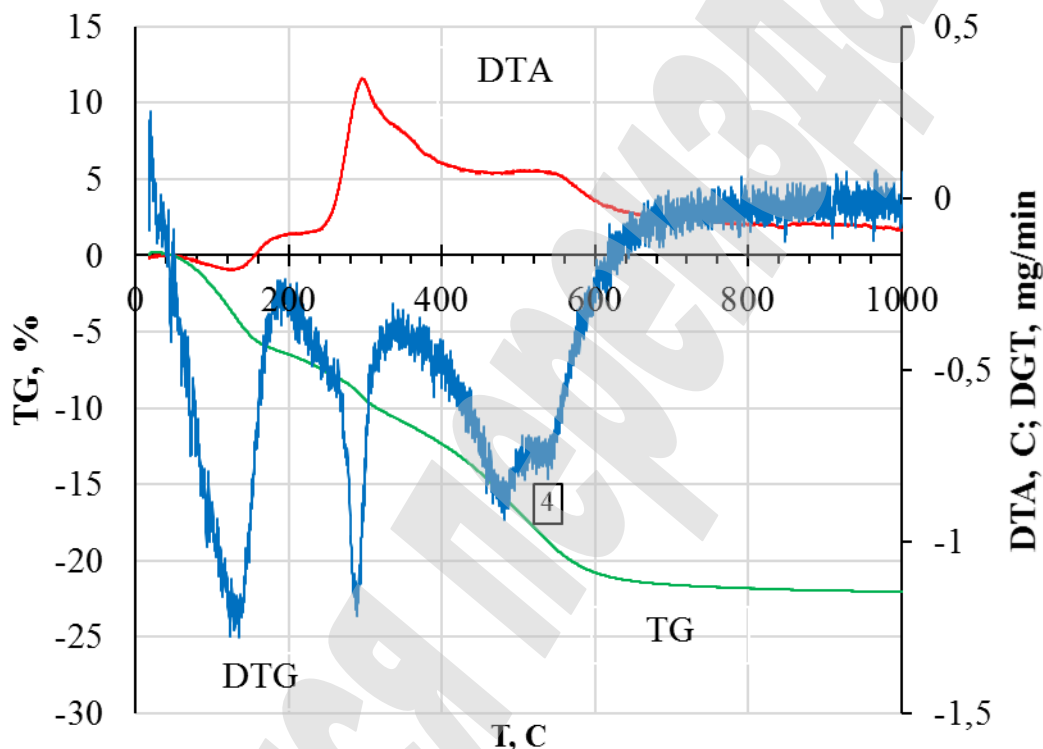


Рис. 3. Дериватограма зразка OPG-1

Згідно з даними TG втрата маси складає 2,2 % та 4,2 % для OPG-1 та OPG-2 відповідно. В температурному інтервалі 360–580 °С спостерігаємо втрату маси та появу ендоефекту на кривій DTA з максимумом при температурі 470,5 °С та 475 °С для OPG-1 та OPG-2 відповідно. Таку термічну поведінку зразків можна пояснити процесом піролізу ГДТМА, який адсорбований на палигорськіті та міцно зв'язаний з поверхнею мінералу. На діаграмах спостерігаємо широкі піки, як наслідок присутності різних форм, введеної у композит ПАР: мономери, міцели та інші речовини, які утворилися в наслідок термічного розкладання ГДТМА. Для OPG-2 спостерігаємо значно ширший пік у порівнянні з аналогічним температурним діапазоном, внаслідок присутності в композиті значно більшої кількості ПАР. Також на цій ділянці можливе видалення води. Загальна втрата маси складає 3,9 % та 5,8 % для OPG-1 та OPG-2 відповідно.

Таким чином, можна стверджувати, що молекули ПАР, які зв'язані з поверхнею палигорськіту вигорають поступово. Доказом цього факту може служити підвищення температури вигорання органіки із зразків OPG-1 та OPG-

2 у порівнянні із температурою плавлення та вигорання чистого ГДТМА, яка дорівнює 250 °С. А також відсутність гострого ендотермічного піку, що виникає внаслідок плавлення вуглеводневого ланцюга в зразках органопалигорськіту. Це пояснюється сильною взаємодією катіонів ГДТМА з палигорськітом через електростатичні і Ван-дер-Ваальсові сили.

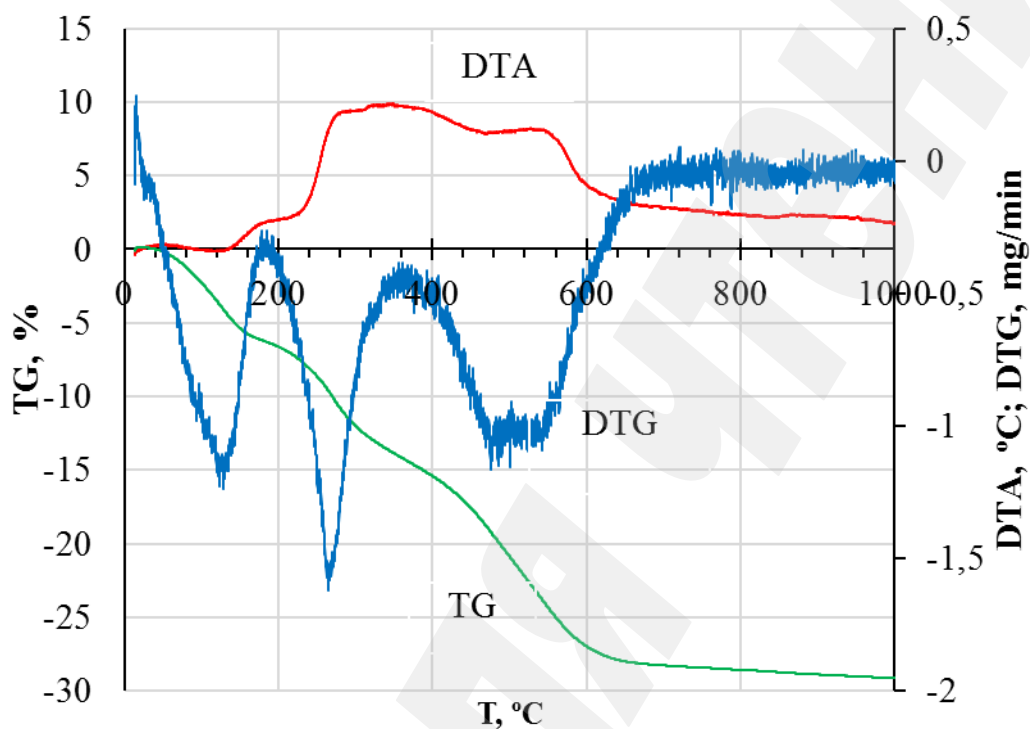


Рис. 4. Дериватограма зразка OPG-2

Між катіонами ГДТМА та поверхнею палигорськіту утворюються зв'язки, які роблять плавлення і легкий піроліз ГДТМА неможливим [16]. При температурі 520 °С для зразків OPG-1 та OPG-2 спостерігаємо незначні ендоефекти без втрати маси. Що можна пояснити структурним фазовим переходом без зміни хімічного складу. Вже при температурі вище 670 °С для зразків композитів OPG-1 та OPG-2 згідно з даними DTA решітка палигорськіту руйнується і залишається тільки деяка впорядкованість в розміщенні йонів. Органічна складова у композиті відсутня. В температурному інтервалі 790–840 °С спостерігаємо ендотермічний ефект на кривій DTA – видалення залишків води, близько 0,5 % та повне руйнування структури мінералу. При подальшому підвищенні температури для зразків OPG-1 та OPG-2 спостерігаємо аналогічні зміни як і для Na-PG.

Результати досліджень адсорбції Cr(VI) на Na-PG, OPG-1 та OPG-2 показано на рис. 5.

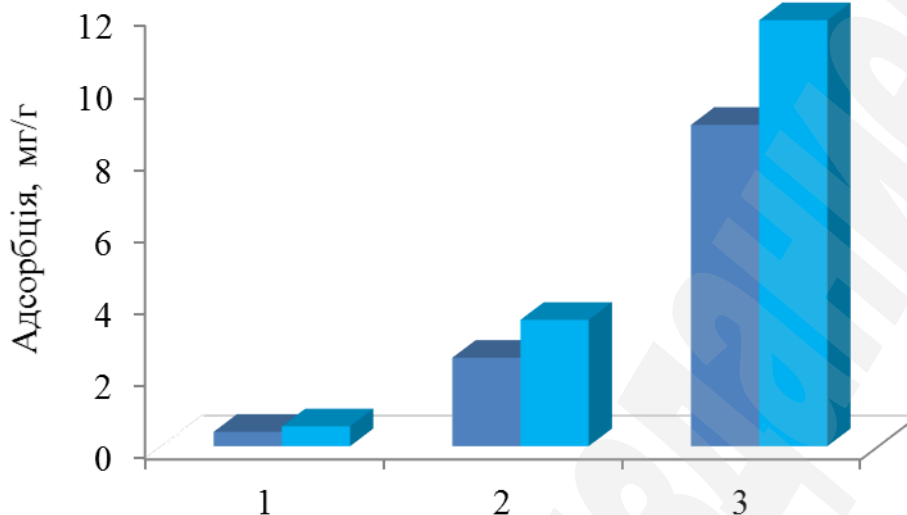


Рис. 5. Адсорбція йонів Cr(VI) зразками: 1 – Na-PG; 2– OPG-1; 3– OPG-2

Модифікування поверхні палигорськіту ГДТМА дає змогу підвищити адсорбцію Cr(VI) з 0,45 мг/г та 9,2 мг/г відповідно. А для початкової концентрації розчину 100 мг/л до 4,2 та 12,3 мг/л відповідно.

7. SWOT-аналіз результатів дослідження

Strengths. Серед сильних сторін даного дослідження слід відзначити отримані результати по визначенню термічних властивостей органопалигорськітів. Це забезпечує комплексне вирішення питань вдосконалення:

- технології отримання сорбентів, екології (можливості спрямованого синтезу сорбентів на основі природної сировини для вилучення йонів важких металів з водних середовищ);
- ресурсозбереження (завдяки заміни дороговартісних сорбентів на основі активованого вугілля та іонообмінних смол на дешеву природну сировину).

Weaknesses. Слабкі сторони даного дослідження пов'язані з тим, що розробки базуються на вивченні палигорськіту та органопалигорськітів із визначеними ступенями модифікації. Це викликає необхідність додаткових досліджень матеріалів з іншими ступенями модифікації.

Opportunities. Додаткові можливості, що забезпечують досягнення мети дослідження, можуть бути пов'язані із особливостями використання даних РФА та термічного аналізу для синтезу сорбентів із заданими властивостями. При цьому, в залежності від параметрів переробки палигорськіту, можливе варіювання ступеня модифікації палигорськіту та застосування таких композитів для вилучення йонів важких металів.

Модифікація поверхні палигорськіту ГДТМА дасть можливість використовувати дешевий природний матеріал в якості сорбенту для вилучення аніонів важких металів. Використання палигорськіту значно економічніше у порівнянні з іонообмінними смолами. Вартість природних силікатів у 550 разів нижча за вартість кат іонообмінних смол.

Threats. Труднощі у впровадженні досліджень пов'язані з додатковими витратами підприємства, пов'язані з придбанням ГДТМА та синтезом органопалигорськітів. А також з тим, що аналоги синтезованих сорбентів використовують для вилучення аніонних барвників.

8. Висновки

1. Досліджено структури палигорськіту та модифікованих зразків за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА). Після обробки Na-PG спостерігали зміни в його кристалічній структурі. Відбувається зсув піків у бік великих кутів 2θ . Порівняння дифрактограм OPG-1 та OPG-2 дозволяє зробити висновок, що відбиття з однаковими індексами відносно не зміщені, але їх інтенсивність відрізняється. У OPG-2 інтенсивність більшості піків вища.

2. Вивчено термічні властивості палигорськіту та отриманих композитів. За результатами сорбційних досліджень встановлено, що палигорськіти, модифіковані при співвідношенні КОЄ/ПАР=1 здатні вилучати до 97,8 % йонів Cr (VI). Це у 16,2 разів більше, ніж адсорбує природний палигорськіт.

3. У результаті досліджень адсорбції Cr(VI) на Na-PG, OPG-1 та OPG-2 показано, що модифікування поверхні палигорськіту ГДТМА дає змогу підвищити адсорбцію Cr(VI) з 0,45 мг/г та 9,2 мг/г відповідно. А для початкової концентрації розчину 100 мг/л до 4,2 та 12,3 мг/л відповідно.

Збільшення обсягів практичного використання природних силікатних матеріалів сприяє комплексному вирішенню питань екології, ресурсозбереження і технології виробництва сорбентів для вилучення аніонних форм Cr(VI) і U(VI) з водних розчинів.

Література

1. HOLEMBIOVSKYI, A. O. Vyluchennia spoluk U(VI) z vod iz vykorystanniam orhanohlyny [Text] / A. O. HOLEMBIOVSKYI, I. A. KOVALCHUK, B. YU. KORNILOVYCH, N. V. ZHDANYUK // Naukovi visti NTUU «KPI». – 2011. – No. 6. – P. 154–158.

2. Tarasevych, Yu. Adsorbtsiia na glinistyh mineralah [Text] / Yu. Tarasevych, F. Ovcharenko. – Kyiv: Naukova dumka, 1975. – 351 p.

3. Bergaya, F. Handbook of Clay Science, Vol. 1 [Text] / F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly. – Elsevier, 2006. – 1246 p.

4. Swarnakar, V. Sorption of Cr (VI) & As (V) on HDTMA – Modified Zeolites [Text] / V. Swarnakar, N. Agrawal, R. Tomar // International Journal of Scientific & Engineering Research. – 2011. – Vol. 2, No. 5. – P. 1–9.

5. Xu, S. Cationic Surfactant Sorption to a Vermiculitic Subsoil via Hydrophobic Bonding [Text] / S. Xu, S. A. Boyd // Environmental Science & Technology. – 1995. – Vol. 29, No. 2. – P. 312–320. doi:[10.1021/es00002a006](https://doi.org/10.1021/es00002a006)

6. Mittal, V. Physical adsorption of organic molecules on the surface of layered silicate clay platelets: A thermogravimetric study [Text] / V. Mittal, V. Herle // Journal of Colloid Interface Science. – 2008. – Vol. 327, No. 2. – P. 295–301. doi:[10.1016/j.jcis.2008.08.036](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.08.036)

7. Anderson, M. A. Properties of Water in Calcium- and

Hexadecyltrimethylammonium-Exchanged Bentonite [Text] / M. A. Anderson, F. R. Trouw, C. N. Tam // Clays and Clay Minerals. – 1999. – Vol. 47, No. 1. – P. 28–35. doi:[10.1346/ccmn.1999.0470103](https://doi.org/10.1346/ccmn.1999.0470103)

8. Majdan, M. Characteristics of chabazite modified by hexadecyltrimethylammonium bromide and of its affinity toward chromates [Text] / M. Majdan, S. Pikus, Z. Rzaczyńska, M. Iwan, O. Maryuk, R. Kwiatkowski, H. Skrzypek // Journal of Molecular Structure. – 2006. – Vol. 791, No. 1–3. – P. 53–60. doi:[10.1016/j.molstruc.2005.12.043](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.12.043)

9. Li, Z. Removal of Anionic Contaminants using Surfactant-modified Palygorskite and Sepiolite [Text] / Z. Li, C. A. Willms, K. Kniola // Clays and Clay Minerals. – 2003. – Vol. 51, No. 4. – P. 445–451. doi:[10.1346/ccmn.2003.0510411](https://doi.org/10.1346/ccmn.2003.0510411)

10. Zhdanyuk, N. Characteristics of organophilized palygorskite and of its affinity toward chromates [Text] / N. Zhdanyuk, O. Bykov // Bulletin of NTU «KhPI». Series: Mechanical-technological systems and complexes. – 2017. – No. 19 (1241). – P. 11–16.

11. Sarkar, B. Remediation of hexavalent chromium through adsorption by bentonite based Arquad® 2HT-75 organoclays [Text] / B. Sarkar, Y. Xi, M. Megharaj, G. S. R. Krishnamurti, D. Rajarathnam, R. Naidu // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 183, No. 1–3. – P. 87–97. doi:[10.1016/j.jhazmat.2010.06.110](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.110)

12. Zhdanyuk, N. V. Adsorbtsiia ioniv Cr (VI) ta Co (II) palyhorskitom modyfikovanym kationnymy poverkhnevo-aktyvnymy rehovynamy [Text] / N. V. Zhdanyuk // Vestnik Odesskogo natsionalnogo universiteta. – 2017. – Vol. 22, No. 3 (63). – P. 73–78.

13. Lurie, Yu. Yu. Analiticheskaia himiia promyshlennyh stochnyh vod [Text] / Yu. Yu. Lurie. – Moscow: Khimiia, 1989. – 448 p.

14. Ivanova, V. P. Termicheskii analiz mineralov i gornyh porod [Text] / V. P. Ivanova, B. K. Kasatov, T. N. Krasavina, E. L. Rozinova. – Leningrad: Nedra, 1974. – 399 p.

15. Yariv, S. Organo-Clay Complexes and Interactions [Text] / S. Yariv, H. Cross. – CRC Press, 2001. – 680 p.