

УДК 544.138

МОДИФІКАЦІЯ САПОНІТОВИХ ГЛИН ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИМИ РЕЧОВИНАМИ

А. Ганзюк¹, С. Карван¹, Г. Дейчук¹, Х. Ганзюк²

¹*Хмельницький національний університет,
вул. Інститутська, 11, 29016 Хмельницький, Україна
e-mail: ganzyuk69@mail.ru*

²*Національний медичний університет імені О. О. Богомольця,
бульвар Т. Шевченка, 13, 01601 Київ, Україна*

Вивчено сорбційні властивості природного та модифікованих поверхнево-активними речовинами форм сапоніту щодо різних класів барвників у статичному режимі. З'ясовано, що під час одержання модифікованих форм сапоніту найкращим модифікатором щодо аніонних барвників є катіонактивні поверхнево-активні речовини, хоча приріст питомої адсорбції дещо відстає від приросту маси адсорбенту. Набула подальшого розвитку концепція про доцільність модифікування природних мінеральних сорбентів різними класами поверхнево-активних речовин для підвищення їхньої адсорбційної здатності.

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

Силіцій є одним з основних елементів земної кори, а його мінеральні сполуки – силікати найбільш поширені й представлені різноманітними класами мінералів. Міжнародна мінералогічна асоціація (IMA) в 2007 році зареєструвала 1 243 природні силікати, які представляють 30 % усіх корисних копалин. Силікати утворюють поклади багатьох важливих мінералів, у тому числі тих, які використовують як сорбенти (цеоліти, глини) в різних галузях промисловості [1].

З багатьох природних алюмосилікатів бентонітові (сапонітові) глини набули широкого застосування [2], розвідано Ташківське та Варварівське родовища у Хмельницькій обл. Завдяки пористій структурі та високорозвиненій поверхні такі природні мінеральні сорбенти здатні селективно вилучати з водних розчинів різні речовини, а їхня нетоксичність сприяє використанню їх для вирішення екологічних проблем і потреб промисловості.

Попередні дослідження фізико-хімічних та адсорбційних властивостей природного сапоніту Ташківського родовища та модифікованих зразків довели доцільність його застосування для практичних цілей як сорбенту для очищення й освітлення забарвлених стічних вод [3].

Елементний склад природного сапоніту досліджували на аналізаторі EXPERT 3L (НВП Інститут аналітичних методів контролю, Київ, Україна). До хімічного складу сапонітової породи Ташківського родовища входять, мас. %: SiO₂ – 52,594; Fe₂O₃ – 17,007; Al₂O₃ – 14,978; MgO – 9,301; CaO – 3,767; TiO₂ – 1,639; MnO₂ – 0,349; SO₂ – 0,156; V₂O₅ – 0,126; CuO – 0,0328; ZnO – 0,0263; ZrO₂ – 0,0188.

Для збільшення сорбційної здатності сапонітових глин проведено модифікацію їхньої поверхні з використанням поверхнево-активних речовин (ПАР) різних класів: неіоногенна (НПАР) – ПЕГ-4000; аніоноактивна (АПАР) – LAS-80; катіоноактивна (КПАР) – барвямід 2К.

Природний мінерал у вигляді суспензії змішували з визначеним розчином ПАР, концентрація яких перевищувала наважку мінералу в 1,3 раза. Розчин ПАР підігрівали до 45 °С, щоб запобігти міцелоутворенню. Тривалість контакту глинистої дисперсії з розчином ПАР у разі періодичного перемішування становила три доби. Відстояний розчин декантували, тричі промивали осад дистильованою водою й ущільнювали центрифугуванням при 3 000 об/хв, протягом 5 хв. Сорбент відмивали від фізично зв'язаного модифікатора семиразовою обробкою водним розчином етанолу у співвідношенні 1:1 з інтенсивним перемішуванням і центрифугуванням (3 000 об/хв протягом 5 хв), після цього сорбент відмивали дистильованою водою та сушили за температури 60 °С [4].

Для визначення адсорбційних властивостей природних і модифікованих форм сапонітових глин досліджували адсорбцію з водних розчинів барвників ($C_{\text{барв}}=0,001\text{M}$) різних класів – прямого яскраво-оранжевого та метиленового блакитного. Наважка сапоніту становила 1 г на 50 мл відповідних розчинів барвників, структурні формули яких показано на рис. 1, 2.

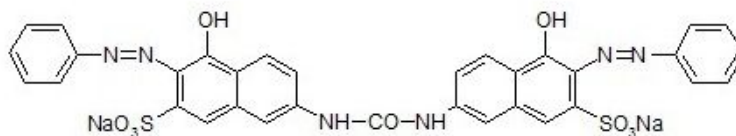


Рис. 1. Структурна формула прямого яскраво-оранжевого.

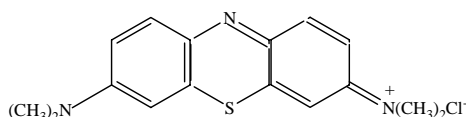


Рис. 2. Структурна формула метиленового блакитного.

Як добре асоційований барвник обрано прямиий барвник яскраво-оранжевий. Особливість барвника метиленового блакитного, який належить до класу тіазинових барвників, полягає в тому, що він може бути адсорбований незворотно на природних мінеральних сорбентах.

Дослідження засвідчили (рис. 3, 4), що після модифікації ПАР простежується підвищення сорбційної здатності щодо аніонних барвників. Найвища сорбційна здатність виявляється в разі застосування як модифікаторів КПАР – у 2,4 раза порівняно з природним сапонітом; у випадку використання АПАР та НПАР – в 1,9 раза. Під час адсорбції з водних розчинів барвників катіонного типу також простежується незначне підвищення сорбційної здатності в 1,4 раза.

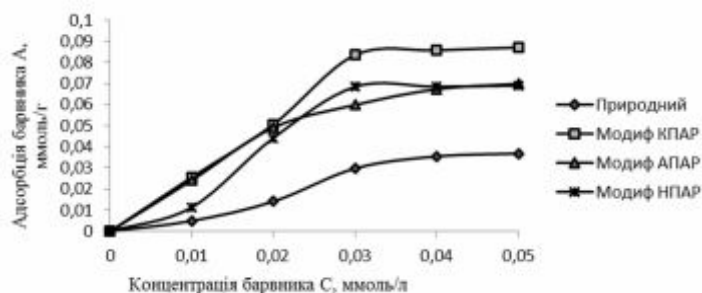


Рис. 3. Адсорбція барвника прямого яскраво-оранжевого на природному сапоніті та модифікованому АПАР, КПАР і НПАР.

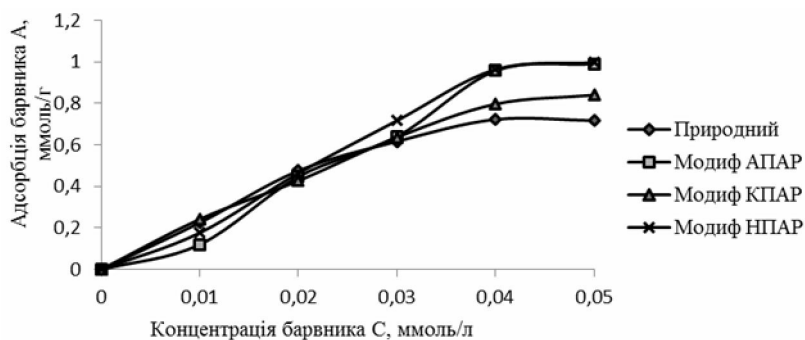


Рис. 4. Адсорбція барвника метиленового блакитного на природному сапоніті та модифікованому АПАР, КПАР і НПАР.

Природний сапоніт є більш ефективним сорбентом щодо катіонних барвників, оскільки поверхня частинок сапоніту має негативний заряд, який не скомпенсований у структурі мінералу катіоном-замісником. Рівновага настає за концентрації розчину 0,04 ммоль/л, максимальна адсорбція становить 0,0699 ммоль/г.

Дослідження кінетики адсорбції прямого яскраво-оранжевого на зразках сапоніту, приклад якого показано на рис. 5, свідчать про те, що цей природний мінерал не є ефективним сорбентом щодо барвників, які дисоціюють за аніонним типом, що є ознакою його селективності. Після модифікації простежується підвищення ступеня адсорбції барвника не більше ніж на 5 % (див. рис. 5).

Оскільки приріст питомої адсорбції дещо відстає від приросту маси адсорбенту, то можна стверджувати, що сорбція має переважно поверхневий характер і розвивається за двома механізмами, розділеними в часі. У перші 10–20 хв молекули барвника займають вільні активні центри на поверхні сапонітової глини, після чого швидкість процесу знижується і починається адсорбція в порах сапоніту, де встановлюється сорбційна рівновага, для чого достатньо близько однієї години. Також під час досліджень помічено, що, залежно від типу модифікатора, можливі зміни забарвлення розчинів барвника, що пов'язано з процесами сорбції–десорбції і можливістю розчинення деяких компонентів мінералу у водному розчині.

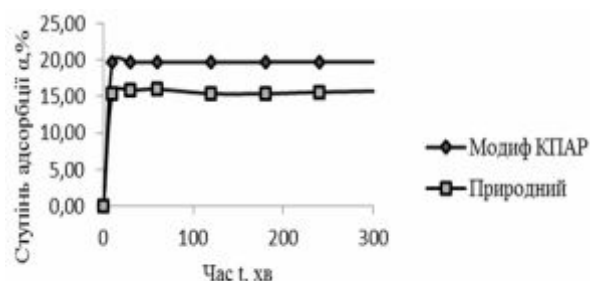


Рис. 5. Кінетичні залежності адсорбції прямого яскраво-оранжевого на природному та модифікованому КПАР сапоніту.

Результати досліджень вологовмісту природного і модифікованих різними класами ПАР сапонітових глин засвідчили, що за відносної вологості повітря від 20 до 35 % вологовміст природного і модифікованих форм глини збільшується на 2 % (рис. 6). За відносної вологості повітря 52, 65, 79,2 % простежується зростання показника вологовмісту (до 5 %), яке характерне для сапоніту, модифікованого ПЕГ-4000 і LAS-80. Це пояснюють тим, що поліетиленгліколі належать до класу НПАР, які мають здатність утримувати вологу. Така ж тенденція характерна і для природного мінерального сорбенту, модифікованого АПАР, що має в складі гідрофільні групи.

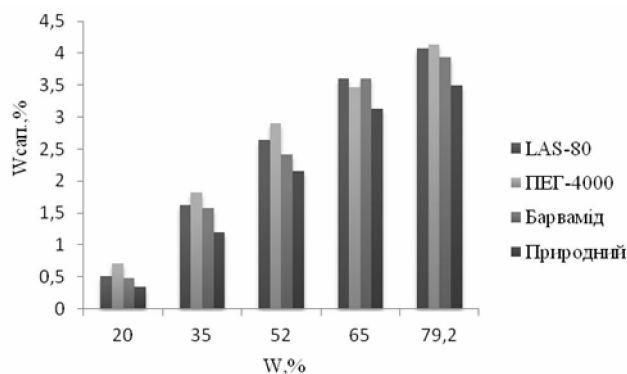


Рис. 6. Вологовміст природних і модифікованих форм сапонітових глин за різної вологості повітря.

Дослідження фізико-хімічних та адсорбційних властивостей природних і модифікованих форм сапонітових глин засвідчили доцільність його застосування як сорбенту для очищення стічних вод від органічних сполук, а саме – барвників катіонного та аніонного типів. Його перевагами є дешевизна, доступність, нескладна технологія модифікування, висока вибірковість, можливість проведення простої та ефективної регенерації.

Одержані результати сприятимуть розвитку наукових досліджень органоглин, модифікацію яких можна пояснити за двома механізмами. Перший механізм полягає у фізичній адсорбції модифікатора твердими сорбентами, що призводить до заміни води в поверхневому шарі нейтральними молекулами з активними полярними групами. Другий механізм ґрунтується на хімічній адсорбції, зумовленій іонообмінною реакцією між неорганічними катіонами твердої фази і великими органічними катіонами розчину, причому вони можуть проникати у міжшаровий простір глинистого мінералу або компенсувати негативні заряди, які виникають унаслідок ізоморфного заміщення катіонів алюмосилікатної ґратки сапонітових глин катіонами меншої валентності. Тобто молекули ПАР проникають у міжплощинний простір сапонітів, якщо молекула модифікатора містить не більше десяти вуглецевих атомів. Зі збільшенням молекулярної маси модифікатора молекули вже орієнтуються вздовж грані мінералу, і у міжплощинний простір потрапляє не вся молекула органічної речовини, а тільки її активна частина, зазвичай, функціональна група.

1. *Sprynsky M.* Heterogeniczność strukturalna oraz właściwości adsorpcyjne adsorbentów naturalnych: Monografie Wydziału Chemii. Toruń, 2012. P. 17–18.
2. *Снівак В. В., Бабчук М. М., Астрелін І. М., Алексєєв О. Ф.* Українські дисперсні мінерали в процесах очищення стічних вод // Збірник матеріалів II Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю. К., 2011.
3. *Karvan S. A., Ganzjuk A. Y.* The Role of Natural Sorbent in Water Treatment Process // Abstracts of 13 th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment ETH. Switzerland. 11–15 Sept. Zurich, 2011. P. 250.
4. *Трифоновна М. Ю., Тарасевич Ю. И., Бондаренко С. В.* и др. Структурно-сорбционные свойства природных и модифицированных слоистых силикатов с жесткой структурной ячейкой // Химия и технология воды. К., 2008.Т. 30. № 3. С. 293–303.

MODIFICATION OF SAPONITE CLAY WITH SURFACTANTS

A. Ganzjuk¹, S. Karvan¹, G. Deichuk¹, K. Ganzjuk²

¹*Khmelnytsky National University,
Instytutska Str., 11, 29016 Khmelnytsky, Ukraine
e-mail: ganzjuk69@mail.ru*

²*O.O. Bogomolets National Medical University,
T. Shevchenko boulevard, 13, 01601 Kyiv, Ukraine*

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 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.

Key words: natural mineral sorbent, sorption, surfactant, dye, modification.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014