

В. В. Співак, І. М. Астрелін, Н. М. Толстопалова, І. В. Атаманюк

Регулювання фізико-хімічних та адсорбційних властивостей українських сапонітів

(Представлено академіком НАН України М. Т. Картелем)

Встановлено принципову можливість використання сапонітового мінералу Ташківського родовища як імпортозамінну сировину для виробництва адсорбентів та іонообмінних матеріалів. Досліджено фізико-хімічні та структурно-адсорбційні характеристики сапоніту, а також їх зміну під впливом кислотного, термічного й ультразвукового активування. Вивчено механізм впливу стабілізуючих агентів на стійкість колоїдної системи сапоніт–вода та доцільність їх використання для підвищення ефективності сорбційного вилучення полутантів різного генезису з водного середовища. Експериментально доведено технологічну ефективність застосування сапоніту для отримання сорбентів багатогалузевого призначення.

Однією з актуальних проблем подальшого розвитку промисловості України є розширення мінерально-сировинної бази з максимально можливим переведенням виробництв на вітчизняну сировину. Зокрема, відкрито багато родовищ такої мінеральної сировини, як бентоніти, каоліни, цеоліти тощо [1]. Проте значна їх частина з різних причин не знайшла промислового застосування через недостатні для промислової розробки запаси, складність гірничо-технічних умов залягання, порівняно невисокий вміст основної породи або низьку якість, обумовлену підвищеним вмістом вільного кварцу та карбонатних включень. Однією з основних причин затримки використання цих глинистих мінералів України є недостатність повноцінних фундаментальних досліджень фізико-хімічних характеристик останніх і, головним чином, методів покращення їх якості та, як наслідок, розширення діапазону їх промислового застосування.

Авторами даного повідомлення було досліджено поклади бентонітових глин Ташківського родовища Хмельницької області, основним компонентом яких є тріоктаедричний смектит — сапоніт. На сьогодні існує ряд методів хімічного і геометричного модифікування поверхні та регулювання пористості мінеральних сорбентів. Незважаючи на те що деякі з цих методів застосовуються до глин вже давно та отримали широке визнання серед технологів, однак у наукових джерелах недостатньо відомостей, які б описували зміни, що відбуваються на поверхні та в об'ємі міжпакетного й внутрішньопорового простору глинистих мінералів сапонітового типу під час процесу активації різними способами.

Методика дослідження. Для того щоб визначити ефективність методів активації та встановити оптимальні технологічні умови їх реалізації, було досліджено хімічну активацію сапонітової глини Ташківського родовища кислотами та лугами. Для цього змінювали параметри процесів активації: час кислотної активації (від 1 до 4 год), концентрацію кислоти (10 й 20%) та комбінації реагентів-активаторів. Масове співвідношення твердої та рідкої фаз підтримували на рівні 1 : 3. Активацію проводили в тефлоновому реакторі при температурі кипіння реакційної суміші та постійному перемішуванні.

Отриманий активований сорбент відділяли на лійці Бюхнера, промивали дистильованою водою, потім висушували при 105 °С впродовж трьох годин. Отриманий висушений по-

рошкоподібний сорбент піддавали також обробці розчинами лугів та основ (NH_4OH , KOH , NaOH , LiOH) при постійному перемішуванні у шейкері 1 год при кімнатній температурі. Після цього адсорбент відфільтровували, промивали і висушували.

У серії дослідних зразків мінерального адсорбенту визначали фізико-хімічні та адсорбційні характеристики.

Рентгенофазовий аналіз зразків здійснювали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-УМ1 з двома щілинами Соллера з фільтрованим CoK_α — випромінюванням при швидкості зйомки 1 град/хв. Точність визначення кількісного складу фаз становила $\pm 5\%$. Мінеральний склад ідентифікували, згідно з картотекою ASTM. Термогравіметричний процес відбувався в температурному інтервалі від 25 до 850 °C зі швидкістю нагрівання 10 град/хв. ІЧ спектроскопічні дослідження зразків проводили на спектрометрі Spekord M80 в області частот 4000–450 cm^{-1} з часом інтегрування 2 с та кроком 10 cm^{-1} . Зразки для аналізу готували методом таблетування з бромідом калію у співвідношенні 1 : 100.

Результати та їх обговорення. В процесі кислотної активації фіксувалася втрата маси вихідного твердого мінералу. Втрати маси, що зумовлені кислотним розчиненням мінералу, залежать значною мірою від активуючого агента та від часу активації. Перший етап активування (1–2 год) пов'язаний, головним чином, з розчиненням вільних оксидів заліза, алюмінію, лужноземельних металів та заміщенням периферійних обмінних катіонів кальцію, магнію, калію в кристалічній ґратці сапоніту на іон гідрогену кислоти.

Друга година активування характеризується незначними змінами маси зразків, оскільки незв'язані компоненти вже розчинились, а руйнування кристалічної ґратки ще не почалось. Наступний етап супроводжується вимиванням алюмінію з октаєдрів кристалічної структури і може тривати до зменшення маси зразка майже до маси оксиду силіцію (IV). У результаті не виключається можливість утворення аморфного кремнегелю.

Другий етап активації (3–4 год) супроводжується глибокими кристалохімічними перетвореннями, пов'язаними з деалюмініванням кристалічної ґратки мінералу, іноді до повного її руйнування.

Отже, можна зробити висновок що, найефективнішим активатором бентонітових глин є хлороводнева кислота, яка володіє високою селективністю як до Fe_2O_3 , так і до Al_2O_3 . Сульфатна і щавлева кислоти менш вибіркові до компонентів глини, тому співвідношення $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ з часом активації змінюється мало. Беручи до уваги розчинність оксидів феруму, ефективність кислот спадає в ряді $\text{HCl}-\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{SO}_4$, у той час як у випадку з алюмінієм ситуація дещо змінюється: $\text{HCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [2]. Перший етап активування сапоніту супроводжується розчиненням в основному оксидів заліза і алюмінію, присутніх у складі мінералу у вільній формі, що призводить до найбільшої втрати питомої ваги мінералу на першій годині процесу.

Поведінка сапоніту при нагріванні залежить від багатьох факторів. При температурі 850 °C відбувається перехід у енстатит. Температура плавлення мінералу тим нижча, чим вищий в ньому вміст заліза. Термогравіметричні дослідження нативних та активованих зразків показали, що найбільш низькотемпературний ендотермічний ефект при 120–200 °C викликаний видаленням адсорбційної води (рис. 1). Другий ендотермічний ефект при 250–300 °C пов'язаний з обмінними катіонами (з їх переходом в октаєдричні позиції або втратою ними гідратної води). Високотемпературний ендотермічний пік при 760–850 °C зумовлений видаленням конституційної води. Проявлення на термограмі цього процесу ускладнюється дуже вузькими екзотермічними ефектами, викликаними кристалізацією енстатиту.

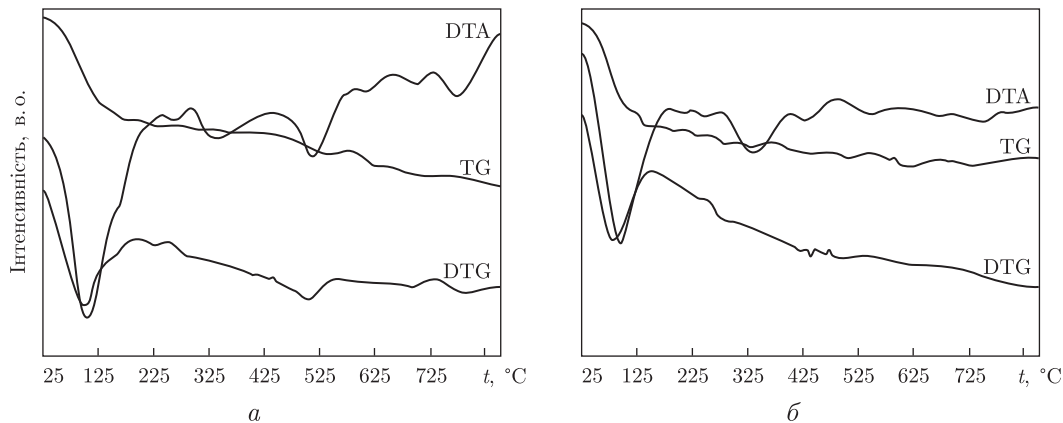


Рис. 1. Дериватограма природного сапоніту (а) та зразка мінералу, активованого хлороводневою кислотою (б)

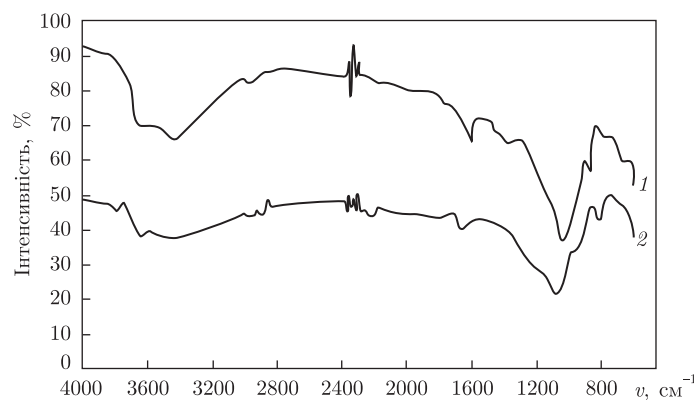


Рис. 2. ІЧ-спектри нативного (1) та активованого хлороводневою кислотою (2) сапоніту

За результатами рентгенофазового аналізу нативні зразки сапоніту мають однаковий якісний склад — кварц, анатаз, кальцит, гематит та глинисті мінерали — сапоніт з рядом базальних рефлексів 001 (1,487 нм), 002 (0,732 нм), 003 (0,483 нм), 004 (0,363 нм), 005 (0,292 нм) та смугами двовимірної дифракції, характерними для турбостратних структур: 0,458 нм; 0,258 нм; 0,153 нм. Крім триоктоедричного смектиту (власне сапоніту), у мінералі виявлено також діоктоедричний смектит (монтморилоніт). Кислотне активування спричинює часткове (у випадку використання сульфатної та щавлевої кислот) або повне (при використанні хлороводневої кислоти) руйнування глиняної фракції.

На ІЧ-спектрах вихідних зразків спостерігаються основні характеристичні смуги поглинання бентонітової породи: валентні (νOH при 3625 см^{-1}) та деформаційні (δAlAlOH при 915 см^{-1} та δAlMgOH при 850 см^{-1}) коливання структурних ОН-груп сапоніту. Інтенсивна смуга поглинання в області 1035 см^{-1} пов'язана з Si—O валентними коливаннями в тетраедричному положенні, а в області 525 см^{-1} — з відповідними деформаційними коливаннями. Поглинання випромінювання (1630 см^{-1}) відноситься до деформаційних коливань молекул кристалізаційної води в міжшаровому просторі сапоніту. Кислотне активування призводить до зниження інтенсивності даної смуги поглинання, що підтверджує результати термогравіметричного аналізу і може свідчити про зближення октаедричних й тетраедричних шарів мінералу. Зниження інтенсивності смуги (1035 см^{-1}) для активованих зразків свідчить про

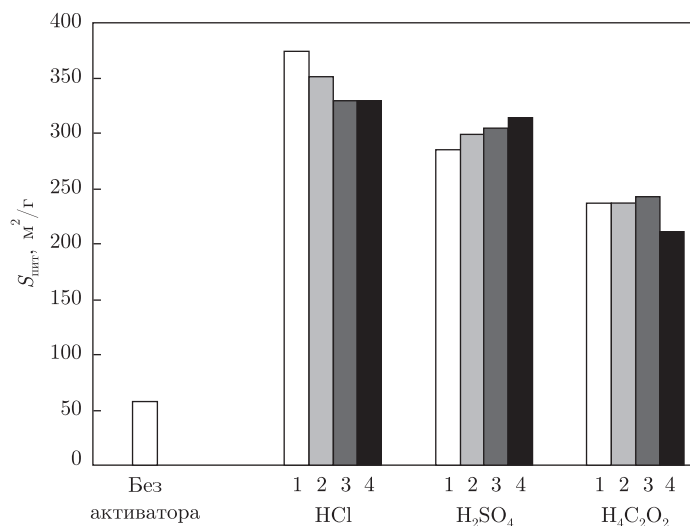


Рис. 3. Зміна площі питомої поверхні сапоніту в результаті кислотного активування: 1...4 — тривалість активування, год

часткове руйнування тетраедрів, проте коливання Si—O присутнє, оскільки в зразках залишається багато кварцу та аморфного кремнегелю. Затухання коливання (3400 см^{-1}) дає підстави припустити, що внаслідок кислотного активування на поверхні мінералу зменшується кількість гідроксидних груп, а більш чітке вираження піку деформаційних коливань δAlMgOH при 850 см^{-1} на спектрах кислотноактивованих зразків свідчить про збільшення гідроксидних груп в алюмомагнієвих октаедрах.

Кислотна активація впливає також на фізичні та фізико-хімічні властивості глин, зокрема на величину питомої поверхні, пористість, теплоту змочування, гідрофільність, електрокінетичні властивості колоїду отриманого сорбенту тощо.

Використовуючи різні кислоти як активатори, можна збільшити питому поверхню сапонітового мінералу в середньому в 4–6 разів (для нативного зразка $S_{\text{питт}} \approx 60\text{ м}^2/\text{г}$). При цьому також спостерігається збільшення середнього радіуса пор (рис. 3). У природному мінералі переважають пори радіусом 2,9–3,0 нм, при активації хлороводновою кислотою їх величина збільшується до 6,2–6,5 нм. При використанні сульфатної та щавлевої кислот збільшення ефективного радіуса пор не таке значне, в середньому в 1,2–1,5 раза.

Електрокінетичні явища, що проходять на межі твердої та рідкої фаз (глина–вода), зумовлені наявністю заряду на поверхні сапоніту. Частинки природного мінералу заряджені негативно і є так званими макроаніонами. Розподіл іонів на поверхні таких частинок обумовлює наявність електрокінетичного потенціалу, відповідного до товщини дифузного шару. Електрокінетичний потенціал ζ у грубому наближенні характеризує товщину гідратної оболонки. Тому можна припустити, що між величинами ζ -потенціалу і кількістю адсорбційно зв'язаної води існує певна залежність. Для встановлення цієї залежності дослідженню підлягали зразки як природної, так і активованої сапонітової глини. Використання розчину гідроксиду літію як стабілізатора збільшує значення електрокінетичного потенціалу в порівнянні з нативними зразками в 7 разів, гідроксиду натрію в 2,6.

Значення електрокінетичного потенціалу та дані седиментаційного аналізу показують, що використання розчинів електролітів як стабілізуючих агентів призводить до пептизації, потовщення подвійних електричних шарів та утворення сольватних оболонок навколо ко-

лоїдних частинок сапоніту. Як наслідок, відбувається самочинне диспергування дисперсної фази в дисперсійному середовищі, колоїдна система набуває агрегативної та седиментаційної стійкості, а також за рахунок адсорбції молекул електроліту на поверхні сапоніту зростає вплив структурно-механічного фактора, який за Ребіндером, є найбільш сильним стабілізуючим фактором і зберігає свою дію протягом тривалого часу.

За даними експериментальних досліджень, ефект, що аналогічний дії розчинів електролітів, на суспензію сапоніту має ультразвукове диспергування. За Іоффе, утворення поверхневих мікротріщин є головною причиною різкого зниження міцності твердих тіл. Усі тверді тіла мають дефекти структури, а мікротріщини утворюються саме в слабких місцях кристалічної ґратки. Через те що процес УЗ-активування проводився в розчині, тому утворені мікротріщини відразу заповнювалися молекулами розчинника, що, в свою чергу, викликає дію розклинювального тиску та сприяє диспергуванню. Одночасно з механічним диспергуванням проходить сольватація новоутворених частинок, які в подальшому протистоять силам адгезії, адже за Деряґіним, сольватні оболонки захищають частинки від злипання завдяки розклинювальному тиску, що виникає між ними.

Після дослідження основних фізико-хімічних властивостей нативного та модифікованого сапонітового мінералу були проведені експерименти для встановлення принципової можливості використання останнього як сорбенту для видалення різних класів поллютантів із забруднених водних систем. Серед поллютантів досліджувалися іони важких та перехідних металів, органічні барвники, низькомолекулярна токсична органіка (фенольні речовини), високомолекулярна органіка ліпідної та протеїнової природи. Адсорбційне очищення проводили в статичному режимі. Доза адсорбенту в середньому становила $(4,5 \pm 0,5)$ г на 1 дм^3 забрудненої води. Як показали результати наших попередніх досліджень [3, 4], значення рН у системі для ефективного проведення процесу необхідно підтримувати на рівні 7 ± 1 . Тривалість процесу очищення в середньому становила 90 хв. Результати експериментального встановлення сорбційної ефективності природного та модифікованого сапоніту підтвердили прогнозовані залежності.

Так, наприклад, для використання сапоніту в технології виробництва вина на стадії освітлення виноградного суслу слід провести кислотне активування природного мінералу хлороводневою кислотою впродовж 1,5 год, промивку та сушку порошкоподібного сорбенту з подальшим відділення фази кварцу. Суспензію рекомендовано готувати, змішуючи сапонітовий порошок з виноматеріалом, та піддавати УЗ-диспергації впродовж 10 хв на частоті випромінювання 44 кГц. Отриманий таким чином адсорбент є гідною альтернативою закордонним адсорбентам, що використовують на даний час більшість виноробних господарств України.

Для очистки стічних вод м'ясопереробних комбінатів та маслосирзаводів, які характеризуються високими показниками хімічного та біологічного споживання кисню (ХСК та БСК), значним вмістом нерозчинних жирів і речовин білкової природи, рекомендуємо використовувати сапонітовий мінерал, що активований сульфатною кислотою впродовж 2 год та стабілізований електролітом (хлоридом або гідроксидом натрію). При дозі такого адсорбенту 5 г на 1 дм^3 очищуваної води та дворазовому очищенні можливо досягнути 90–95%-й ступінь очистки стоків.

Видалення катіонних барвників зі стоків текстильних підприємств найбільш ефективно при застосуванні сапоніту, активованого хлороводневою кислотою та стабілізованого хлоридом феруму та УЗ-обробкою. За таких умов видалення одного з найпоширеніших промислових барвників — активного яскраво-червоного 5СХ — становить 87–90% [5]. При очис-

тці промислових стічних вод, забруднених токсичною органікою, в тому числі фенольними сполуками, найкращі результати показав нативний зразок сапоніту, водна суспензія (Т:Р дорівнює 1 : 3) якого стабілізувалась ультразвуком перед введенням у забруднену воду [6].

Стоки гальванічних цехів електрохімічних виробництв та інші стічні води, що містять важкі та перехідні метали (мідь, нікель, манган, кобальт, хром, цинк, залізо), ефективно очищуються нативним сапонітовим мінералом, при цьому ступінь вилучення поліютанту становить 70–95%. Збільшення даного показника досягається при використанні розчину гідроксиду натрію як модифікуючого та стабілізуючого агента [7, 8].

Дослідження сорбційної здатності сапонітового адсорбенту проводили як на модельних розчинах індивідуальних поліютантів, так і на реальних стічних водах гальванічного цеху, текстильного виробництва, молокопереробного підприємства ЗАТ “Дунаєвецький маслозавод” (Дунаєвці, Хмельницька область), виноробного підприємства ПАТ “Київський завод шампанських вин “Столичний” (Київ) та на виноматеріалі агропромислової фірми “Таврія” (Каховка, Херсонська область).

Таким чином, результати термогравіметричного та рентгенофазового аналізів, ІЧ спектроскопії, визначення питомої поверхні та розміру пор, теплоти змочування та гідрофільності, значення ζ -потенціалу нативних зразків сапоніту та зразків, активованих за різних умов і стабілізованих розчинами електролітів та УЗ-диспергацією, дозволяють зробити висновки, що фізико-хімічні властивості мінералу піддаються регулюванню з наданням йому технологічно ефективних адсорбційних властивостей.

Експериментальними дослідженнями структурно-сорбційних характеристик сапонітового мінералу та його модифікованих зразків доведено, що сапонітовий природний мінерал після активування є технологічно ефективним, екологічно безпечним та економічно доцільним сорбувальним матеріалом, який рекомендується використовувати для виготовлення адсорбентів багатогалузевого призначення як заміну імпортованих реагентів даного технологічного класу.

1. *Сивий М. Я.* Мінеральні ресурси Поділля: конструктивно-географічний аналіз і синтез. – Тернопіль: Підручники і посібники, 2004. – 654 с.
2. *Марцин И. И.* Регулирование адсорбционных свойств дисперсных минералов методом кислотной активации: Автореф. дис. ... канд. хим. наук – Киев, 1983. – 20 с.
3. *Пат.* 64424. Україна, МПК С02F 1/28 (2006.01). Спосіб вилучення органічних поліютантів із водних систем / В. В. Співак, І. М. Астрелін, Н. М. Толстопалова, Н. О. Стельмах. – У 201103753; Заяв. НТУУ “КПІ”; Заявл. 28.03.2011; Опубл. 10.11.2011; Бюл. № 21/2011.
4. *Пат.* 45002. Україна, МПК С02F 1/28; В01J 20/02. Спосіб вилучення іонів металів із забруднених водних систем / В. В. Співак, І. М. Астрелін, Н. М. Толстопалова. – Заяв. НТУУ “КПІ”; Заявл. 30.04.2009; Опубл. 26.10.2009; Бюл. № 10/2009.
5. *Бабчук М. М., Алексеев О. Ф., Астрелін І. М.* Використання сапоніту для очищення стічних вод від барвників // Східно-Європ. журн. передов. технологій. – 2009. – Вип. 5/5(41). – С. 41–44.
6. *Співак В. В., Стельмах Н. О.* Адсорбційне вилучення токсичних поліютантів за допомогою сапоніту у підготовці стічної води до біологічного очищення // Зб. тез доп. XIII Міжнар. наук.-практ. конф. “Екологія. Людина. Суспільство”, 19–23 трав. 2010 р. – Київ: Нац. техн. ун-т України “КПІ”, 2010. – С. 263–264.
7. *Співак В. В.* Очищення промислових стічних від іонів важких металів новим сорбентом – сапонітом: Зб. тез доп. конф. з екології. – Севеодонецьк: Східноукраїнський нац. ун-т ім. В. Даля, 2009. – С. 86.
8. *Співак В. В., Астрелін І. М.* Адсорбція іонів важких металів природними та модифікованими бентанноїдами // Вісн. НТУ “ХПІ”. Тематичн. вип. “Хімія, хімічна технологія і екологія”. – Харків, 2010. – Вип. 11. – С. 117–127.

В. В. Спивак, И. М. Астрелин, Н. М. Толстопалова, И. В. Атаманюк

Регулирование физико-химических и адсорбционных свойств украинских сапонитов

Установлена принципиальная возможность использования сапонитового минерала Ташковскогo месторождения в качестве импортозамещающего сырья в производстве адсорбентов и ионообменных материалов. Исследовано физико-химические и структурно-адсорбционные характеристики сапонита, а также их изменение под влиянием кислотной, термической и ультразвуковой активации. Изучен механизм влияния стабилизирующих агентов на стойкость коллоидных систем сапонит–вода и целесообразность их использования для повышения эффективности сорбционного извлечения поллютантов разного генезиса из водной среды. Экспериментально доказана эффективность использования сапонита для получения сорбентов многоотраслевого назначения.

V. V. Spivak, I. M. Astrelin, N. M. Tolstopalova, I. V. Atamaniuk

Regulation of physico-chemical and adsorption properties of Ukrainian saponites

The possibility of using a saponite mineral from the Tashkivske clay-field as an import substitution of raw materials for the production of adsorbents and ion-exchange materials is established. The physico-chemical, structural, and adsorption characteristics of saponite and their changes under the influence of acid, thermal, and ultrasonic activations are investigated. The stabilization mechanism for the colloidal saponit–water system under the influence of stabilizing agents is studied, and the reasonability of their use in order to increase the efficiency of water purification from different pollutants by absorption is established. Moreover, the efficiency of saponite’s multipurpose use is proved by experiments.