

СОРБЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ ПРИРОДНИХ СИЛІКАТНИХ МІНЕРАЛІВ

*О. Мазурак, к. т. н., А. Мазурак, к. т. н.
Львівський національний аграрний університет*

*О. Позняк, к. т. н.
Національний університет «Львівська політехніка»*

Ключові слова: природні силікатні мінерали, слюди мусковіт і флогопіт, сорбційна ємність, глина, модифікування.

Охарактеризовано сорбційну ефективність розповсюджених силікатних глинистих мінералів та їх модифікованих форм. Досліджено особливості структури слюд та модифікованих силікатних сорбентів.

Постановка проблеми. Оскільки застосування сорбційних технологій на основі силікатних (глинистих) мінералів вимагає мінімальних економічних витрат за високої ефективності на весь цикл процесу очищення до необхідних нормативів якості природних систем, їх небезпідставно вважають одними з перспективних методів очищення ґрунтів і промислових вод від техногенних поллютантів (нафтопродуктів, сполук важких металів).

Ефективність сорбційних методів очищення залежить від хімічної природи адсорбента; характеристики адсорбційної поверхні та її доступності; хімічної будови речовини та її стану в розчині. Використання природних силікатних матеріалів як сорбентів можливе завдяки будові їх кристалічної ґратки.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У працях учених (А. А. Кульського, Ю. І. Тарасевича, А. Д. Смірнова, Н. В. Кельцева, А. М. Когановського та ін.) відзначалася перспективність залучення в процеси сорбційного очищення стічних вод від важких металів матеріалів і мінералів, що належать до класу шаруватих силікатів [1-3]. На думку науковців [1-5], природні шаруваті силікати мають значну ємність катіонного обміну. Це робить перспективним їхнє використання для очищення промислових стічних вод від сполук різних металів, які, залежно від рН середовища, типу аніона й наявності органічних домішок, існують у вигляді іонів, комплексних сполук або гідроксоаквакомплексів.

Постановка завдання. Завданням статті є аналіз результатів досліджень щодо сорбційних можливостей нових модифікованих сорбентів на основі природної мінеральної сировини (шаруватих силікатів).

Виклад основного матеріалу. Природні силікатні матеріали переважно складаються з активного кремнезему SiO_2 та оксидів алюмінію, натрію, кальцію. Однак до складу природних сорбентів входять також інші сполуки, які надають їм неоднорідності структури.

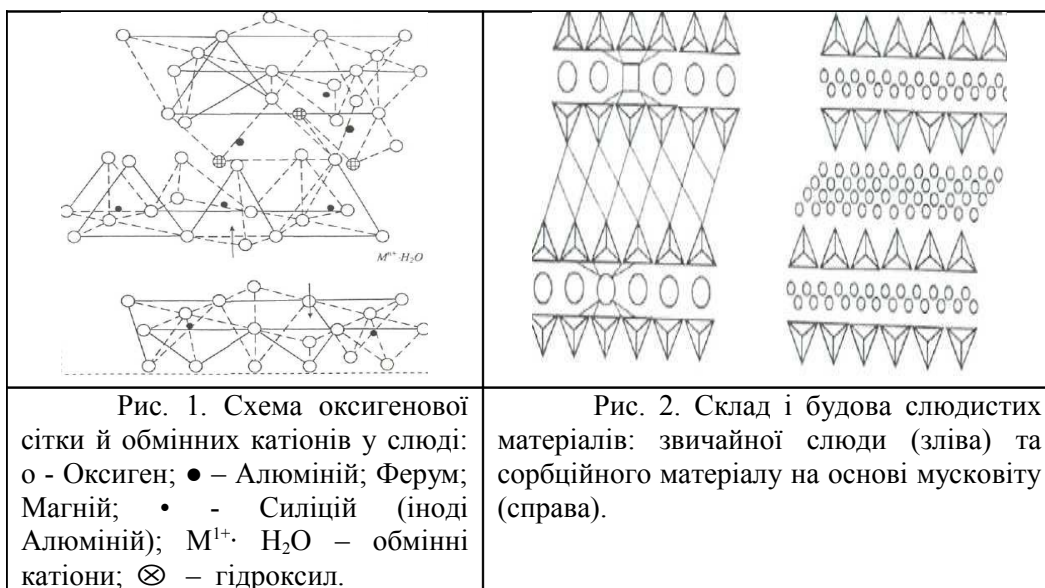
Особливості будови й властивостей слюдоподібних мінералів дозволяють використовувати їх за основу в разі створення нових ефективних сорбційних матеріалів.

Активна поверхня шаруватих силікатів типу 2:1 (слюд) є досить неоднорідною. Основу її становить базальна поверхня тетраедричних і октаедричних сіток із вбудованими в них катіонами меншої валентності, що створюють негативні заряди в шарі, які нейтралізуються катіонами поміж шарами (рис. 1). Ці сітки обмежують як кристал загалом, так і окремі шари структури внутрішньої поверхні. Іншу частину зовнішньої поверхні становить бічна поверхня шарів (20% загальної питомої поверхні шаруватого силікату), що складається з валентно ненасичених атомів тетраедричних і октаедричних сіток і помітно впливає на характер адсорбції, що відбувається на слюдистих матеріалах.

Проміжки між шарами можна заповнювати обмінними катіонами, гідратованими катіонами, органічними молекулами.

На бічній поверхні шарів, особливо в разі відколювання кристала, з'являються валентно ненасичені атоми, здатні створювати одинарні й парні кислотні центри, що різняться за своєю силою,

гідроксили яких можуть, залежно від рН середовища, ставати або катіонобмінними або аніонобмінними [1; 4].



найефективніших та найдешевших методів модифікування глинистих мінералів з метою підвищення їх сорбційних властивостей є кислотна активація [3; 4], що ґрунтується на активуванні внаслідок вимивання алюмінатної складової, вилучення елементів, що перебувають у пакетах між структурними сітками гексагонального зв'язку силіційоксигенових тетраедрів (магній, залізо, літій, калій, рубідій, цезій) та утворення високоактивної кремнеземистої структури. Отриманий достатньо дешевий сорбційний матеріал може мати значно більшу сорбційну ємність порівняно з природними мінералами.

Новим типом силікатних сорбційних матеріалів зі своєрідною будовою та фізико-хімічними властивостями є модифіковані слюди мусковіту (калію алюмосилікат $KH_2AlSi_3O_{12}$) й флогопіту (магнію й калію алюмосилікат $KH_2Mg_3AlSi_3O_{12}$), одержані в результаті термохімічної обробки вихідних дрібнозмелених мінералів і активованих нітратною та сульфатною кислотами [1; 5].

Особливості шаруватої будови слюд дають змогу оцінити вільну поверхню різновидів синтезованих сорбентів на основі мусковіту та флогопіту, яка, залежно від часу термохімічної обробки вихідних слюд, зростає від 100 – 200 м²/г до 400 – 600 м²/г, що свідчить про хороший доступ розчину до поверхні й забезпечення високої сорбційної здатності.

Роль характеру пористості сорбенту в сорбційному процесі досить велика й впливає на швидкість сорбції й форму ізотерми.

У структурі шаруватих мінералів із кристалічною ґраткою, що розширюється (вермикуліт і монтморилоніт), спостерігаються первинна й вторинна пористості. Первинна пористість зумовлена кристалічною будовою мінералів, вторинні пори утворені зазорами між контактуючими частинками. Під час поглинання речовин ґратка первинних пор розширюється й у простір між площинами впроваджується один або кілька шарів молекул адсорбата. Питома поверхня первинних пор становить 429 – 479 м²/г. Поверхня вторинних пор цих мінералів також добре розвинена, тому сорбенти здатні активно поглинати високомолекулярні речовини, зокрема вуглеводні.

У шаруватих мінералах із твердою ґраткою (тальк, гідрослюда) пористість зумовлена зазорами між конкуруючими частинками, мікропори відсутні, а питома поверхня не перевищує 150 м²/г.

Проведеними дослідженнями [1; 3; 4] зі заміщення катіонів іонами водню у флогопіті, вермикуліті й інших глинистих мінералах встановлено, що при їх кип'ятінні в HCl , H_2SO_4 , HNO_3 водень заміщує в них практично всі катіони, за винятком силіцію. У міру заміщення в слюдах катіонів та іонів водню ступінь гідратації шарів силіційоксигенових тетраедрів поступово зростає. Таким чином, модифіковані слюдоподібні матеріали мають дефектну поверхню, а отже, велику кількість транспортних пор (мезопори, мікропори, макропори), що сприяють значному збільшенню сорбційної активності матеріалу (див. рис. 2).

Із глинистих порід як сорбційні матеріали широко використовують бентоніти, для яких

характерні всі різновиди пор. Bentonітові глини підрозділяють на лужноземельні та лужні. Лужні бентонітові глини володіють набуханням, що

дозволяє їм всмоктувати вдесятеро більше води, збільшувати об'єм у 15-20 разів порівняно з вихідним.

Сировинні запаси глинистих мінералів України складаються з глин, що містять карбонатні включення (мергелі та карбонатомісні глини).

Під час очищення води від нафтопродуктів згідно з [5], серед трьох зразків природних глинистих мінералів (глауконітова глина Адамівського родовища Хмельницької обл., бентоніти Дашуківського родовища Черкаської обл. і природна бентонітова глина Язівського родовища Львівської обл.) найкращою сорбційною здатністю відзначалися сірі язівські глини (50% монтморилоніту), сорбційна ємність яких стосовно дизельного палива становила 15,66 мг/г. Bentonітові та глауконітові глини володіли значно меншою сорбційною здатністю (відповідно 2,9 та 0,83 мг/г). На рис. 3 показана ізотерма сорбції дизельного палива на природному (а) та модифікованому кислотою (б) бентонітовому сорбенті [5].

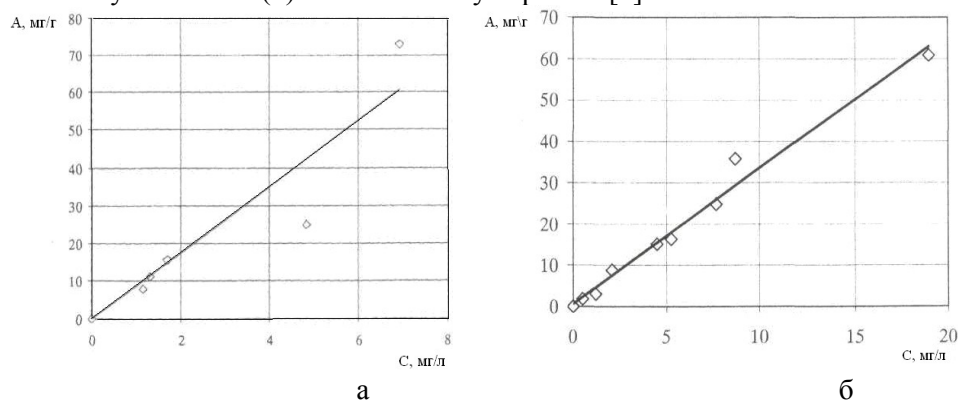


Рис. 3. Ізотерма сорбції дизельного палива на природному (а) та активованому кислотою бентоніті (б).

Висновки. Зіставлення сорбційної активності, доступності та еколого-економічної доцільності природних сорбентів класу шаруватих силікатів типу 2:1 дало змогу обґрунтувати доцільність їх використання на прикладі слюд флогопіту й мусковіту як основу для одержання нових сорбентів при очищенні вод від іонів важких металів та органічних поллютантів.

Бібліографічний список

1. Руш Е. А. Экологические технологии : методы совершенствования технологий сорбционной очистки промышленных сточных вод / Е. А. Руш // Инженерная экология. – 2005. – № 4. – С. 11–27.
2. Когановский А. М. Очищение и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А. М. Когановский, Н. А. Клименко. – М. : Химия, 1986. – 288 с.
3. Кельцев Н. В. Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз / Н. В. Кельцев. – М. : Наука, 1982. – 173 с.
4. Тарасевич Ю. І. Природні сорбенти в процесах очищення води / Ю. І. Тарасевич. – К. : Наук. думка, 1989. – 292 с.
5. Мальований М. С. Очищення води від нафтопродуктів природними та модифікованими глинистими сорбентами / М. С. Мальований, І. М. Кріп, О. В. Кириченко // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2007. – № 4. – С. 61 – 65.

Мазурак О., Мазурак А., Позняк О. Сорбционные материалы на основе модифицированных естественных силикатных минералов

Охарактеризована сорбционная эффективность распространенных силикатных глинистых минералов и их модифицированных форм. Исследованы особенности структуры слюд и модифицированных силикатных сорбентов.

Ключевые слова: естественные силикатные минералы, слюды мусковит и флогопит, сорбционная емкость, глина, модифицирование.

Mazurak O., Mazurak A., Pozniak O. Sorption materials based on modified natural silicate minerals.

Sorption efficiency of the widespread silicate clay minerals and their modified forms were characterized. The features of structure of the mica silicates and modified sorbents were investigated.

Key words: natural silicate minerals, muscovite mica, amber mica, sorption capacity, clay, modification.