

УДК 544.723.21, 544.726, 54.057

В роботі представлені результати вивчення адсорбційних та фізико-хімічних властивостей гранульованого композиту на основі монтморилоніту та полівінілового спирту. Оптимальний вміст монтморилоніту в гранульованому композиті складає 38 %. Результати рентгенофазового аналізу вказують на проникнення молекул полівінілового спирту в міжшаровий простір мінералу. Встановлені адсорбційні властивості гранульованого композиту відносно вилучення іонів кобальту та метиленового голубого

Ключові слова: монтморилоніт, адсорбція, полівініловий спирт, гранулювання, кобальт, метиленовий голубий, набухання, модифікування

В работе представлены результаты изучения адсорбционных и физико-химических свойств гранулированного композита на основе монтмориллонита и поливинилового спирта. Оптимальное содержание монтмориллонита в гранулированном композите составляет 38 %. Результаты рентгенофазового анализа указывают на проникновение молекул поливинилового спирта в межслоевое пространство минерала. Установлены адсорбционные свойства гранулированного композита относительно извлечения ионов кобальта и метиленового голубого

Ключевые слова: монтмориллонит, адсорбция, поливиниловый спирт, гранулирование, кобальт, метиленовый голубой, набухание, модифицирование

ГРАНУЛЬОВАНИЙ КОМПОЗИТ ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ ІОНІВ КОБАЛЬТУ ТА МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО

І. В. Пилипенко

Аспірант

Кафедра хімічної технології
кераміки та скла

Національний технічний
університет України

"Київський політехнічний інститут"

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

E-mail: igfnig@yandex.ru

1. Вступ

Проблема очищення забруднених водних ресурсів залишається однією з першочергових, не зважаючи на постійний розвиток технологій та спроби зменшити кількість відходів різних виробництв. Актуальним є питання розробки нових більш дешевих і ефективних адсорбентів на основі природної та більш дешевої сировини, які б задовольняли потребам промисловості.

Глинисті мінерали, такі як монтморилоніт, мають достатньо високу ємність обміну і досить ефективно видаляють різні забрудники з водного середовища. Висока дисперсність глинистих мінералів не дозволяє ефективно використовувати їх в адсорбційних процесах із-за складності відділення адсорбенту від рідкої фази. У зв'язку з цим важливим завданням є розробка технологій одержання гранульованих адсорбентів на основі глинистих мінералів та дослідження їх адсорбційних властивостей.

Обробка монтморилонітових глин водорозчинними полімерами призводить до вбудовування частинок глинистого мінералу в матрицю полімеру. Такі композиції мають ряд важливих властивостей – технологічність і достатньо високу адсорбційну здатність відносно катіонів важких металів, позитивно заряджених комплексів та катіонних барвників [1].

Виробництво сорбентів на основі глинистої сировини стримується тим, що на сьогоднішній день недостатньо досліджено вплив модифікування на структурні, термічні, адсорбційні властивості таких матеріалів. У зв'язку з цим актуальним завданням є

розробка технологій одержання модифікованих глин і дослідження їх адсорбційних властивостей.

2. Літературний огляд

Гранулювання адсорбентів є важливим процесом у отриманні адсорбентів, каталізаторів, фармацевтичних препаратів та багатьох інших матеріалів. Глинисті мінерали мають досить високі адсорбційні властивості і здатні видаляти різні забрудники з водного середовища. Але використання глинистих мінералів в чистому вигляді стримується тим, що вони утворюють колоїдні системи і погано відділяються від водної фази. Така проблема може бути вирішена гранулюванням глинистого мінералу з допомогою водорозчинних полімерів різного складу. Серед таких полімерів виділяють полівініловий спирт, який добре розчинний у воді та утворює стійкі структури з глинистими мінералами за рахунок адсорбційної взаємодії гідроксильних груп полімеру та зарядженої поверхні глин [2, 3].

Гранулювання за допомогою полівінілового спирту або альгінату натрію широко використовується для отримання адсорбентів [4], носіїв фармацевтичних препаратів та інших матеріалів. Основою такого структуроутворення є іонотропне гелеутворення, яке відбувається при зміні іонного складу системи, наприклад при підвищенні концентрації іонів водню, кальцію, натрію. Полівініловий спирт реагує із борат-іонами з утворенням комплексної сполуки, при цьому відбувається структуроутворення полімеру і перетво-

рення його в гідрогель, який може містити в собі інші допоміжні або функціональні компоненти [5, 6].

В роботі [7] дослідження механізму взаємодії борат-іону та молекул полівінілового спирту (ПВС) проводили за допомогою ядерного магнітного резонансу (ЯМР) з використанням ізотопу ^{11}B . З даних ЯМР показано, що «зшивання» молекул полімеру відбувається за рахунок утворення іонного зв'язку між борат-іоном та гідроксильними групами полівінілового спирту. Взаємодія також можлива з утворенням водневого зв'язку між діольним комплексом та гідроксильними групами іншого ланцюга молекули ПВС.

При введенні монтморилоніту до розчину ПВС відбувається адсорбція останнього на поверхні мінералу. Така система представляє собою золь ПВС з рівномірно диспергованими частинками мінералу в об'ємі. При цьому полімер за рахунок великої кількості гідроксильних груп утворює досить міцний зв'язок з частинками монтморилоніту.

При контакті золю полімеру та монтморилоніту з розчином борної кислоти відбуваються іотропне гелеутворення зумовлене реакціями між молекулами ПВС та борат-іонами в поверхневих шарах за описаним вище механізмом. При цьому відбувається золь-гель перехід з утворенням щільного композиту. Такий композит має значно вищі механічні та адсорбційні властивості, ніж чистий ПВС або монтморилоніт. Монтморилоніт в цьому випадку відіграє роль не тільки як структуроутворювач, але і як носій іонообмінних центрів.

Гідроксильні групи на поверхні мінералу можуть також утворювати додаткові зв'язки з борат-іонами та ПВС, що додатково зміцнює структуру. Завдяки рухливості борат-іонів та молекул полімеру структура зберігає важливу властивість монтморилоніту – набухання. Завдяки чому відбувається розшарування мінералу на окремі структурні пакети і збільшується площа для адсорбції. При цьому, наприклад, важкі метали можуть вільно проникати в структуру гранульованого композиту і адсорбуватись на глинистому мінералі. Такий процес, з точки зору технологічності, значно кращий, ніж використання дрібнодисперсних глинистих мінералів в чистому вигляді.

3. Мета дослідження

Визначити оптимальний склад гранульованого композиту монтморилоніт-полівініловий спирт та вивчити його фізико-хімічні та адсорбційні властивості відносно видалення іонів кобальту та катіонного барвника метиленового голубого з водного середовища.

4. Синтез гранульованого композиту та методи аналізу

Для синтезу композиту був взятий природний мінерал монтморилоніт (ММТ), попередньо переведений у Na-форму та просіяний до фракції $d \leq 0,2$ мм. У якості водорозчинного полімеру був взятий полівініловий спирт (ПВС) $M_n = 65000$ а.о.м. (Sigma-Aldrich), борна кислота (хч.), альгінат натрію (фарм.), хлорид кальцію (хч.).

Синтез гранульованого композитного матеріалу проводили за наступною методикою. До 50 мл розчину полівінілового спирту (ПВС) з масовою концентрацією 10 % додавали наважку монтморилоніту та перемішували 3 години на магнітній мішалці до повного розчинення та досягнення однорідного стану. До отриманої суміші додавали 2 мл 2 % водного розчину альгінату натрію та продовжували перемішувати на магнітній мішалці 30 хвилин.

Отриману суміш по краплям вливали у 2 % розчин хлориду кальцію насичений борною кислотою при помірному розмішуванні на магнітній мішалці. Отримані гранули залишали при розмішуванні у маточному розчині на 24 години для затвердіння, а потім промивали декілька разів дистильованою водою від залишків борної кислоти. Промиті гранули висушували при 40 °С.

Дифрактограми вихідного та модифікованого монтморилоніту отримували на дифрактометрі ДРОН-4-07 в діапазоні 2–60° (2 θ) із застосуванням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання із застосуванням орієнтованих зразків на предметному склі.

Для визначення показника водопоглинання гранульованого композиту наважку (1 г) поміщали в дистильовану воду на 24 години. Після набухання матеріал обережно поміщали на фільтрувальний папір та видаляли залишки води на поверхні гранул і зважували на аналітичних терезах. Показник водопоглинення в г H_2O на 1 г матеріалу розраховували за формулою: $w = (m - m_0) / m_0$, де m – маса гранул після набухання, m_0 – маса сухих гранул.

Розчини кобальту готували із солі $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а рН розчинів встановлювали із застосуванням 0,1 М HCl та 0,1 М NaOH . Адсорбційні експерименти проводили в статичних умовах. Наважка адсорбенту складала 0,3 г на 50 мл розчину іонів кобальту або метиленового голубого (МГ). Встановлений час адсорбційної рівноваги для кобальту складав 1 годину, а для метиленового голубого 48 годин. Аналіз залишкової кількості іонів кобальту проводили за стандартною методикою з нітрито- R сіллю при довжині хвилі 520 нм, а метиленового голубого при довжині хвилі 665 нм на спектрофотометрі UNICO-UV 2100.

5. Фізико-хімічні та адсорбційні властивості гранульованого композиту

Оскільки композит виготовлений у вигляді гранул розміром 3–5 мм та в зв'язку з набуханням гранул при контакті з розчинами, було проведено дослідження по вивченню зміни водопоглинання композиту в залежності від масової частки мінералу. Із залежності (рис. 1) видно, що показник водопоглинання змінюється з приблизно 0,25 г/г для чистого ПВС до 2 г/г для композиту починаючи з масового співвідношення монтморилоніту 38 %.

Подальшої зміни у показника набухання при збільшенні масової частки ММТ не спостерігається. Збільшення показника водопоглинання може пояснюватись набуханням глинистого мінералу в полімерній матриці, що спричинене особливостями кристалічної будови мінералу та гідратацією обмінних катіонів в міжшаровому просторі.

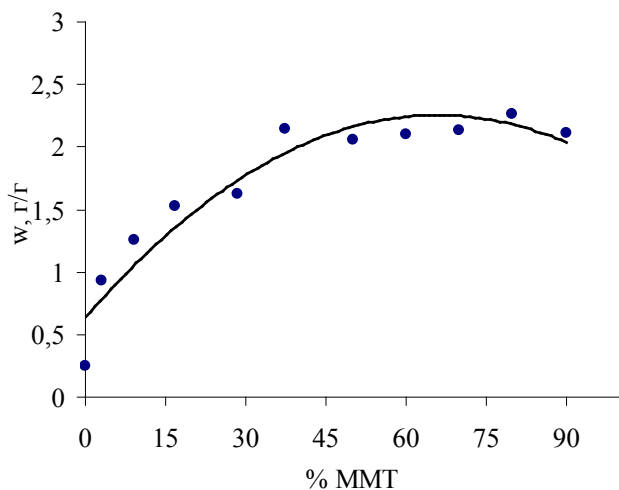


Рис. 1. Залежність водопоглинення композиту w відносно масової частки монтморилоніту

Більш детально взаємодію полімеру з поверхнею мінералу можна відслідкувати за зміною базальних рефлексів, що відповідають міжшаровій відстані при аналізі результатів РФА. На рис. 2 приведені дифрактограми композитів та вихідного монтморилоніту, з яких можна чітко визначити базальний рефлекс монтморилоніту 1,26 нм (рис. 2, а), що характерно для повітряно сухого мінералу [8].

Дифрактограми композитів 17 % ММТ та 38 % ММТ показують зміну міжшарового простору монтморилоніту при збільшенні концентрації полімеру в міжшаровому просторі мінералу. Міжшаровий простір змінюється від 1,26 нм у вихідного мінералу, до 1,76 нм (рис. 2, в) та 2,42 нм (рис. 2, б) для 17 % ММТ та 38 % ММТ, відповідно.

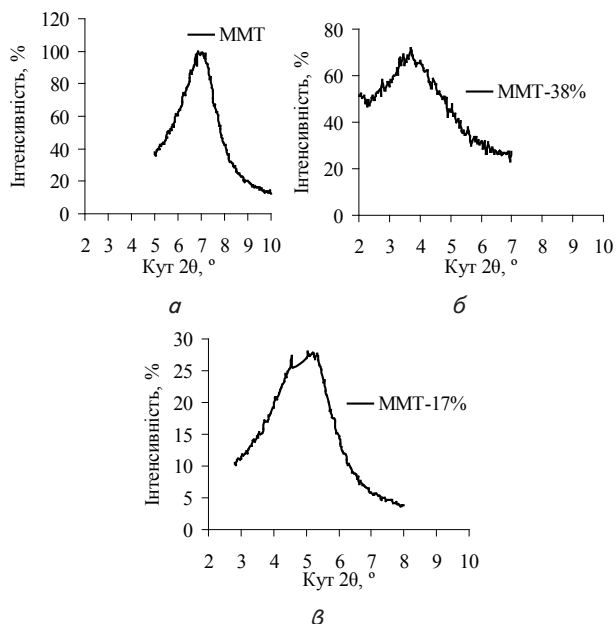


Рис. 2. Зміна базальних рефлексів: а – вихідний монтморилоніт (ММТ); б – зразок композиту 38 % ММТ, в – зразок композиту 17 % ММТ

Такі зміни обумовлені особливістю адсорбційної взаємодії полівінілового спирту з поверхнею глини-

стого мінералу. Петлі ланцюгів полімеру, адсорбованого на поверхні монтморилоніту, значно збільшують відстань між структурними пакетами, що чітко відображається на зміні базальних рефлексів [9].

Зміна значення адсорбції МГ від масової частки ММТ в композиті має оптимум при 38 % ММТ в композиті (рис. 3). Значення адсорбції на зразку з оптимальними співвідношенням ММТ-ПВС не поступається адсорбційним властивостям вихідного мінералу. Це може пояснюватись утворенням шару іонів МГ або кобальту на поверхні гранул композиту, які створюють стеричні перешкоди для дифузії іонів до вільних адсорбційних центрів в композиті.

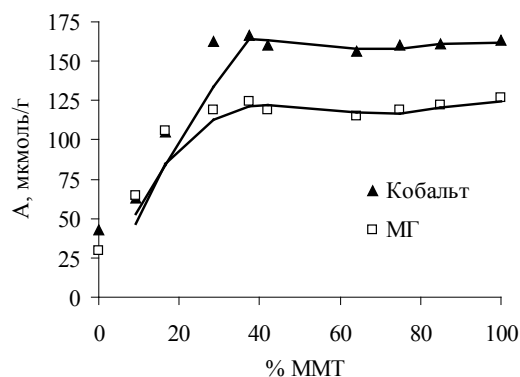


Рис. 3. Вплив масової частки ММТ на адсорбцію МГ та кобальту

Зростання значення адсорбції при збільшенні масової частки ММТ пояснюється достатньо високими адсорбційними властивостями вихідного мінералу. В основі адсорбційної взаємодії – зв'язок від'ємно зарядженої поверхні мінералу з катіонами МГ або кобальту. При цьому на чистому ПВС адсорбція МГ не значна, оскільки полімер має незначний від'ємний заряд, близький до нейтрального. Також додаткові адсорбційні властивості надає, присутній у незначних кількостях альгінат натрію, який є поліаніоном і може зв'язувати катіони важких металів та барвників [10].

Адсорбція кобальту більше залежить від рН розчину, ніж у випадку метиленового голубого, що підтверджується відповідною залежністю на рис. 4.

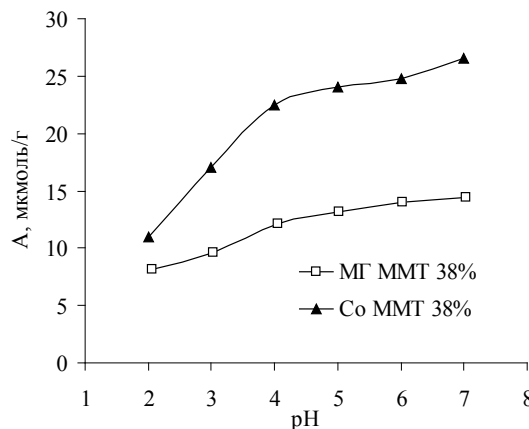


Рис. 4. Залежність адсорбції іонів кобальту та метиленового голубого від рН розчину для гранульованого композиту (38 % ММТ)

Для метиленового голубого, який перебуває в розчині у вигляді однозарядного катіона, адсорбція в кислому середовищі пригнічується конкурентною адсорбцією протонів, які мають значно менший розмір і вільно дифундують у внутрішні шари гранул композиту. Аналогічна залежність спостерігається і для іонів кобальту, але значення адсорбції вищі, що може пояснюватися частковим гідролізом кобальту та утворення складних комплексів не тільки з глинистим мінералом, а також з гідроксильними групами полівінілового спирту [11].

Для побудови ізотерм адсорбції кобальту та метиленового голубого був вибраний зразок з оптимальним вмістом монтморилоніту 38 % та вихідний монтморилоніт для порівняння. Значення адсорбції іонів кобальту на гранульованому композиті дещо вище, ніж у вихідного мінералу і складає 450 мкмоль/г (рис. 5). Для вихідного монтморилоніту це значення складає 320 мкмоль/г.

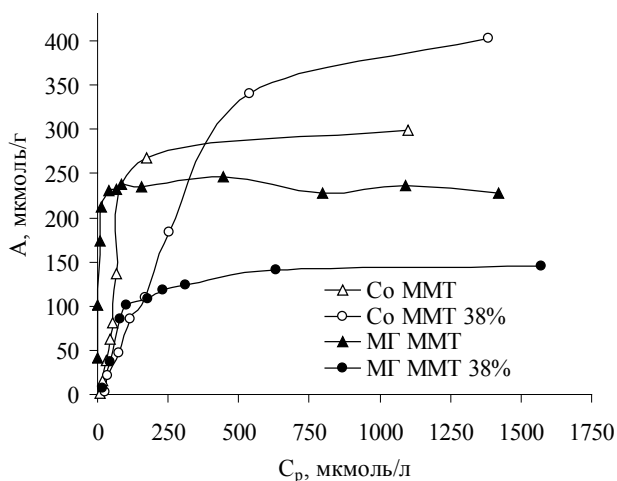


Рис. 5. Ізотерми адсорбції метиленового голубого (МГ) та кобальту (Со) на вихідному та гранульованому монтморилоніті

У випадку з адсорбцією метиленового голубого залежність протилежна. Для гранульованого композиту значення адсорбції менше у зв'язку зі складністю дифузії великих молекул МГ в структуру композиту. Для вихідного монтморилоніту таке явище не спостерігається, оскільки мінерал знаходиться у вигляді дрібнодисперсного порошку, який в свою чергу набухає у воді та розпускається на менші частинки, що в цілому збільшує питому поверхню для адсорбційної взаємодії та полегшує дифузію молекул МГ.

Для ізотерм адсорбції розраховані коефіцієнти емпіричних рівнянь Фрейндліха та Ленгмюра, які подані в табл. 1.

Із розрахованих коефіцієнтів можна зробити висновок, що адсорбція МГ на гранульованому композиті краще описується рівнянням Ленгмюра (R=0,9616), що відповідає утворенню мономолекулярного шару молекул метиленового голубого на поверхні композиту. Для кобальту кореляційний коефіцієнт складає 0,9709, що також підтверджує адсорбційну взаємодію, яка краще описується рівнянням Ленгмюра.

Таблиця 1

Коефіцієнти емпіричних рівнянь сорбції метиленового голубого (МГ) та кобальту на зразках гранульованого композиту та вихідного монтморилоніту при рН=6,0

Адсорбат	Зразок	За Фрейндліхом $a_s = b \cdot C_p^{1/n}$			За Ленгмюром $a_s = \frac{k \cdot a_{\infty} \cdot C_p}{1 + k \cdot C_p}$		
		b	n	R*	k	a _∞ , мкмоль/г	R*
Кобальт	ММТ	13,63	2,211	0,7673	0,00553	368,21	0,8682
	ММТ-38 %	6,090	1,690	0,9218	0,00166	608,50	0,9709
МГ	ММТ	134,0	10,64	0,8032	0,4076	238,74	0,9877
	ММТ-38 %	23,15	3,699	0,8285	0,0113	159,88	0,9616

*R – кореляційний коефіцієнт

7. Висновки

Показано, що оптимальний вміст монтморилоніту в композиті складає 38 % і подальше збільшення вмісту мінералу не впливає на адсорбційні властивості. Дані рентгенофазового аналізу показують, що молекули полівінілового спирту проникають в міжпакетний простір монтморилоніту на що вказують зміни базальних рефлексів з 1,26 нм до 2,42 нм у зразка із оптимальним вмістом компонентів. Значення адсорбції по вилученню іонів кобальту на гранульованому композиті складають 608,5 мкмоль/г. Ефективність вилучення іонів метиленового голубого гранульованим композитом нижча, ніж на вихідному мінералі і складає 159,8 мкмоль/г.

Встановлено, що отриманий гранульований композит на основі монтморилоніту (38 %) та полівінілового спирту має оптимальні фізико-хімічні властивості і може бути використаний в якості адсорбенту для видалення важких металів таких як кобальт (II) або катіонних барвників з водного середовища.

Література

- Unuabonah, E. I. Comparison of sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ on kaolinite clay and polyvinyl alcohol-modified kaolinite clay [Text] / E. I. Unuabonah, K. O. Adebawale, B. I. Olu-Owolabi, L. Z. Yang // Adsorption. – 2008. – № 18. – P. 791–803.
- Strawhecker, K. E. Structure and properties of poly (vinyl alcohol) / Na+montmorillonite nanocomposites [Text] / K. E. Strawhecker, E. Manias // Chemical Materials. – 2000. – № 12. – P. 2943–2949.
- Gong, G. A New approach for the immobilization of permeabilized brewer's yeast cells in a modified composite polyvinyl alcohol lens-shaped capsule containing montmorillonite and dimethyldioctadecylammonium bromide for use as a biocatalyst [Text] / G. Gong, Y. Houa, Q. Zhaoa, M. Yua, F. Liaoa // Process Biochemistry. – 2010. – № 45. – P. 1445–1449.

4. Zhu, Y. Removal of Co²⁺ from radioactive wastewater by polyvinyl alcohol (PVA)/chitosan magnetic composite [Text] / Y. Zhu, J. Hu, J. Wang. // Progress in Nuclear Energy. – 2014. – № 71. – P. 172–178.
5. Nussinovitch, A. Polymer macro- and micro-gel beads: fundamentals and applications [Text] / A. Nussinovitch. – New York : Springer, 2010. – 303 p.
6. Patil, P. A review on ionotropic gelation method: novel approach for controlled gastroretentive gelspheres [Text] / P. Patil, D. Chavanke, M. Wagh // Int. J. Pharm. Sci. – 2012. – № 4. – P. 27–32.
7. Shibayama, M. 11B n.m.r. study on the reaction of poly(vinyl alcohol) with boric acid [Text] / M. Shibayama, M. Sato, Y. Kimura, H. Fujiwara, S. Nomura // Polymer. – 1988. – № 29. – P. 336–340.
8. 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.
9. Theng, B. K. G. Developments in clay science [Text] / B. K. G. Theng // Formation and properties of clay-polymer complexes. Second edition. – Amsterdam: Elsevier, 2012. – 528 p.
10. Kafshgari, M. H. Kinetic modeling: a predictive tool for the adsorption of zinc ions onto calcium alginate beads [Text] / M. H. Kafshgari, M. Mansouri, M. Khorram, S. R. Kashani // International Journal of Industrial Chemistry. – 2013. – № 4. – P. 1–7.
11. Abd El-Latif, M. M. Alginate polyvinyl alcohol - kaolin composite for removal of methylene blue from aqueous solution in a batch stirred tank reactor [Text] / M. M. Abd El-Latif, M. F. El-Kady, A. M. Ibrahim, M. E. Ossman // Journal of American Science. – 2010. – № 6. – P. 280–292.

У матеріалах статті проілюстрована рівноважна та нерівноважна статистична механіка, яка застосовується до поверхневого шару полімерної накладки, який знаходиться у твердому стані та у фазових переходах 1-ого та 2-ого роду. З допомогою математичного апарата з врахуванням електронів та іонів поверхневого шару накладки побудована послідовна система трьох станів, критерієм оцінки яких є термодинамічна границя

Ключові слова: поверхневий шар, електрони та іони (частинки), термодинамічна границя, статистична механіка

В материалах статьи проиллюстрирована равновесная и неравновесная статистическая механика применительно к поверхностному слою полимерной наклейки, который находится в твердом состоянии и в фазовых переходах 1-ого и 2-ого рода. С помощью математического аппарата с учетом электронов и ионов поверхностного слоя наклейки выстроена последовательная система трех состояний, критерием оценки которых является термодинамический предел

Ключевые слова: поверхностный слой, электроны и ионы (частицы), термодинамический предел, статистическая механика

УДК 621.891

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПРЕДЕЛ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПОЛИМЕРНЫХ НАКЛАДОК ПРИ ФРИКЦИОННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ

Д. Ю. Журавлев

Кандидат технических наук, доцент

Кафедра механики машин

Ивано-Франковский национальный

университет нефти и газа

ул. Карпатская, 15, г. Ивано-Франковск,

Украина, 76000

E-mail: udav2103@mail.ru

1. Введение

Термодинамические процессы, связанные с энергетическим состоянием поверхностных слоев металлополимерных пар трения ленточно-колодочного тормоза, неразрывно связан с их термодинамическим состоянием. Металлический фрикционный элемент (тормозной шкив) запасается энергией во время электротермомеханического трения, а между паузами его поверхности вынужденно охлаждаются. В это же время поверхностные слои накладок, расположенные на тормозной ленте, претерпевают физико-химические превращения, т. е. находятся в твердом, жидком, и газообразном со-

стоянии. Указанные состояния поверхностных слоев полимерных накладок наблюдается в результате превышения поверхностных температур их материалов по длине тормозной ленты. Это обстоятельство и является основным при снижении эффективности действия ленточно-колодочных тормозов буровых лебедок.

2. Анализ исследований и публикаций

А. В. Чичинадзе показал, что полимерные наклейки являются электретами, выступая в роли накопителей зарядов, несмотря на то, что полимеры могут