

УДК 544.723.212

Г.Є. Павлик, Б.Г. Місчанчук, В.О. Покровський, І.Л. Орел

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГІДРОФОБІЗОВАНОГО ШУНГІТУ

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: pokrovskiy@isc.gov.ua

Розглянута доцільність гідрофобізації шунгіту з метою його використання для збору і видалення нафтових забруднень з водної та твердої поверхонь. Методом температурно-програмованої мас-спектрометрії досліджено неізотермічну кінетику розкладу модифікатора на поверхні шунгіту. Визначена процедура попередньої термічної обробки для оптимізації складу та властивостей одержаного наноконструктиву.

Ключові слова: шунгіт, гідрофобізація, відпрацьоване моторне масло, температурно-програмована десорбційна мас-спектрометрія, сорбція

ВСТУП

Шунгіт – природний вуглецьвмісний силікатний матеріал, якому притаманні унікальні фізико-хімічні властивості завдяки його незвичайному складу, що полягає в рівномірному розподілі високодисперсних кристалічних силікатів в аморфній вуглецевій матриці. Він однаково легко змішується з органічними та неорганічними середовищами, що може бути використано при створенні нових композиційних матеріалів, сорбентів та каталізаторів [1–4]. Використання адсорбційних властивостей вуглецевої та мінеральної складових дозволяє застосовувати шунгіти не тільки для очищення забруднених природних та стічних вод, а й для більш тонкого очищення питної води від забруднень різної хімічної природи до мінімальної залишкової концентрації.

Сорбційна ємність шунгіту по відпрацьованому моторному маслу складає за

даними Крилова [1] 0.12 г/г, що є близьким до значення цього показника, характерного для активованого вугілля. Вуглець в шунгіті складає ~30 %, і, як це видно з таблиці 1, решта є оксидами, причому близько половини їх загального вмісту належить SiO_2 .

Термічна обробка шунгітового зразка при 500 °С [2] веде до суттєвого зменшення його маси, що вказує на вигорання вуглецю. Елементний аналіз перед і після термічної обробки підтверджує зменшення вмісту вуглецю в 3 рази (таблиця 2).

Таблиця 1. Хімічний склад шунгіту, мас. %

Оксид	Вміст	Оксид	Вміст
SiO_2	30.46–51.0	CaO	0.12–0.14
Al_2O_3	4.05–5.05	MnO	0.12–0.14
Fe_2O_3	1.23–1.53	P_2O_5	0.03–0.08
MgO	0.56–0.75	C	26.26–30.05
TiO_2	0.24–0.32	H_2O	1.40–3.09
FeO	0.32–0.48	Решта	7.37

Таблиця 2. Вміст основних компонентів у вихідних та термоактивованих зразках шунгіту [1]

Зразок	C	SiO_2	Al_2O_3	MgO	MnO	K_2O	TiO_2
вихідна шунгітова порода	31.0	54.5	4.62	0.66	0.02	1.15	0.22
порода, оброблена при 500 °С	10.1	74.6	5.76	0.71	0.90	2.43	0.28

При цьому відповідно зростає сумарний відсотковий внесок оксидів кремнію, алюмінію та інших елементів. Відмічено концентрування вуглецевої складової у зовнішній периферійній зоні зерен шунгіту та в місцях внутрішніх

розломів і збільшення питомої поверхні в 1.3 рази (від 9 до 12 м²/г) та об'єму пор у 8 разів (від 0.025 до 0.192 см³/г). Це зумовлено розвитком поруватої структури за рахунок вигорання частини вуглецю [2].

З урахуванням вищевикладеного видається логічним проведення гідрофобізації вихідних та термооброблених зразків шунгітової породи з мас-спектрометричним контролем, а також порівняльна оцінка їх адсорбційної здатності по відношенню до нафтопродуктів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

З метою оптимізації властивостей поверхні мінеральної складової шунгіту гідрофобізацію проводили одним із традиційних способів, які застосовуються при обробці кремнеземів і базальтових волокон з допомогою алкілхлорсиланів або поліалкілсилоксанів, що більш детально викладено в [5]. Змінюючи кількість модифікатора (5, 10, 15 % по масі), одержали зразки різних ступенів модифікацій вихідної шунгітової породи, попередньо обробленої при 120 та 500 °С.

Дослідження неізотермічної кінетики хімічних реакцій на поверхні дисперсних кремнеземів методами мас-спектрометрії та деталі температурно-програмованого мас-спектрометричного експерименту викладені в роботах [6, 7]. Високодисперсні зразки масою 0.1–1 мг розміщували в кварц-молібденовій кюветі та відкачували до 10^{-1} Па, після чого кювету приєднували до напускної системи мас-спектрометра марки МХ-7304А. Інтерфейс системи «реактор/мас-спектрометр» має високовакуумний вентиль з діафрагмою діаметром 5 мм та трубку напуску довжиною 20 см, яка підтримується при 150 °С.

Характеристики використаного мас-спектрометра: діапазон мас 1–400 Д; розподільна здатність 1 М на 10 %-вій висоті, яка забезпечується приладом МХ 7304А; швидкість зміни температури: 0.05–30 °С/хв; верхня межа робочої температури 800 °С; середня тривалість термолізу 1–2 год.

Результати мас-спектрометричного експерименту були одержані для одного з досліджених зразків, попередньо обробленого при 120 °С. З рис. 1, на якому наведені термограми виділення легких компонентів із шунгіту в інтервалі температур від кімнатної до 750 °С, видно, що термограма 1 відповідає виділенню води. Процес відбувається в три стадії. Максимум першої з них спостерігається при 100 °С і обумовлений фізично сорбованою водою, що залишилася на поверхні та в порах шунгіту після попередньої обробки зразка. Друга стадія демонструє максимум при 350 °С і

в загальних рисах відповідає виділенню води в діапазоні температур, де відбувається термічний розклад модифікатора, який характеризується кривою 2, що наведена для маси 16 атомних одиниць маси (а.о.м.) і характеризує розклад модифікатора, оскільки метан є основним його продуктом в умовах вакуумного експерименту. Нарешті, третій максимум спостерігається при 550 °С. Найбільш вірогідно це пояснюється виділенням води, яка утворюється в результаті конденсації гідроксильних груп на поверхні шунгіту, переважно груп $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, що характерно і для поверхні гідроксильованого кремнезему.

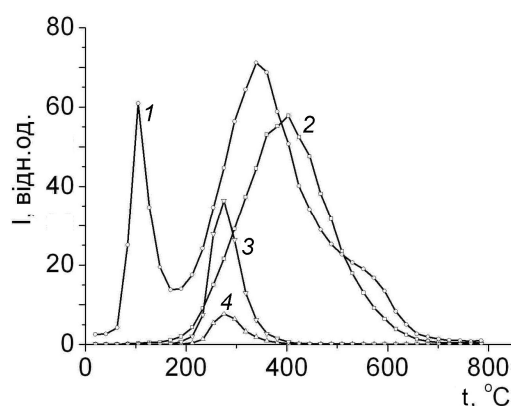


Рис. 1. Термодесорбція продуктів термолізу зразка шунгіту, попередньо обробленого при 120 °С і гідрофобізованого із застосуванням 10 % модифікатора: 1 – 18 (H_2O^+); 2 – 16 (CH_4^+); 3 – 64 (SO_2^+); 4 – 48 а.о.м. (SO^+)

Оскільки максимум для немодифікованого шунгіту не спостерігається, слід вважати, що гідроксильні групи утворюються на поверхні матеріалу в результаті розкладу модифікатора в процесі його нагріву в інтервалі 200–450 °С. Найбільш несподіваним при дослідженні модифікованого шунгіту методом термічно-програмованої десорбції є наявність двох максимумів, ілюстрованих на рис. 1 термограмами 3 та 4. Ці максимуми та їх однозначна інтерпретація як SO_2^+ та SO^+ вказують на присутність сірки в шунгіті, найбільш вірогідно в формі сульфатів.

Для контролю джерела появи сірки було проведено порівняння мас-спектрів окремо шунгіту та модифікатора. Результат дозволяє стверджувати, що сполуки сірки (рис. 1) належать шунгіту, а не модифікатору. Наявність сульфатів у шунгіті ставить під питання процедуру застосування його для

очистки питної води, оскільки невідомі ні вміст, ні поведінка сульфатів. Єдиним шляхом уникнути їх шкідливої дії видається попередня обробка при температурі не нижче 350 °С з наступним мас-спектрометричним контролем.

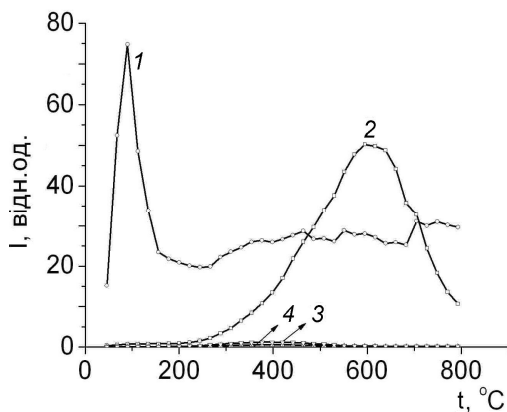


Рис. 2. Термодеструкція продуктів термолізу зразка шунгіту, попередньо обробленого при 500 °С і гідрофобізованого із застосуванням 10 % модифікатора: 1 – 18 (H_2O^+); 2 – 16 (CH_4^+); 3 – 64 (SO_2^+); 4 – 48 а.о.м. (SO^+)

Порівняння даних, наведених на рис. 1 та 2, показує, що попередня обробка шунгіту при 500 °С приводить до повного видалення сульфатів із зразка, що підтверджується відсутністю ліній 64 а.о.м. (SO_2^+) та 48 а.о.м. (SO^+) у мас-спектрах, наведених на рис. 2. Термічна обробка шунгіту при 500 °С суттєво не впливає на стан фізично адсорбованої води у зразку, що підтверджується схожістю форми та локалізації максимуму виділення води при температурі ~100 °С.

Відносно високотемпературних максимумів виділення води при 350 та 550 °С зауважимо, що в зразках, попередньо термічно оброблених при 500 °С, такі форми зв'язаної води не спостерігаються. Це свідчить на користь структурної перебудови шунгіту при попередній високотемпературній обробці зразків. Не виключено, що така перебудова пов'язана з видаленням сульфатів, яка впливає з відсутності сірковмісних фрагментів на термограмах (рис. 2).

Ще однією суттєвою відмінністю зразків, оброблених при 500 °С, є зсув максимуму 16 а.о.м. (CH_4^+) до 620 °С у порівнянні з відповідним максимумом при 400 °С, що зафіксований для зразків, оброблених при 120 °С. Оскільки виділення CH_4 безумовно пов'язане з деструкцією гідрофобізуючого

покриття зразків шунгіту, слід вважати, що попередня високотемпературна обробка його суттєво впливає на властивості покриття, підвищуючи його термічну стабільність. Вона приводить до зміни механізму розкладу поліметилсилоксанового покриття та супроводжується появою в легких продуктах розкладу шунгіту фрагмента з масою 74 а.о.м., який ми інтерпретуємо як іон $\text{C}_2\text{H}_6\text{SiO}^+$. Наявність у мас-спектрі саме цього іона показує, що розклад гідрофобізуючого покриття, попередньо термічно обробленого шунгіту, відбувається за іншим механізмом, ніж для обробленого при відносно низькій температурі (120 °С). Зміни в механізмі розкладу можуть бути пов'язані зі збільшенням вмісту вуглецю на поверхні зразків, попередньо оброблених при високій температурі [2].

Як відмічено вище, зразки вуглецьвмісного силікатного мінералу були попередньо оброблені на повітрі при 120 та 500 °С протягом 6 год. Після проведеної гідрофобізації всі зразки з різним вмістом модифікатора були досліджені на сорбційну ємність по відпрацьованому моторному маслу.

Шунгітова порода Зажогінського родовища (Карелія, Росія), яку ми вивчали, є неоднорідною і тому вимагає проведення серій експериментів для одержання достовірних значень. Як видно з таблиці 3, зразки шунгіту, попередньо термообробленого при 120 °С, як вихідного, так і гідрофобізованого, поглинають нафтопродукт приблизно однаково (0.12–0.16 г/г), що не набагато більше, ніж активоване вугілля, для якого ця величина складає 0.12 г/г [1]. Тенденція до зменшення сорбційної ємності від 0.16 г/г для вихідного до 0.12 г/г для гідрофобізованого шунгіту з найбільшим вмістом модифікатора (15 %) свідчить про зменшення питомої поверхні внаслідок заповнення частини пор модифікатором.

Інакше поводить себе шунгіт, попередньо оброблений впродовж 6 год при 500 °С. Після вигорання більшої частини вуглецю вміст силікатів зростає, що повинно було б значно підвищити його очікувану адсорбційну ємність. Вона збільшується з 0.12–0.16 г/г до 0.23–0.32 г/г, тобто лише вдвічі. Як встановлено в роботі [2], при вигоранні вуглецю збільшується концентрація його залишків на поверхні. Це, вірогідно, утруднює доступ модифікатора до оксидів. І все ж, збільшення сорбційної ємності по

відпрацьованому моторному маслу зі збільшенням ступеня гідрофобізації вказує на перспективність досліджень шунгітових сорбентів при доочищенні забрудненої нафтопродуктами води у відстійниках очисних споруд та природних водоймищах.

Таблиця 3. Сорбційна ємність по відпрацьованому моторному маслу для шунгіту, термічно обробленого впродовж 6 год при 120 та 500 °С перед і після гідрофобізації

№ зразка	Характеристика матеріалу	Сорбційна ємність шунгіту, попередньо підготовленого при 120 °С, г/г	Сорбційна ємність шунгіту, попередньо підготовленого при 500 °С, г/г
1	вихідний зразок	0.16	0.23
2	гідрофобізований, 5 % модифікатора	0.14	0.23
3	гідрофобізований, 10 % модифікатора	0.13	0.25
4	гідрофобізований, 15 % модифікатора	0.12	0.32

ВИСНОВКИ

Проведено дослідження шунгітової породи Зажогінського родовища (Карелія, Росія) з різною попередньою обробкою вихідних зразків (термообробка при 120 і 500 °С) та різним ступенем гідрофобізації (5, 10 та 15 %).

Показано, що попередня температурна підготовка вихідних зразків суттєво впливає на їхні властивості, а саме:

- підготовлені попередньо зразки шунгіту при 120 °С демонструють три максимуми виділення води з мінералу: при 100, 350 та 500 °С, а підготовлені при 500 °С – лише один максимум при 100 °С;

- у зразках шунгіту (120 °С) зафіксовані максимуми виділення сполук сірки при 300 °С,

а в зразках (500 °С) виділення сполук сірки не спостерігається;

- гідрофобне покриття стабільніше на зразках (500 °С) і розкладається при 620 °С, а на зразках (120 °С) – менш стабільне, розкладається значно раніше, при 400 °С;

- сорбційна ємність вихідних і гідрофобізованих зразків шунгітової породи по відношенню до нафтопродуктів у середньому вдвічі вища у зразків, підготовлених при 500 °С, ніж у зразків – при 120 °С.

Встановлена доцільність використання вихідної і гідрофобізованої шунгітової породи з метою доочищення води від нафтопродуктів, але лише після попередньої обробки при 350 °С, щоб не забруднювати воду сполуками сірки.

Исследование свойств гидрофобизованного шунгита

Г.Е. Павлик, Б.Г. Мисчанчук, В.А. Покровский, И.Л. Орел

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, pokrovskiy@isc.gov.ua*

Рассмотрена целесообразность гидрофобизации шунгита для его возможного использования для сбора и удаления нефтяных загрязнений с водной и твердой поверхностей. Методом температурно-программированной масс-спектрометрии исследована неизотермическая кинетика разложения модификатора на поверхности шунгита. Установлены условия предварительной обработки шунгита для оптимизации состава и свойств полученного нанокompозита.

Ключевые слова: шунгит, гидрофобизация, отработанное моторное масло, температурно-программированная десорбционная масс-спектрометрия, сорбция

Studies on properties of hydrophobized shungite

G.E. Pavlyk, B.G. Mischanchuk, V.O. Pokrovskiy, I.L. Orel

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, pokrovskiy@isc.gov.ua*

A possibility of shungite hydrophobization was investigated for its utilization for gathering and removal of oil pollution from water and solid surfaces. Temperature-programmed desorption mass spectrometry was used for studies on non-isothermic kinetics of modifier decomposition on shungite surface. The conditions of preliminary thermal treatment were found for optimization of composition and properties of synthesized nanocomposites.

Keywords: *shungite, hydrophobization, oil pollution, temperature programmed desorption mass spectrometry, sorption*

ЛІТЕРАТУРА

1. Крылов И.О., Крылова А.В. Сорбция нефтепродуктов из водных растворов на термоактивированной шунгитовой породе // Изв. РАН: серия хим. – 2005. – № 10. – С. 2233–2238.
2. Луговская И.Г., Ануфриева С.И., Голубцов Н.В., Крылова А.В. Каталитические свойства термоактивированной шунгитовой породы // Изв. РАН: серия хим. – 2004. – № 8. – С. 1555–1560.
3. Тарасович Ю.И., Бондаренко С.В., Поляков В.Е. Исследование структурно-сорбционных и электрохимических свойств природного композитного материала шунгита // Коллоид. журн. – 2008. – Т. 70, № 3. – С. 384–391.
4. Тарасевич Ю.И. Поверхностные явления на дисперсных материалах. – Киев: Наукова думка, 2011. – С. 30, 359.
5. Павлик Г.Е., Покровский В.А., Мисчанчук Б.Г., Гирченко А.Г. Исследование свойств гидрофобизованных минеральных волокон // Сб. Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – Вып. 15. – С. 154–163.
6. Покровский В.А., Чуйко А.А. Температурно-программированная десорбционная масс-спектрометрия и особенности неизоэтермических реакций на поверхности дисперсных твердых тел // Химия поверхности кремнезема / Под ред. Чуйко А.А. – Т. 1, Ч. 2. – Киев, Издательско-полиграфический филиал УкрИНТЭИ, 2001. – С. 79–116.
7. Pokrovskiy V.A. Temperature-programmed mass spectrometry of biomolecules in surface chemistry studies // Rapid Communications in Mass Spectrometry – 1995. – V. 9. – P. 588–591.

Надійшла 20.03.2014, прийнята 09.07.2014