

УДК 544.72 (628.349.08)

*Леонід СИСА, Юрій РУДИК, Ярослав КИРИЛІВ***ГЕТЕРОГЕННА КРИСТАЛІЗАЦІЯ З РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ
НА ПОВЕРХНІ АЛЮМОСИЛІКАТНИХ СОРБЕНТІВ
ПІД ВПЛИВОМ МІКРОХВИЛЬОВОГО ОПРОМІНЕННЯ***Львівський державний університет безпеки життєдіяльності
вул. Клепарівська, 35, 79007, м. Львів, Україна, e-mail: teacher_leon@ukr.net*

Перспективним напрямком сучасної електрохімії є вивчення взаємодії надвисокочастотного електромагнітного випромінювання (НВЧ ЕМВ, або мікрохвиль) із різними матеріалами. На даний час виявлено, що мікрохвильове випромінювання здатне в десятки і сотні разів прискорювати значну кількість хімічних реакцій, спричиняти швидке об'ємне нагрівання рідких і твердих зразків, ефективно видаляти вологу з твердих, у тім числі і з високопористих речовин, модифікувати властивості різних сорбентів [1].

У своїх попередніх роботах автори повідомляли про покращення сорбційних характеристик природного глинистого сорбенту бентоніту після опромінення мікрохвилями суспензії на його основі. Серед іншого, досліджувався процес вилучення у такий спосіб деяких важких металів з водних розчинів [2 та ін.].

Пізніше, при детальнішому вивченні відпрацьованого (насиченого металами) бентоніту методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ; мікроскоп РЕММА-102-02) було виявлено, що на поверхні бентоніту утворилась значна кількість мікрочастинки нової фази (рис. 1б), яких не було на СЕМ-фотографії нативного зразка сорбенту (рис. 1а). Зокрема, коли як модельний розчин для вивчення процесу сорбційної очистки було використано водний розчин $ZnSO_4$, то після мікрохвильового опромінення робочої суспензії, відстоювання, відділення та висушу-

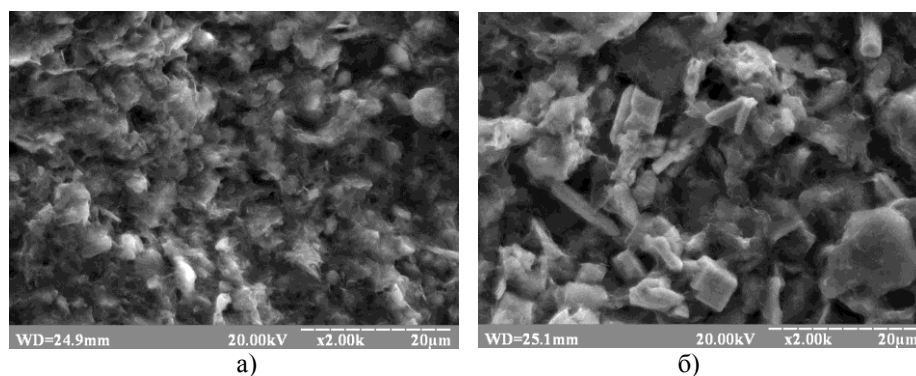


Рис. 1. Мікрофотографії зразків бентоніту: а) нативного; б) опроміненого мікрохвилями у водному розчині $ZnSO_4$.

Fig. 1. Micrographs of bentonite samples: a) native; b) irradiated with microwaves in aqueous solution of $ZnSO_4$.

вання бентоніту при 90 °С, на його поверхні знайдено ограничені мікрочастинки (рис. 16). За допомогою енергодисперсійного аналізу (ЕДА; той же мікроскоп) встановлено, що вони є індивідуальною сполукою цинку. Методом рентгенофазового аналізу (РФА; дифрактометр ДРОН-3.0) виявлено, що нова фаза (мікрочастинки) – це гідратований полісилікат Цинку $Zn_4[Si_2O_7][OH]_2$.

Як відомо, центр кристалізації (зародок) – це просторова комбінація іонів, в якій відстані між центрами сусідніх іонів рівні відповідним параметрам майбутньої кристалічної решітки, а сам характер їх розташування відповідає формі майбутньої кристалічної решітки, але при цьому зв'язку між іонами відсутні. Центр кристалізації може виникнути тільки в тих мікрооб'ємах, склад і будова яких відповідають за складом і будовою структурі заново утвореної твердої речовини.

Серед теорій зародження кристалів з розчинів окреме місце займає вчення про вплив електричного та магнітного полів на цей процес. Зокрема, досить детально розроблені положення про кристалізацію неорганічних солей з водних розчинів на стаціонарних електродах під впливом постійного або змінного струму [3].

Багатьма дослідниками відмічається, що мікрохвилі спричиняють інтенсивні коливання сорбованих молекул (диполів) води. У випадку вологих алюмосилікатних сорбентів (в т.ч. глинистих) це призводить до випаровування води, а також до часткового руйнування поверхневих частин алюмосилікатного каркасу та розриву зв'язків у «сіольних» групах $\equiv Si-OH$.

Останній процес, а також гідроліз утворених при руйнуванні каркасу силікат-іонів SiO_3^{2-} , призводить до збільшення кількості «вільних» гідроксильних груп (тобто, до зростання рН розчину). Внаслідок таких перетворень зростають кількість та розміри мікропор на поверхні алюмосилікатних сорбентів, а це, у свою чергу, покращує їх сорбційні параметри [4].

На думку авторів, мікрохвильове опромінення суспензії сприяє набагато інтенсивнішому, ніж просто теплове, перемішуванню, та виникненню біля поверхні сорбенту складних фазових композицій: молекули води, сульфат-іони, гідроксид-іони, силікат-іони, іони металів. У короткі моменти часу створюються саме ті сприятливі умови, коли у певних мікрооб'ємах розчину виникає той же хімічний склад і наближена псевдокристалічна будова (метафаза), які відповідають за складом і будовою майбутній твердій речовині.

Очевидно, що з даного набору іонів найбільш ймовірним є утворення саме складних гідратованих силікатів металів. Утворення в таких умовах кристалів сульфату або гідроксиду Цинку малоімовірні (хоча такі варіанти також перевірялись за даними РФА) через значне розбавлення розчину.

Ще одним важливим фактором на користь виникнення та росту у цих умовах мікрочастинки полісилікатів Цинку є наявність у безпосередній близькості до цих мікрооб'ємів (метафаз) твердої поверхні сорбенту. Кристалічні фази, які складають основу бентоніту (монтморилоніт, кварц, хлорит, гідрокслюда тощо) володіють тими ж самими кристалохімічними структурними мотивами, що й майбутній полісилікат, тому цілком можуть виконувати роль своєрідної «псевдозатравки».

Не можна також виключати гіпотезу про те, що значний вклад у цей процес вносить посилення теплових коливань (фононів) «приповерхневих» іонів у структурі алюмосилікатів під дією НВЧ ЕМВ.

Враховуючи сказане вище, можна стверджувати, що енергійне перемішування мікрооб'ємів розчину солі металу узгодженими коливаннями сорбованих диполів води під дією мікрохвиль створюють енергетично вигідні фазово-іонні комбінації поблизу поверхні твердих алюмосилікатів. Така ситуація здатна значно покращити стеричний фактор для подолання енергетичного бар'єру при переході від рідкої (або псевдокристалічної) метафази до зародку повноцінного кристалу полісилікату металу.

Цей факт може мати реальне практичне застосування. Зокрема, сорбційне вилучення іонів важких металів з водних розчинів (наприклад, очистка стічних вод) під впливом мікрохвильового опромінення може відбуватись не тільки за схемами моно- або полішарової адсорбції, а й одночасної кристалізації складних солей цих металів на поверхні алюмосилікатного сорбенту.

1. Бердоносів С.С., Бердоносова Д.Г., Знаменська І.В. Микроволнове излучение в химической практике // Хим. технология. - 2000. - № 3. - С. 2-8.
2. Суса Л. В., Рудик Ю. І., Концур А. З. Аналіз ізотерм адсорбції іонів цинку на бентоніті після обробки його надвисокочастотним випромінюванням // Екологічна безпека. – 2017. - № 2 (24). - С. 45-51.
3. Chiang Pen-Pon and Donohue M. D. A kinetic approach to crystallization from ionic solution. I. Crystal growth // J. Colloid, and Interface Sei. - 1988. - Vol. 122. - № 1. - P. 230-250.
4. Surendra B.S., Veerabhadraswamy M., Anil kumar H.G., Kendagannaswamy B.K., Nagaswarupa H.P., Prashanth S.C. Microwave assisted physico-chemical modification of Bentonite clay: characterization and photocatalytic activity // Materials Today: Proceedings. – 2017. – V. 4. - P. 11727–11736.

Leonid Sysa, Yury Rudyk, Yaroslav Cyryliv

HETEROGENEOUS CRYSTALLIZATION FROM ELECTROLYTES ON THE SURFACE OF ALUMINOUS SORBENTS ON INFLUENCE OF MICROWAVE IRRADIATION

*Lviv State University of Life Safety
vul. Kleparivska, 35, Lviv, 79007, Ukraine. E-mail: teacher_leon@ukr.net*

The effects of microwaves treatment of an aqueous suspension of clay sorbent bentonite with a model solution of zinc sulfate are studied. The microstructure of the surface of bentonite after sorption cleaning was studied by scanning electron microscopy, energy dispersive and X-ray phase analysis. It is shown that the microcrystals formed on the surface of the sorbent are complex hydrated zinc polysilicate. A possible mechanism for the formation of crystal nuclei under the action of microwaves is proposed.

Key words: microwaves, electrolytes, heterogeneous crystallization, aluminous sorbents.