

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.09.102>

УДК 502.65

Ю.В. Бондарь

ГУ “Институт геохимии окружающей среды НАН Украины”, Киев

E-mail: juliavad@yahoo.com

Новые композитные волокна с осажденным слоем бирнессита

Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Г.В. Лисиченко

*Синтезированы новые композитные волокна путем *in situ* формирования слоя диоксида марганца на поверхности модифицированных полиакрилонитрильных волокон. Данные электронно-микроскопического, инфракрасного и рентгенофазового исследований подтвердили образование бирнессита (δ - MnO_2) на поверхности волокон в виде равномерного плотного слоя, состоящего из наноагрегатов округлой формы. Апробирование композитных волокон в процессе каталитического окисления двухвалентного железа в растворе показало их высокую эффективность.*

Ключевые слова: полиакрилонитрильные волокна, композитные волокна, диоксид марганца, бирнессит, каталитическое окисление.

Разработка и внедрение в практику новых функциональных материалов для селективного извлечения тяжелых металлов и радионуклидов из загрязненных природных и технологических вод, изучение их физико-химических и сорбционных свойств является актуальной технологической задачей.

Особый интерес представляет синтез современных материалов на основе диоксида марганца (MnO_2). Природный и синтетический диоксид марганца существует в виде нескольких полиморфных модификаций (α -, β -, γ -, δ -, λ -, ϵ - MnO_2). Их структура зависит от расположения октаэдров $[MnO_6]$ и может быть цепочной, канальной либо слоистой и определяется условиями получения [1, 2].

В практике очистки природных и технологических растворов в настоящее время широко применяется бирнессит (birnessite) – δ - MnO_2 . Марганец в бирнессите находится в степенях окисления +4 и +3 (возможно, и +2), поэтому химический состав бирнессита не отвечает формуле MnO_2 , и бирнессит не является стехиометрическим оксидом. Например, согласно [3], состав типичного калиевого бирнессита соответствует формуле $K_{0,46-0,5}(Mn^{3+}, Mn^{4+})_2O_4 \cdot (H_2O)_{0,5-1,4}$. В литературе под термином “бирнессит”, как правило, подразумевают диоксид марганца со структурой бирнессита.

© Ю.В. Бондарь, 2017

Оксиды марганца со структурой бирнессита имеют слоистую структуру с типичным межслоевым расстоянием $\sim 7 \text{ \AA}$, где каждый слой представляет собой сетку соединенных вершинами октаэдров $[\text{MnO}_6]$ [2]. Присутствие Mn в низких степенях окисления приводит к появлению отрицательного заряда на металлоксидных слоях, который компенсируется за счет вхождения различных катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и др.) и молекул воды в межслоевое пространство. Это придает бирнесситу ярко выраженные катионообменные и каталитические свойства. Бирнессит широко распространен в природе: в почвах, осадочных породах, на дне морей и океанов в виде железомарганцевых образований.

Синтетический диоксид марганца со структурой бирнессита получают в виде пористого тонкодисперсного порошка. Он имеет высокую удельную площадь поверхности (от нескольких до сотен $\text{м}^2/\text{г}$) и низкую точку нулевого заряда $\sim 2,25$ [4]. Бирнессит хорошо зарекомендовал себя в качестве сорбента для тяжелых металлов и радионуклидов, а также в процессах каталитического окисления как органических, так и неорганических загрязнителей [5–8].

Однако получение бирнессита в виде тонкодисперсного порошка ограничивает его использование в технологических процессах. Последние достижения нанотехнологии позволяют решить эту проблему путем синтеза композитных материалов, в которых тонкодисперсная неорганическая фаза тем или иным образом закреплена на твердой подложке (матрице).

Волокнистые полимеры с ионообменными функциональными группами являются перспективной твердой подложкой для синтеза композитных материалов [9]. Ионообменные группы, закрепленные на поверхности волокна, служат центрами формирования неорганической фазы. Подбирая природу функциональных групп, плотность распределения, можно создавать условия для формирования неорганических наночастиц, а также контролировать их размер, морфологию, особенности роста на поверхности. Ультрадисперсные неорганические частицы химически закреплены на поверхности волокна (через функциональные группы) и не подвержены агломерации в условиях эксплуатации сорбента. Синтезированные композитные волокна, таким образом, объединяют уникальные свойства неорганической фазы (селективность, высокая скорость химических реакций) и технологические свойства волокнистой матрицы (высокая удельная поверхность, высокая гидравлическая проницаемость).

Целью данного исследования были разработка способа получения композитного материала на основе модифицированных полиакрилонитрильных (ПАН) волокон с активным слоем диоксида марганца (со структурой бирнессита), исследование структурно-минералогических особенностей осажденной фазы, апробация синтезированных композитных волокон в процессе каталитического окисления двухвалентного железа в растворе.

Материалы и методы. В качестве полимерной основы для синтеза композита использовали модифицированные ПАН волокна с карбоксильными группами [10]. Формирование слоя диоксида марганца на поверхности волокон осуществляли *in situ* согласно методике синтеза бирнессита ($\delta\text{-MnO}_2$) [4] путем последовательной выдержки исходных ПАН волокон в водном растворе MnCl_2 (0,2 М), затем — в щелочном растворе перманганата калия (0,2 М). После реакции композитные волокна отмывали в дистиллированной воде и сушили при 60–70 °С.

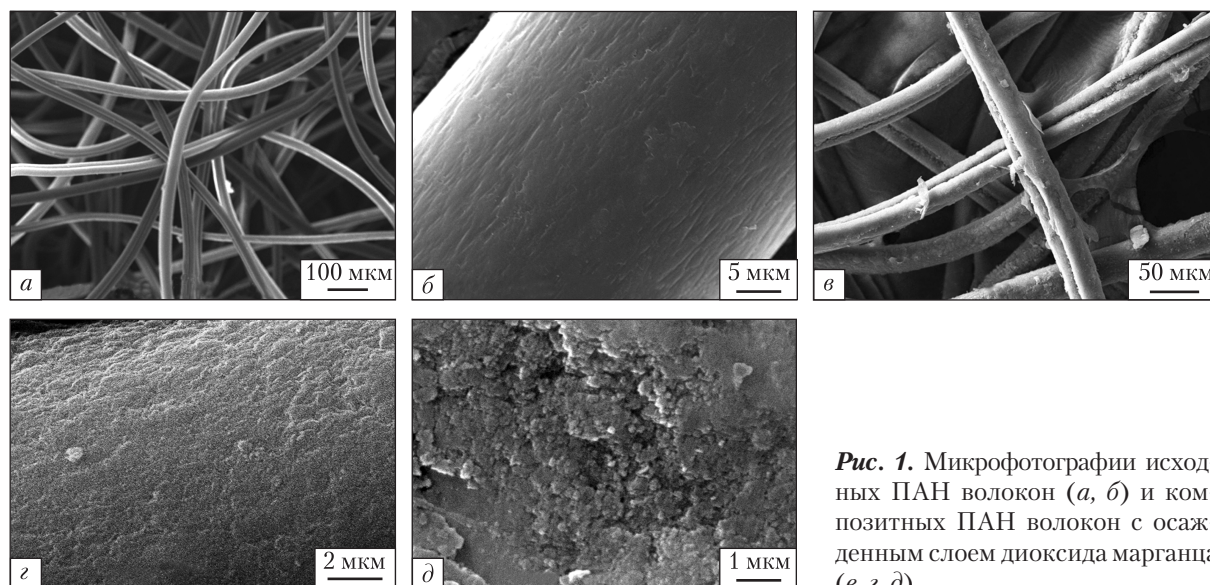


Рис. 1. Микрофотографии исходных ПАН волокон (а, б) и композитных ПАН волокон с осажденным слоем диоксида марганца (в, з, д)

Морфологию волокон исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) марки JSM-6490LV (JEOL), оснащенного приставкой для энергодисперсионного микроанализа (Oxford Instruments). Перед исследованием образцы напыляли платиной. Инфракрасные спектры поглощения регистрировали на ИК фурье-спектрометре “Spectrum One” фирмы Perkin Elmer в диапазоне частот $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Анализ фазового состава волокон проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение, область сканирования $2\theta = 10\text{--}60^\circ$ в режиме пошагового сканирования).

Изучение процесса каталитического окисления ионов двухвалентного железа с использованием синтезированных волокон проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз $1 : 400$. Раствор двухвалентного железа готовили путем растворения навески соли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В серию полимерных флаконов помещали навески адсорбента (0,05 г), заливали их 20 мл раствора с начальной концентрацией C_0 и выдерживали требуемое время. Затем раствор фильтровали через бумажный фильтр “синяя лента” и определяли в нем текущую концентрацию двухвалентного (C_t) и общего железа (C_{total}) с помощью спектрофотометра DR 2800 (“Hach Lange”, Германия) с использованием реактива 1,10-фенантролин.

Результаты и их обсуждение. В качестве основы для синтеза композитных сорбентов были выбраны модифицированные полиакрилонитрильные волокна. Полиакрилонитрил обладает химической стойкостью в разбавленных растворах кислот и щелочей, в широком перечне органических растворителей, в окислительных и восстановительных условиях. ПАН волокна имеют невысокую стоимость, а ПАН матрица может быть легко модифицирована с получением разнообразных ионообменных групп. Поэтому ПАН широко используется для синтеза разнообразных полимерных и композитных материалов.

Для синтеза бирнессита было разработано несколько методов, основанных на протекании окислительно-восстановительных процессов [11]. Для наших целей наиболее подходящим оказался метод окисления Mn(II) перманганатом калия в щелочной среде

(рН 8,5 – 10). Бирнессит образуется в виде тонкодисперсного осадка темно-коричневого (черного) цвета [4].

Микрофотографии исходных и композитных волокон, полученные с помощью СЭМ, представлены на рис. 1. Исходные ПАН волокна имеют кремовый цвет и гладкую текстуру (см. рис. 1, а, б). После *in situ* формирования слоя диоксида марганца на поверхности ПАН волокон цвет волокон изменился на темно-коричневый (черный), а текстура стала шероховатой (см. рис. 1, в, г). Можно видеть, что неорганическая фаза осаждается на поверхность волокон в виде равномерного слоя, состоящего из плотно прилегающих друг к другу наноагрегатов (50–70 нм) округлой формы (см. рис. 1, д). Результаты микроанализа показали в осажденном слое присутствие элементов Na, K, Mn, O, соответствующих составу бирнессита.

Образование слоя диоксида марганца на поверхности волокон подтверждается также данными ИК фурье-спектроскопии (рис. 2). В ИК спектре исходных волокон (спектр 1) можно диагностировать полосы поглощения нитрильной (2247 см^{-1}) и карбоксильной (1670 и $\sim 2900\text{ см}^{-1}$) групп, а также молекул воды (1540 и $\sim 3550\text{ см}^{-1}$). В ИК спектре композитных волокон (спектр 2) появляется новая интенсивная полоса поглощения с максимумами 523 и 467 см^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям связи Mn–O. Эти данные совпадают с результатами, полученными ранее при исследовании природного и синтетического бирнессита [12, 13].

Дифрактограммы исходных и композитных волокон представлены на рис. 3. На дифрактограмме композитных волокон (спектр 2) можно видеть появление трех новых широких пиков с центрами при $2\theta \sim 12,5^\circ$, $25,2^\circ$ и 37° . Положение максимумов на дифрактограмме и соотношение интенсивностей этих пиков практически идентичны данным, опубликованным для моноклинного бирнессита ($\delta\text{-MnO}_2$, JCPDS 80-1098). Пики на дифрактограмме

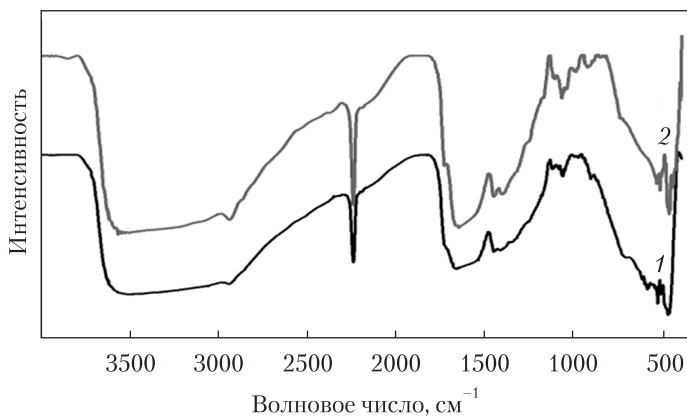


Рис. 2. ИК спектры исходных ПАН волокон (1) и композитных волокон с осажденным слоем диоксида марганца (2)

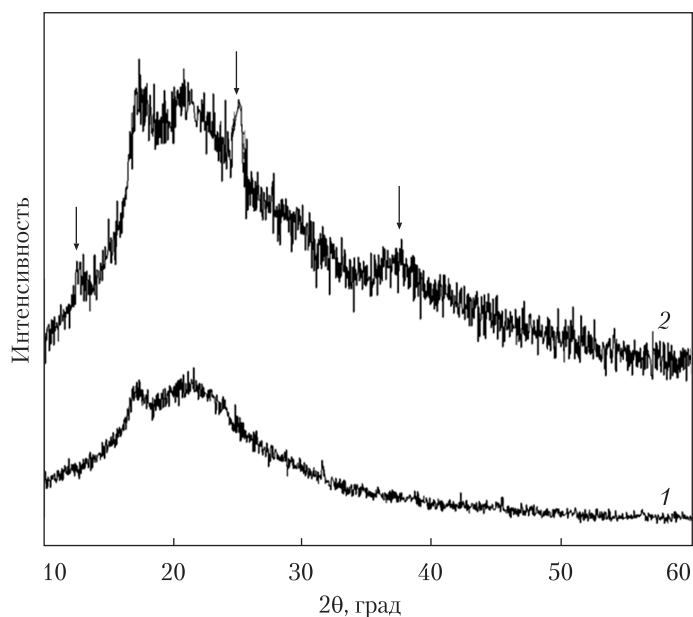


Рис. 3. Дифрактограммы исходных ПАН волокон (1) и композитных волокон с осажденным слоем диоксида марганца (2)

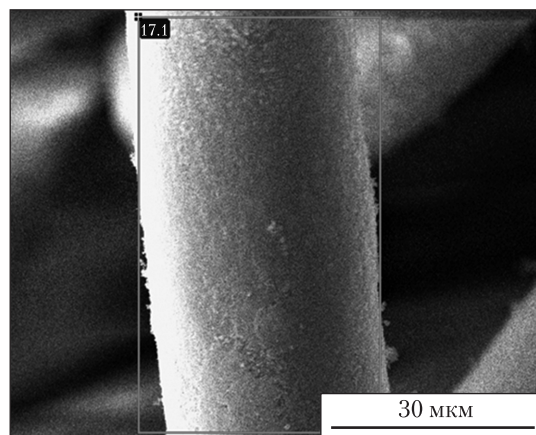


Рис. 4. СЭМ-изображение композитного волокна после 72 ч реакции каталитического окисления Fe(II) ионов

сильно уширены, что связано с малым размером частиц MnO_2 и их слабо окристаллизованной структурой.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты позволяют нам сделать вывод, что слой диоксида марганца, сформированный на поверхности ПАН волокон, представляет собой бирнессит ($\delta\text{-MnO}_2$).

Хорошо известно, что бирнессит кроме сорбционных свойств обладает свойством каталитического окисления многих веществ [8].

В современной водоподготовке диоксид марганца находит применение для снижения содержания сероводорода, железа и марганца. Однако синтетический бирнессит получают обычно в виде тонкодисперсного порошка, который мало пригоден для очистки воды, особенно в динамическом режиме. Поэтому в водоподготовке используют твердые гранулированные фильтрующие композиты. Композитный материал представляет собой гранулы из природных или синтетических минералов (цеолиты, кварцевые пески и др.), на поверхность которых в виде тонкого слоя осаждают диоксид марганца (который, согласно описанию процесса синтеза, является бирнесситом).

В случае обезжелезивания природных и технологических вод с помощью гранулированных композитов происходит каталитическое окисление ионов двухвалентного железа до трехвалентного состояния. Двухвалентное железо в присутствии диоксида марганца быстро окисляется, а коллоиды гидроксида трехвалентного железа оседают на поверхность гранул. Впоследствии большая часть окисленного железа может быть вымыта при обратной промывке. Таким образом, гранулированный композит с осажденным слоем MnO_2 является не только каталитическим материалом, но и фильтрующей средой [14]. Такой подход позволяет сэкономить расход реагентов для синтеза диоксида марганца (или расход природного минерала) и совместить процессы каталитического окисления и фильтрования, минуя процесс коагуляции коллоидов гидроксида трехвалентного железа.

Результаты каталитического окисления ионов Fe(II) в растворе с использованием композитных волокон ПАН – $\delta\text{-MnO}_2$

Образец	Время контакта, ч	Концентрация Fe^{2+} , мг/л		Концентрация Fe_{total} , мг/л
		C_0	C_τ	
Исходный раствор ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	После приготовления раствора – 3 ч	35,75	—	44,00
1	1	—	0,75	2,22
2	3	—	0,80	0,57
3	72	—	0,0	0,12

На сегодняшний день самыми распространенными каталитическими и фильтрующими материалами являются Birm Fine, Manganese Greensand, Pyrolox, МТМ, МЖФ и др. Хорошо зарекомендовал себя композитный материал на основе цеолитового туфа Сокирницкого месторождения (Закарпатье, Украина) [15]. По сравнению с известными гранулированными композитами, отмеченными выше, этот материал в несколько раз дешевле, а цеолитовый туф добывают в Украине.

Чтобы судить о способности синтезированных нами композитных волокон каталитически окислять ионы двухвалентного железа и удалять их из раствора, были проведены исследования по изменению концентрации двухвалентного и общего железа в растворе, а также визуальные наблюдения по изменению цвета раствора со временем.

Параллельно был поставлен эксперимент по каталитическому окислению двухвалентного железа с использованием мелкодисперсного бирнессита, синтезированного в идентичных условиях. Визуальные наблюдения показали, что в реакционном флаконе с мелкодисперсным бирнесситом раствор постепенно мутнеет, а на дно флакона оседает рыжий осадок гидроксида трехвалентного железа. В случае эксперимента с композитными волокнами раствор оставался прозрачным в течение всего эксперимента. На дне флакона не было обнаружено никакого осадка.

Результаты определения изменения концентрации двухвалентного железа со временем (таблица) показывают, что около 98 % ионов Fe(II) было окислено в течение первого часа реакции. После 72 ч эксперимента в растворе практически не осталось двухвалентного железа, а содержание общего железа было меньше предельно допустимой концентрации железа в питьевой воде (0,3 мг/л).

На рис. 4 представлено СЭМ-изображение композитного волокна после 72 ч реакции каталитического окисления ионов Fe(II). Можно видеть мелкодисперсный осадок на поверхности волокна. Результаты микроанализа в отмеченной области показали присутствие элементов Mn, Fe и O. Эти данные косвенно указывают на то, что на поверхности композитных волокон происходит окисление Fe(II) ионов и последующее осаждение коллоидов. Таким образом, композитные волокна с осажденным слоем δ -MnO₂ выполняют не только функцию каталитического окисления Fe(II) до Fe(III), но и функцию фильтрующего слоя.

В результате выполнения экспериментальной работы были синтезированы композитные волокна путем *in situ* формирования слоя диоксида марганца на поверхности модифицированных полиакрилонитрильных волокон.

Формирование слоя MnO₂ на поверхности волокон подтверждено результатами электронно-микроскопического, инфракрасного и рентгенофазового исследований.

Электронно-микроскопические исследования показали, что диоксид марганца формируется на поверхности волокон в виде равномерного слоя, состоящего из плотно прилегающих друг к другу наноагрегатов (30–40 нм).

Рентгенофазовый анализ позволил диагностировать диоксид марганца на поверхности волокон как δ -MnO₂ (диоксид марганца со структурой бирнессита).

Апробирование композитных волокон в процессе каталитического окисления двухвалентного железа в растворе показало их эффективность. Из раствора с высоким значением начальной концентрации двухвалентного железа за первый час реакции было удалено более 98 % Fe(II).

Окисленное железо осаждается на поверхность волокон в виде мелкодисперсного осадка рыжего цвета, и композитные волокна, таким образом, выполняют не только функцию окисления Fe(II) до Fe(III), но и функцию фильтрующего слоя.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца. Москва, 1989. 208 с.
2. Post J.E. Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1999. **96**. P. 3446–3454.
3. Frias D., Nouisir S., Barrio I., Montes M., López T., Centeno M.A., Odriozola J.A. Synthesis and characterization of cryptomelane- and birnessite-type oxides: Precursor effect. *Mater. Charact.* 2007. **58**, No 8-9. P. 776–781.
4. Murray J.W. The surface chemistry of hydrous manganese dioxide. *J. Colloid Interface Sci.* 1974. **46**, Iss. 3. P. 357–371.
5. Golden D.C., Dixon J.B., Chen C.C. Ion exchange, thermal transformations, and oxidizing properties of birnessite. *Clay. Clay Miner.* 1986. **34**, Iss. 5. P. 511–520.
6. Dyer A., Pillinger M., Harjula R., Amin S. Sorption characteristics of radionuclides on synthetic birnessite-type layered manganese oxides. *J. Mater. Chem.* 2000. **10**, Iss. 8. P. 1867–1874.
7. Al-Attar L., Dyer A. Sorption behaviour of uranium on birnessite, a layered manganese oxide. *J. Mater. Chem.* 2002. **12**, Iss. 5. P. 1381–1386.
8. Remucal C.K., Ginder-Vogel M. A critical review of the reactivity of manganese oxides with organic contaminants. *Environ. Sci. Process. Impacts*. 2014. **16**, Iss. 6. P. 1247–1266.
9. Bondar Y., Kuzenko S., Han D.-H., Cho H.-K. Development of novel nanocomposite adsorbent based on potassium nickel hexacyanoferrate-loaded polypropylene fabric. *Nanoscale Res. Lett.* 2014. **9**: 180.
10. Грачек В.И., Лысенко Г.Н., Акулич З.И., Исакович О.И., Шункевич А.А. Исследование строения хелатных волокнистых ионитов методом ИК спектроскопии. *Журн. общей химии*. 2009. **79**, вып. 3. С. 360–365.
11. Boumaiza H., Coustel R., Medjahdi G., Ruby C., Bergaoui L. Conditions for the formation of pure birnessite during the oxidation of Mn(II) cations in aqueous alkaline medium. *J. Solid State Chem.* 2017. **248**. P. 18–25.
12. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Рудницкая Е.С., Сивцов А.В. К характеристике бернессита. *Изв. АН СССР. Сер. геол.* 1978. № 9. С. 67–75.
13. Potter R.M., Rossman G.R. The tetravalent manganese oxides: identification, hydration, and structural relationships by infrared spectroscopy. *Am. Mineral.* 1979. **64**, Iss. 11-12. P. 1199–1218.
14. Мамченко А.В., Мисочка И.В., Дешко И.И., Кий Н.Н., Герасименко Н.Г. Приоритетные направления в технологии очистки подземных вод от железа. *Химия и технология воды*. 2009. **31**, № 1. С. 57–77.
15. Тарасевич Ю.І., Кулішенко О.Ю., Остапенко Р.В., Кравченко Т.Б. Деманганція і знезалізнення артезіанської води в умовах промислових водозаборів м. Мукачеве (Закарпатська область). *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2014. № 10. С. 136–143. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2014.10.136>

Поступило в редакцию 26.04.2017

REFERENCES

1. Chuhrov, F. V., Gorshkov, A. I. & Drits, V. A. (1989). Hypergenic oxides of manganese. Moscow: Nauka (in Russian).
2. Post, J. E. (1999). Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, pp. 3446-3454.
3. Frias, D., Nouisir, S., Barrio, I., Montes, M., López, T., Centeno, M. A., & Odriozola, J. A. (2007). Synthesis and characterization of cryptomelane- and birnessite-type oxides: Precursor effect. *Mater. Charact.*, **58**, No 8-9, pp. 776-781.
4. Murray, J. W. (1974). The surface chemistry of hydrous manganese dioxide. *J. Colloid Interface Sci.*, **46**, Iss. 3, pp. 357-371.
5. Golden, D. C., Dixon, J. B., & Chen, C. C. (1986). Ion exchange, thermal transformations, and oxidizing properties of birnessite. *Clay. Clay Miner.*, **34**, Iss. 5, pp. 511-520.

6. Dyer, A., Pillinger, M., Harjula, R. & Amin, S. (2000). Sorption characteristics of radionuclides on synthetic birnessite-type layered manganese oxides. *J. Mater. Chem.*, 10, Iss. 8, pp. 1867-1874.
7. Al-Attar, L. & Dyer, A. (2002). Sorption behaviour of uranium on birnessite, a layered manganese oxide. *J. Mater. Chem.*, 12, Iss. 5, pp. 1381-1386.
8. Remucal, C. K. & Ginder-Vogel, M. (2014). A critical review of the reactivity of manganese oxides with organic contaminants. *Environ. Sci. Process. Impacts*, 16, Iss. 6, pp. 1247-1266.
9. Bondar, Y., Kuzenko, S., Han, D.-H. & Cho, H.-K. (2014). Development of novel nanocomposite adsorbent based on potassium nickel hexacyanoferrate-loaded polypropylene fabric. *Nanoscale Res. Lett.*, 9: 180.
10. Grachek, V. I., Lysenko, G. N., Akulich, Z. I., Isakovich, O. I. & Shunkevich, A. A. (2009). Study of the structure of chelate fibrous ionites by IR spectroscopy. *Zhurn. obschei. khimii*, 79, Iss. 3, pp. 360-365 (in Russian). doi: <https://doi.org/10.1134/S1070363209030037>
11. Boumaiza, H., Coustel, R., Medjahdi, G., Ruby, C. & Bergaoui, L. (2017). Conditions for the formation of pure birnessite during the oxidation of Mn(II) cations in aqueous alkaline medium. *J. Solid State Chem.*, 248, pp. 18-25.
12. Chuhrov, F.V., Gorshkov, A.I., Rudnitskaya, E.S. & Sivtsov, A.V. (1978). To characterization of birnessite. *Izv. AN SSSR. Ser. geol.*, No. 9, pp. 67-75 (in Russian).
13. Potter, R. M. & Rossman, G. R. (1979). The tetravalent manganese oxides: identification, hydration, and structural relationships by infrared spectroscopy. *Am. Mineral.*, 64, Iss. 11-12, pp. 1199-1218.
14. Mamchenko, A. V., Misochka, I. V., Deshko, I. I., Kiy, N. N. & Gerasimenko, N. G. (2009). Priority areas in the technology of purifying underground waters of iron. *Khimiia i tehnolohiia vody*, 31, No. 1, pp. 57-77 (in Russian).
15. Tarasevich, Yu. I., Kulishenko, O. Yu., Ostapenko, R. V. & Kravchenko, T. B. (2014). De-ironing and demanganation of artesian water at industrial water intakes in Mukacheve (Zakarpats'ka region). *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 10, pp. 136-143 (in Ukrainian). doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2014.10.136>

Received 26.04.2017

Ю.В. Бондар

ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України", Київ

E-mail: juliavad@yahoo.com

НОВІ КОМПОЗИТНІ ВОЛОКНА З ОСАДЖЕНИМ ШАРОМ БІРНЕСИТУ

Синтезовані нові композитні волокна шляхом *in situ* осадження шару діоксиду марганцю на поверхню модифікованих поліакрилонітрильних волокон. Дані електронно-мікроскопічного, інфрачервоного та рентгенофазового досліджень підтвердили утворення бірнесситу ($\delta\text{-MnO}_2$) на поверхні волокон у вигляді рівномірного щільного шару, що складається з наноагрегатів округлої форми. Апробація композитних волокон у процесі каталітичного окиснення двовалентного заліза в розчині показала їх високу ефективність.

Ключові слова: поліакрилонітрильні волокна, композитні волокна, діоксид марганцю, бірнессит, каталітичне окиснення.

Yu. V. Bondar

Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: juliavad@yahoo.com

NOVEL COMPOSITE FIBERS COATED WITH BIRNESSITE LAYER

New composite material is synthesized by the *in situ* formation of a manganese dioxide layer on the surface of modified polyacrylonitrile fibers. Scanning electron microscopy, infra-red and X-ray diffraction analyses confirmed the formation of birnessite ($\delta\text{-MnO}_2$) on fibers' surface, which forms a compact layer consisted of rounded nanoaggregates. The testing of composite fibers in the catalytic oxidation of divalent iron in a solution has shown their high efficiency.

Keywords: polyacrylonitrile fibers, composite fibers, manganese dioxide, birnessite, catalytic oxidation.