Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи

РЫСЕВ АНТОН ПЕТРОВИЧ

РАЗРАБОТКА МЕТОДА РЕГУЛИРОВАНИЯ АДСОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРИРОДНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ АНИОННЫХ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

05.17.01 Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель доктор технических наук, доцент Конькова Татьяна Владимировна

Москва – 2021

оглавление

 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. 1.1. Проблема очистки промышленных сточных вод 1.2 Строение монтмориллонита. 1.3 Адсорбционные свойства монтмориллонита. 	9 9 13 17 23 27
1.1. Проблема очистки промышленных сточных вод1.2 Строение монтмориллонита1.3 Адсорбционные свойства монтмориллонита	9 13 17 23 27
1.2 Строение монтмориллонита1.3 Адсорбционные свойства монтмориллонита	13 17 23 27
1.3 Адсорбционные свойства монтмориллонита	17 23 27
	23 27
1.4 Коллоидные свойства частиц монтмориллонита	27
1.5 Методы модифицирования монтмориллонита	
1.5.1 Кислотная активация монтмориллонита	27
1.5.2 Термическая активация монтмориллонита	30
1.5.3 Пилларирование монтмориллонита	33
1.5.4 Модифицирование монтмориллонита органическими	
соединениями	37
1.5.4.1 Катионообменная органофилизация	38
1.5.4.2 Синтез минерал-полимерных композитов	41
1.5.4.3 Монтмориллониты с "привитыми" функциональными	
группами	42
1.5.4.4 Перспективы применения органо-минеральных адсорбентов	
на основе монтмориллонита	43
1.6 Выводы из литературного обзора	44
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	46
2.1 Реактивы	46
2.2 Методы синтеза и исследования образцов адсорбентов	48
2.2.1 Исследование текстурных свойств образцов	48
2.2.2 Измерение электрокинетического потенциала поверхности	
частиц	48
2.2.3 Инфракрасная спектроскопия	48
2.2.4 Элементный анализ	48
2.2.5 Электронная спектроскопия	48

2.2.6 Рентгенофазовый анализ	49
2.2.7 Определение критической концентрации мицеллообразования	
ПАВ	49
2.2.8 Анализ растворов на содержание Cr (VI)	49
2.2.9 Анализ растворов на содержание Cu ²⁺	49
2.2.10 Сканирующая электронная микроскопия образцов	50
2.2.11 Оптическая микроскопия	50
2.2.12 Синтез органомодифицированного монтмориллонита	50
2.2.13 Синтез пилларированного монтмориллонита	51
2.2.14 Замещение межслоевых катионов монтмориллонита	51
2.2.15 Определение катионообменной ёмкости монтмориллонита	51
2.2.16 Потенциометрическое титрование	52
2.2.17 Адсорбционные эксперименты	52
2.2.18 Кинетические исследования	52
2.2.19 Измерение изотерм адсорбции паров воды эксикаторным	
методом	53
2.3 Математическая обработка результатов экспериментов	53
2.3.1 Адсорбционные модели	53
2.3.2 Кинетические модели	57
2.3.3 Расчёт термодинамических функций адсорбции	59
2.3.4 Статистическая обработка результатов экспериментов	60
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	62
3.1 Адсорбционные свойства органо-модифицированного	
монтмориллонита	62
3.1.1 Объекты исследования	62
3.1.2 Результаты исследования	63
3.1.3 Выводы исследования	79
3.2 Зависимость КОЕ монтмориллонита от его степени его	
деламинации каркаса в воде	80
3.2.1 Объекты исследования	80

3.2.2 Результаты исследования	80
3.2.3 Выводы исследования	93
3.3 Механизм инверсии ионообменных свойств монтмориллонита	93
3.4 Монтмориллонит, модифицированный раствором метасиликата	
натрия	95
3.4.1 Принцип метода	96
3.4.2 Объекты исследования	97
3.4.3 Результаты исследования	98
3.4.3.1 Характеристики материала	98
3.4.3.2 Адсорбционные свойства материала	105
3.4.3.3 Селективность адсорбции анионов на модифицированном	
монтмориллоните и механизм адсорбции	108
3.4.3.4 Зависимость величины адсорбции от содержания	
монтмориллонита в исходном минерале	118
3.4.3.5 Исследование возможности восстановления адсорбционной	
ёмкости адсорбента	119
3.4.3.6 Изменение адсорбционной способности адсорбента при	
хранении	122
3.4.4 Выводы исследования	122
4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА МОДИФИЦИРОВАНИЯ	
МОНТМОРИЛЛОНИТА РАСТВОРОМ МЕТАСИЛИКАТА	
НАТРИЯ	124
5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	132
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	135

введение

Актуальность работы обусловлена высоким промышленным спросом на многофункциональные и экологически безопасные адсорбенты для жидкофазных процессов. Среди перспективных материалов, отвечающих указанным требованиям, следует указать монтмориллонит (MMT) – слоистый алюмосиликат группы смектитов являющийся одним из самых распространённых в природе амфотерных ионообменников. Возможность регулирования пористости в широких пределах, а также наличие в структуре монтмориллонита различных по химической активности центров, которые могут служить центрами адсорбции как катионов, так и анионов, обуславливают неослабевающий интерес к исследованиям в области поиска новых способов его модифицирования.

Степень разработанности:

В периодической российской и зарубежной научной литературе представлен широкий спектр исследований возможности улучшения адсорбционной способности монтмориллонита за счёт модифицирования его поверхности, в частности, для увеличения ёмкости в отношении анионов. Однако, акцент в объяснении адсорбционной способности делается механизма изменения исключительно на свойствах вводимого в структуру минерала модификатора; свойствами и ёмкостью самого монтмориллонита пренебрегают, рассматривая его в качестве инертного носителя. Не разработано единого научного подхода к выбору модификатора и объяснению его влияния на адсорбционную способность монтмориллонита, в результате чего существующие методы модифицирования носят несистемный характер.

Цель работы:

Разработка метода регулирования адсорбционной способности монтмориллонита и получение адсорбентов для извлечения анионных примесей из водных растворов.

Основные задачи:

1. Исследование механизма инверсии адсорбционных свойств монтмориллонита, модифицированного катионными поверхностно-активными веществами.

2. Исследование зависимости между степенью деламинации слоистого каркаса монтмориллонита в воде и изменениями в двойном электрическом слое его частиц.

3. Исследование зависимости между знаком заряда адсорбируемых ионов и типом доступной для адсорбтива поверхности алюмосиликатных слоёв монтмориллонита.

4. Исследование механизма адсорбции анионных азокрасителей на монтмориллоните, модифицированном раствором метасиликата натрия.

5. Разработка технологии модифицирования монтмориллонита раствором метасиликата натрия.

Научная новизна:

1. Расширены представления о механизме инверсии адсорбционных свойств монтмориллонита, модифицированного катионными ПАВ, адсорбция анионов на котором включает две последовательные стадии: адсорбцию на силанольных/алюминольных группах поверхности рёбер и анионообменную адсорбцию на поверхности граней.

2. Установлена зависимость между знаком адсорбируемого монтмориллонитом иона и степенью деламинации его каркаса в водной среде. Знак адсорбируемого иона зависит от типа доступной для адсорбтива поверхности алюмосиликатных слоёв монтмориллонита в воде, что в целом определяет знак и величину ζ-потенциала поверхности частиц адсорбента.

3. Установлен хемосорбционный механизм адсорбции анионных красителей на монтмориллоните, модифицированном метасиликатом натрия.

Практическая значимость:

Разработана технология модифицирования монтмориллонита раствором метасиликата натрия позволяющая получить экологически безопасный, хорошо

фильтруемый материал, обладающий адсорбционной способностью в отношении анионов. Техническая новизна изобретения подтверждена патентом RU 2 714 077 C1 от 11.02.2020. Полученный материал также обладает каталитической активностью в реакции окислительной деструкции органических веществ в водной фазе по механизму Фентона-Раффа.

Методология и методы исследования:

Для определения состава, структуры, текстурных и поверхностных свойств адсорбентов использовались методы: рентгенфлуорисцентной спектрометрии, рентгенофазовой дифрактометрии, ИК-спектроскопии, волюмометрического анализа, сканирующей электронной и оптической микроскопии, методы электрофореза и динамического рассеяния света и др. Состав рабочих растворов исследовался методом электронной спектрометрии с применением стандартных аналитических методик. Механизм адсорбции анионов оценивался по критериям, рассчитанным на основании моделей, применяемых для описания процессов жидкофазной адсорбции.

Положения, выносимые на защиту:

1. Анализ зависимости между изменениями в структуре и характере поверхности монтмориллонита, модифицированного КПАВ и его адсорбционной способностью в отношении анионов.

2. Результаты исследования адсорбции меди на образцах монтмориллонита с различной склонностью к деламинации каркаса в водной среде.

3. Анализ зависимости между типом доступной для адсорбтива поверхности алюмосиликатных слоёв монтмориллонита в водной среде и видом адсорбируемого иона.

4. Анализ зависимости между изменениями в структуре и характере поверхности монтмориллонита, модифицированного метасиликатом натрия и его адсорбционной способностью в отношении анионов (хроматов, азокрасителей).

5. Технологическая схема модифицирования монтмориллонита раствором метасиликата натрия.

Степень достоверности и апробация результатов.

Результаты исследования обсуждались на:

- IV Всероссийской конференции по химической технологии, Москва, 2012;

 — Ш Международной научной конференции "Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья", 2012, Белгород;

– III Всероссийской молодёжной конференции с элементами научной школы "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества", 2012, Москва;

– XV–XVI Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ 2019–2020", Москва;

– XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2019", 2019, Москва;

 9-й Международной научно-практической конференции "Экологические проблемы промышленных городов:", 2019 Саратов;

– IV Всероссийском научном симпозиуме (с международным участием)
 «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», 2019 Иваново-Суздаль;

 – VIII Всероссийской конференции "Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды", 2020, Чебоксары;

– II Международном симпозиуме «Innovations in Life Sciences», 2020, Белгород.

V Всероссийской научной конференции (с международным участием)
 "Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов", 2021, Костромская обл.

Публикации по теме исследования. Опубликовано 17 работ, из них 1 статья в рецензируемом научном журнале; 4 публикации в изданиях, входящих в международные научные базы Scopus и Web of Science, 11 тезисов докладов на конференциях, 1 патент на изобретение.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Проблема очистки промышленных сточных вод

Вода является самым распространённым растворителем как для неорганических, так и для многих органических соединений. Ни одно предприятие химической промышленности не обходится без её использования, что обуславливает огромный объём промышленных сточных вод, содержащих широкий спектр веществ, запрещённых к попаданию в окружающую среду.

Самыми проблемными, с точки зрения вредности и сложности удаления, являются примеси, образующие истинные водные растворы (растворимые соли и органические соединения). К числу наиболее распространённых растворимых неорганических примесей промышленных сточных вод можно отнести:

- тяжёлые металлы в катионной форме: Fe³⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ и др.;

- тяжёлые металлы в анионной форме: Cr₂O₇²⁻, VO₃⁻, MoO₄²⁻ и др.

Они содержатся в сточных водах гальванических, горнообрабатывающих, металлургических предприятий. Большинство из них токсичны и при накоплении в организме могут вызывать ряд серьёзных заболеваний [1, 2].

Среди органических примесей следует выделить:

- синтетические катионные и анионные красители, используемые в текстильной, лакокрасочной, пищевой и других отраслях промышленности. Многие красители обладают мутагенным и тератогенным действием. Даже в малых концентрациях они препятствуют фотосинтезу в природных водоёмах, приводя к обеднению воды кислородом [3, 4];

- поверхностно-активные вещества, используемые в производстве бытовой химии, флотационных цехах и пр. Многие катионные ПАВ обладают сильным бактерицидным действием нарушая баланс микрофлоры водоёмов. Анионные ПАВ оказывают угнетающее действие на иммунную систему, приводят к аллергическим реакциям, а также вызывают эвтрофикацию водоёмов, то есть увеличение их биологической продуктивности благодаря насыщению воды фосфором и азотом [5, 6]. На сегодняшний день разработано большое количество методов очистки сточных вод от промышленных и бытовых загрязняющих примесей различной природы. Краткое сравнение их функциональных возможностей представлено в таблице 1 [7 – 20].

|--|

		Загрязнитель						
Метод водоочистки		Взвеси	Микроорганизмы	Орган. соед. ионогенные	Орган. соед. неионогенные	Неорганические соли		
КI	механическая	•						
аць	микрофильтрация	•	•					
ильтр	ультрафильтрация		•	•	•			
	нанофильтрация			•	•	•		
Ф	обратный осмос			•	(●)	•		
Элект	родиализ					•		
Ионне	ый обмен					•		
Коагу	ляция	•		(●)	(●)	(•)		
Реагентный метод				(●)	(●)	•		
Окисление			•	•	•			
Термический			•	•	•	•		
Адсор	бция			•	•	•		
(●) – y	словно применимый							

Несмотря на разнообразие методов водоочистки, каждый из них имеет недостатки, ограничивающие сферу их применения. Мембранные методы, к примеру, требуют весьма тщательной предварительной подготовки сточных вод, что значительно усложняет технологическую схему и увеличивает её стоимость. Кроме того, мембраны могут иметь эксплуатационные ограничения в зависимости от агрессивности среды и температуры. Метод электродиализа (как и метод дистилляции) является энергозатратным (≈150 МДж/м³ против ≈30 МДж/м³ у обратного осмоса). Ионообменный метод связан с высоким расходом реагентов, к

тому же с его помощью невозможно удалить неионогенные органические соединения.

Однако, самым главным недостатком перечисленных методов является то, что экономический эффект от их использования заметен только в случае очистки сточных вод содержащих достаточно высокие концентрации растворённых примесей ($C_o \ge 200$ мг/л). При этом многие промышленные стоки могут содержать подлежащие удалению примеси в концентрациях, не превышающих 50–100 мг/л. Это, с одной стороны, значительно выше норм ПДК, а с другой, такие концентрации делают применение перечисленных методов экономически нерентабельным [7, 21 – 23].

В области малых концентраций растворённых веществ рационально применение адсорбции, являющейся и наиболее простым и универсальным методом водоочистки. Оборудование для адсорбционных процессов имеет несложную конструкцию и требует минимальных капитальных затрат при производстве и монтаже. Поступающие на адсорбцию сточные воды не нуждаются практически ни в какой предварительной обработке, что значительно упрощает технологическую схему водоочистки.

Главной статьёй расхода в адсорбционных процессах являются затраты на приобретение и обновление адсорбента. Блок очистки промышленных сточных вод является дополнительным по отношению к основной технологической схеме химического производства и не является самоокупаемым. Поэтому затраты на его функционирование должны быть по возможности минимальными (при сохранении требуемой эффективности процесса). Следовательно, залогом успешного применения адсорбции как метода очистки промышленных сточных вод является разработка эффективного и недорогого адсорбента.

Современный рынок промышленных адсорбентов представлен четырьмя основными позициями: активированными углями, силикагелями, цеолитами и активным оксидом алюминия. Их краткий обобщённый сравнительный анализ представлен в таблице 2 [24 - 26].

Характер Адсорбент адсорбционного взаимодействия		Целевой адсорбтив	Цена за кг*			
Активированный уголь ОУ-А	Дисперсионное Ситовый эффект	Неполярная органика	200 руб.			
Силикагель КСКГ	Дисперсионное Электростатическое	Адсорбтивы, способные к образованию водородных связей; алкены; арены	100 руб.			
Дисперсионное <i>Цеолит природный</i> Электростатическое Ситовый эффект		Полярная и неполярная органика с размером молекул меньше размера входного окна; катионные адсорбтивы	65 руб.			
Активный оксид алюминия	Активный оксид Дисперсионное алюминия Электростатическое		97 руб.			
* Цены от поставщика <u>https://him-kazan.ru</u> на апрель 2020 г.						

Таблица 2 – Характеристики промышленных адсорбентов

Как следует из представленных данных, ни один из рассмотренных адсорбентов не является универсальным, т.е. обладающим способностью одновременно удалять из раствора катионные, анионные и неионогенные примеси. Их цена также является сдерживающим фактором применения адсорбционного метода.

Для целей промышленной водоочистки адсорбент должен обладать следующими свойствами:

– многофункциональность (т.е. способность поглощать разные группы веществ);

- эффективность (высокое значение адсорбционной ёмкости);

 низкая стоимость (дешёвое, распространённое сырьё; простая схема получения и переработки);

- экологическая безопасность;

- хорошие эксплуатационные характеристики.

Условно, близко соответствующим указанным требованиям, можно считать слоистый алюмосиликат группы смектитов – монтмориллонит. Этот весьма распространённый природный минерал обладает уникальной адсорбционной способностью в отношении многочисленных групп адсорбтивов благодаря большой удельной поверхности и наличию в его структуре нескольких видов

адсорбционных центров. Он экологически безвреден, имеет низкую стоимость и может быть модифицирован под заранее заданные цели.

Тем не менее, широкого промышленного применения монтмориллонит до сих не получил, что связано, главным образом, с отсутствием общих принципов регулирования его адсорбционной способности. Существующие методы модифицирования монтмориллонита имеют эмпирический характер. Отсутствует единый подход не только к выбору типа модификатора, который осуществляется лишь по аналогии с предыдущими исследованиями, но и к объяснению механизма его воздействия на структуру минерала, приводящего к изменению его адсорбционных свойств.

Таким образом, прояснение механизмов, лежащих в основе способности монтмориллонита к "переключению" своих адсорбционных свойств между режимами поглощения катионов и анионов, позволит сформулировать общие правила для научно-обоснованного выбора технологии модифицирования его структуры с целью увеличения адсорбционной ёмкости в отношении заданного адсорбтива.

1.2 Строение монтмориллонита

Монтмориллонит – это природный алюмосиликат с расширяющейся структурной ячейкой, образующийся в результате выветривания экструзионных магматических пород таких как туфы, вулканический пепел и т.д. Он является важнейшим минералом многих осадочных пород: глин, глинистых сланцев, мергелей, различных эвапоритов. Большое количество монтмориллонита содержится в почвах [27, 28].

Условная химическая формула элементарной ячейки минерала:

$$(M_{y}^{+} \times nH_{2}O)(Al_{2-y}^{3}Mg_{y}^{2+})Si_{4}^{4+}O_{10}(OH)_{2}$$

где M_{ν}^{+} - межслоевой катион.

Монтмориллонит относится к классу филлосиликатов (таблица 3), идеальная структура которых содержит два типа структурообразующих сеток: Т-сетку и О-сетку [29 – 31].

		Цеолиты						
	Тектосиликаты	Кварц						
		Полевой шпат						
			Группа каолинита	Каолинит, диккит, галлуазит				
			Группа					
			серпентина	лизардит, анти	орит, хризотил			
Силикаты			Группа талька	Тальк, пирофиллит				
	Филлосиликаты	Слоистые	Вермикулиты	Верми	кулит			
			Хлориты	Хлорит				
			Слюды	Пиоктарлирицеские	Мусковит, иллит,			
				диоктаздрические	фенгит			
Ŭ				Триоктаэрические	Биотит			
					Монтмориллонит,			
				Диоктаэдрические	нонтронит,			
			Смектиты		бейделлит			
				Триоктаррицеские	Сапонит,			
				триоктаэрические	гекторит			
		Ленточные	Сепиолит, палыгорскит					
		Силикаты иной структуры						

Таблица 3 – Классификация природных силикатов

Структурным элементом T-сеток является анионная группа SiO₄⁴⁻, в которой каждый катион кремния Si⁴⁺ окружён четырьмя анионами O²⁻, образуя пространственный воображаемый тетраэдр. Связь Si–O занимает промежуточное положение между ионным и ковалентным типом. Углы между связями Si–O в тетраэдре составляют 109,5°. Все тетраэдры объединяются друг с другом посредством обобществления трёх атомов кислорода (базальные атомы кислорода, O₆), образуя двумерную ячеистую структуру T-сетки. Третий (апикальный, O_a) атом кислорода каждого тетраэдра направлен в противоположную базальной поверхности сторону и служит для связи T- и O-сеток минерала (рисунок 1).



Рисунок 1 – Структура Т-сетки монтмориллонита

Структурным элементом О-сеток является октаэдр, состоящий из катиона трёхвалентного металла ковалентно связанного с шестью атомами кислорода (или

группами – OH). Связь октаэдров друг с другом осуществляется вдоль общих рёбер, в результате чего образуется сетка гексагональной или псевдогексагональной симметрии (рисунок 2). В качестве структурообразующих октаэдрических катионов, как правило, выступают $A1^{3+}$ и Fe³⁺, однако встречаются и другие катионы, такие как Cr^{3+} , V^{3+} , и т.д.



Рисунок 2 – Структура О-сетки монтмориллонита

Элементарный слой монтмориллонита представлен комбинацией двух Тсеток, расположенных по краям и одной О-сетки, расположенной между ними.

В элементарной структурной ячейке монтмориллонита шести октаэдрическим позициям соответствует восемь тетраэдров, соединённых с октаэдрами посредством обобществления апикальных атомов кислорода, на которые замещены 2/3 октаэдрических гидроксильных групп. Базальные атомы кислорода являются очень слабыми основаниями Льюиса и не способны к взаимодействию с молекулами воды. Поверхность Т-сеток с идеальной структурой неполярна и не способна к образованию водородных связей, т.е. является гидрофобной. Заряд всего алюмосиликатного слоя равен нулю вследствие того, что трёхвалентными катионами заняты только четыре из шести октаэдрических позиций – это так наз. диоктаэдрическая структура (рисунок 3).



Рисунок 3 – Диоктаэдрическая структура О-сетки

Однако, структурные катионы монтмориллонита могут подвергаться гетеровалентному изоморфному замещению на катионы меньшей (в редких случаях большей) валентности, в результате чего электронейтральность алюмосиликатного слоя нарушается, и он приобретает частичный отрицательный (в случае замещении на катион с меньшей валентностью) заряд. Для монтмориллонита характерны изоморфные замещения катионов Al³⁺ и Fe³⁺ O-сеток на Mg²⁺, в результате чего TOT-слой приобретает отрицательный заряд 0,5 – 1,2 (в расчёте на элементарную структурную ячейку).

Восстанавливают электронейтральность структуры минерала катионы щелочных и щелочноземельных элементов, расположенные в межслоевом пространстве монтмориллонита. Из-за того, что источник отрицательного заряда О-сетке во внутренней алюмосиликатного расположен слоя, связь компенсирующих заряд катионов (называемых также обменными) с поверхностью минерала является слабой и они могут замещаться на другие катионы, катионообменную способность Ёмкость обуславливая монтмориллонита. катионного обмена монтмориллонита, по разным оценкам, составляет величину порядка 30 – 120 смоль (Кат⁺)/кг.

Таким образом, структурный пакет монтмориллонита (примерная толщина 0,94 нм) [28] состоит минимум из двух алюмосиликатных ТОТ-слоёв, удерживаемых вместе дисперсионными силами, между которыми располагаются гидратированные обменные катионы щелочных или щелочноземельных избыточных компенсирующих отрицательный элементов, заряд алюмосиликатного каркаса (рисунок 4). Межслоевое расстояние монтмориллонита является переменной величиной и способно изменяться в широких пределах (0,5 – 13 нм), что обуславливает его набухаемость в полярных средах, а также даёт возможность вводить в межслоевое пространство минерала большие органические молекулы, способные изменять его поверхностные и адсорбционные свойства.



Рисунок 4 – Структура монтмориллонита

Следует также заметить, что реальная структура монтмориллонита отклоняется от идеальной гексагональной симметрии вследствие большего латерального размера Т-сетки по сравнению с О-сеткой. Это приводит к искажению базальной поверхности тетраэдрического слоя, увеличению его толщины и напряжения химических связей Si–O в тетраэдрах, а также связанной с этим химической активности базальных атомов кислорода.

1.3 Адсорбционные свойства монтмориллонита

Монтмориллонит обладает способностью адсорбировать различные классы химических соединений, благодаря наличию в его структуре нескольких типов адсорбционных центров.

<u>Адсорбция катионных примесей</u> осуществляется посредством замещения обменных катионов минерала на эквивалентное количество катионов адсорбтива по ионообменному механизму (рисунок 5).



Рисунок 5 – Замещение межслоевых катионов монтмориллонита

Монтмориллонит является эффективным природным адсорбентом для тяжёлых металлов [32-35]. Степень поглощения, главным образом, определяется величиной катионообменной ёмкости минерала, которая, в свою очередь, является функцией числа изоморфных замещений в структурной сетке минерала, определяющего отрицательный заряд его внутренней поверхности. Процесс адсорбции осложняется наложением дополнительных взаимодействий (помимо электростатического) между поверхностью катионами металла И монтмориллонита, а также влиянием внешних условий, таких как рН-среды, ионная сила раствора, природа присутствующих в растворе анионов, от которых зависит форма существования катиона. К примеру, известно, что не склонный к реакциям комплексобразования катион кадмия Cd²⁺ обратимо адсорбируется на внутренней поверхности монтмориллонита в широком диапазоне концентраций, в то время как величина адсорбции катиона меди Cu²⁺ зависит от pH среды и концентрации анионов Cl⁻ (из-за возможности образования CuCl⁺) [36, 37]. В отличие от Cd²⁺для десорбции Cu²⁺ характерен гистерезис, что говорит о способности меди к необратимому химическому взаимодействию с поверхностью монтмориллонита.

Из-за указанных причин, вопрос о селективности адсорбции тяжёлых металлов монтмориллонитом не является окончательно решённым, поскольку необходим учёт необратимых взаимодействий переходных металлов с активными центрами поверхности, количество которых у природного минерала не является постоянной величиной. На основании изучения многочисленных литературных источников был составлен лишь относительный ряд селективности для двухвалентных катионов, который, однако, не является строгой закономерностью и может нарушаться для минералов конкретных месторождений, а также в зависимости от внешних условий [38]:

$$Ca^{2+}>Pb^{2+}>Cu^{2+}>Mg^{2+}>Cd^{2+}>Zn^{2+}$$

Положение в ряду кальция объясняется общим принципом, согласно которому селективность адсорбции, в общем случае, зависит от доступности межслоевого пространства для катионов (будучи максимальной для малых однозарядных катионов натрия Na⁺).

Адсорбция монтмориллонитом органических катионов имеет свои особенности. Помимо электростатического притяжения, связь органических c алюмосиликатной поверхностью обусловлена катионов BO многом дисперсионным взаимодействием, чья сила увеличивается вместе с молекулярной массой и длиной алкильной цепи адсорбтива, поэтому, большие органические поликатионы адсорбируются на монтмориллоните практически необратимо. Десорбция поликатионов затруднена вследствие так называемого "эффекта осьминога", заключающегося в том, что статистически маловероятно, чтобы все сегменты данной полимерной цепи могли одновременно отсоединиться от поверхности и оставаться в таком состоянии достаточно долго, чтобы полимер смог удалиться от поверхности на значительное расстояние [31, 39].

Органические катионы небольшого размера адсорбируются в межслоевом пространстве монтмориллонита, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Необходимо учитывать, что молекулы органического адсорбтива могут адсорбироваться в сверхэквивалентном количестве за счёт дисперсионного взаимодействия с такими же молекулами адсорбата, удерживаемыми поверхностью кулоновскими силами. В результате, в межслоевом пространстве монтмориллонита может образовываться несколько слоёв адсорбата.

Существует также принципиальная возможность ко-адсорбции нескольких органических соединений, связанных водородными связями в растворе, одно из которых несёт положительный заряд и является своеобразным "носителем" второй незаряженной молекулы, которая притягивается к поверхности монтмориллонита вместе с катионом (рисунок 6). По такому механизму на монтмориллоните и других слоистых силикатах адсорбируются тимин и урацил в присутствии аденина [40].





Таким образом, адсорбция катионных примесей из раствора на поверхности монтмориллонита является сложным и многостадийным процессом, в котором могут быть задействованы различные механизмы и адсорбционные силы.

<u>Адсорбция анионных примесей</u> потенциально возможна благодаря наличию на боковой поверхности алюмосиликатных слоёв терминальных (концевых) силанольных и алюминольных групп (Si-OH; Al-OH), которые в зависимости от pH среды могут нести либо положительный, либо отрицательный заряд (рисунок 7), и в принципе, обладают повышенной химической активностью.



Рисунок 7 – Заряд поверхности рёбер алюмосиликатных слоёв в зависимости от pH среды

Следовательно, в кислой среде или после предварительного протонирования монтмориллонита, анионы могут адсорбироваться на нем, благодаря электростатическому притяжению с противоположно заряженной поверхностью рёбер алюмосиликатных слоёв. Величина такой адсорбции уменьшается с увеличением pH-среды и при определённом его значении (точка нулевого заряда решётки) становится равна нулю. Для монтмориллонита точка нулевого заряда решётки лежит в диапазоне pH = 6 - 8, т.е. в нейтральной области [41 - 45].

Силанольные/алюминольные группы в щелочной среде являются дополнительными центрами адсорбции катионов, увеличивая адсорбционную емкость минерала в отношении катионов.

Структурные ОН-группы боковой поверхности алюмосиликатных слоёв могут замещаться и на другие группы. Этот процесс, проходящий по механизму обмена лигандами, вносит дополнительный вклад в адсорбцию монтмориллонитом анионов и характерен для фосфат-анионов [46]. Адсорбция по механизму обмена лигандами мало зависит от рН и может проходить в нейтральной и даже в щелочной среде, т.е. когда поверхность рёбер не заряжена или несёт отрицательный заряд.

В редких случаях центрами адсорбции анионов могут являться мультивалентные межслоевые катионы монтмориллонита, с которыми анионы могут образовывать нерастворимые соединения. Однако, до сих пор не существует единого мнения о том, рассматривать ли этот процесс как адсорбцию анионов или как химическое осаждение [47].

Адсорбция органических анионов, для некоторых низкозарядных монтмориллонитов возможна и на базальной поверхности алюмосиликатных слоёв благодаря дисперсионной составляющей сил Ван-дер-Ваальса. Величина их адсорбции увеличивается при понижении рН среды, а также при увеличении ионной силы раствора [39].

<u>Адсорбция неионогенных примесей</u> главным образом обусловлена дисперсионными силами Ван-дер-Ваальса, которые увеличиваются пропорционально молекулярной массе адсорбтива и площади алюмосиликатной

поверхности, доступной для адсорбции. Молекулы незаряженного адсорбтива могут проникать в межслоевое пространство монтмориллонита при условии, что энергии, высвобождаемой в результате адсорбции, будет достаточно для преодоления силы притяжения между алюмосиликатными слоями минерала [48]. Однако, чистое дисперсионное взаимодействие проявляется только при адсорбции на монтмориллоните алифатических углеводородов. Если в структуре молекулы адсорбтива присутствуют функциональные группы способные к образованию водородных связей (спирты, фенолы, кетоны, карбоновые кислоты и др.), то адсорбция происходит по смешанному механизму. Базальные атомы кислорода Тсетки алюмосиликатного слоя вследствие его частичной пространственной деформации могут выступать в качестве акцепторов протона для формирования водородных связей с молекулами, содержащими -ОН и -NH группы [49, 50].

С другой стороны, центрами адсорбции молекул незаряженных адсорбтивов могут выступать обменные межслоевые катионы монтмориллонита, с которыми адсорбат образует координационные соединения [51]. Возможны три различных механизма этого процесса:

1. молекула адсорбата может заместить молекулу воды, вступив в непосредственное координационное взаимодействие с катионом (рисунок 8);



Рисунок 8 – Механизм образования межслоевого координационного соединения полярного органического адсорбтива с межслоевым катионом монтмориллонита

2. молекула адсорбата может вступить в координационное взаимодействие с катионом через "водный мостик", т.е. заняв место во внешней сфере гидратного комплекса катиона (рисунок 9).



Рисунок 9 – Механизм адсорбции полярного органического адсорбтива посредством образования "водяных мостиков"

3. молекула адсорбата может принять протон от молекулы воды из координационной сферы катиона (или от самого катиона, если в обменной позиции находились H⁺ и NH₄⁺) с последующим электростатическим взаимодействием.

Реализуемый механизм адсорбции будет зависеть от природы обменного катиона, степени его гидратации, а также природы адсорбтива. Непосредственная координация с обменным катионом наиболее характерна для спиртов, аминов, амидов, нитрилов и мочевины.

Можно сделать вывод, что монтмориллонит, благодаря наличию в его структуре разнообразных функциональных центров, обладает потенциальной возможностью к адсорбции широкого спектра веществ с различным химическим строением и свойствами. Однако, из-за особенностей коллоидных свойств его частиц, адсорбционная способность монтмориллонита сильно смещена в сторону поглощения из водных растворов катионных примесей, в то время как способность к адсорбции анионных примесей у необработанного минерала практически отсутствует. Это является главным затруднением на ПУТИ создания полифункционального адсорбента на основе монтмориллонита.

1.4 Коллоидные свойства частиц монтмориллонита

Частицы монтмориллонита образованы нерегулярными совокупностями алюмосиликатных слоёв. В зависимости от типа межслоевого катиона в структуре частиц минерала могут существовать более или менее упорядоченные агломераты с параллельным расположением слоёв и одинаковым расстоянием между ними – т.наз. домены. Эти домены, в свою очередь, разделены зонами с хаотичным расположением слоёв, расстояние между которыми варьирует в достаточно широких пределах (толщиной от одного до 4-5 слоёв молекул воды и более). Совокупность чередующихся доменов и хаотичных слоёв образуют турбостратную структуру с порами различного размера (рисунок 10). Пористая структура монтмориллонита достаточно сложна и включает несколько типов пор: линзовидные – между параллельно ориентированными слоями; более крупные по размерам внутриструктурные поры; поры между агрегатами частиц и др. Часто, пористую структуру монтмориллонита сравнивают с клочками бумаги, порванной на мелкие ленты [52, 53].



Рисунок 10 – Структура частиц монтмориллонита

Монтмориллонит формирует гидраты с одним, двумя, тремя или четырьмя псевдо-слоями молекул воды между алюмосиликатными слоями. Степень гидратации зависит от давления насыщенного пара, а в растворе – от ионной силы, заряда алюмосиликатного слоя и природы обменного катиона. Число молекул воды, находящихся в координационной сфере обменного межслоевого катиона, может сильно разниться для различных катионов и внешних условий (таблица 4).

Таблица 4 – Число молекул H₂O скоординированных с межслоевым катионом монтмориллонита (после сушки 110°C, остаточное давление 0,1Па)

Катион	Li ⁺	Na ⁺	\mathbf{K}^+	Rb^+	Cs^+	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba^{2+}
Молекул воды/катион	1,54	1,36	1,0	1,18	1,02	4,2	4,4	3,2	1,8

Межслоевое расстояние для монослоя из молекул воды составляет 1,18-1,24 нм, для двойного слоя – 1,45-1,55 нм, для тройного – 1,7-1,8 нм, и для псевдочетырёхслойной структуры – 1,9-2 нм [54, 55]. Главной характерной особенностью частиц монтмориллонита в водной среде является их склонность к набуханию и последующей деламинации (расслаиванию) на отдельные алюмосиликатные слои или их агрегаты, состоящие из нескольких слоёв (рисунок 11). Степень деламинации зависит от природы обменного катиона, а также от ионной силы раствора. Монтмориллонит расслаивается на [56, 57]: - индивидуальные алюмосиликатные слои, когда в обменных позициях находятся катионы Na⁺ и Li⁺;

- агрегаты из двух слоёв, когда в обменной позиции находится катион К+;

- агрегаты из трёх слоёв, когда в обменной позиции находится катион Cs⁺;

- агрегаты из семи слоёв, когда в обменной позиции находится катион Ca²⁺;

- агрегаты переменного состава, в случае наличия в обменных позициях многозарядных катионов.



Рисунок 11 – Расслаивание частиц монтмориллонита в воде

Распад структурных пакетов монтмориллонита приводит к тому, что в водной среде более 90% поверхности частиц минерала приходится на базальную поверхность его алюмосиликатных слоёв, несущую перманентный отрицательный заряд, не зависящий от рН. Электрокинетический потенциал частиц в водной дисперсии монтмориллонита остаётся отрицательной величиной даже в сильнокислой среде (рисунок 12) [58, 59].



Рисунок 12 – Зависимость электрокинетического потенциала частиц монтмориллонита от pH среды

В результате, величина адсорбции анионов на монтмориллоните в водной среде практически равна нулю, вследствие их электростатического отталкивания от отрицательно заряженной поверхности граней алюмосиликатных слоёв. Силанольные и алюминольные группы, способные нести положительный заряд и выступать в качестве центров адсорбции анионов, располагаются на поверхности рёбер алюмосиликатных слоёв, которая не превышает 5 % от общей поверхности и в водной среде вклад этих групп в адсорбцию ничтожно мал.

Неспособность к количественной адсорбции анионов является серьёзным практическим недостатком монтмориллонита как адсорбента, для преодоления которого разрабатываются методики модифицирования его поверхности, имеющие целью увеличение адсорбционной ёмкости минерала в отношении анионов.

Другим значительным недостатком монтмориллонита, связанным с деламинацией его структуры, можно считать трудности, возникающие при разделении водных дисперсий минерала. Мельчайшие частицы адсорбента могут находиться во взвешенном состоянии продолжительное время (от нескольких часов до нескольких дней), что приводит к необходимости включения в технологическую схему водоочистки дополнительного узла фильтрования. По этой же причине невозможно использование монтмориллонита в проточных адсорберах непрерывного действия, поскольку слой адсорбента создаёт слишком высокое гидравлическое сопротивление.

Таким образом, природный монтмориллонит, несмотря на разнообразие потенциальных центров адсорбции, содержащихся в структуре его алюмосиликатного каркаса, не может быть использован в исходном виде в качестве многоцелевого адсорбента для одновременного поглощения катионных и анионных адсорбтивов.

1.5 Методы модифицирования монтмориллонита

Благодаря своим структурным особенностям, свойства монтмориллонита, такие как текстурные характеристики, каталитическая активность и пр., могут быть изменены путём химического, физико-химического или физического модифицирования минерала. На сегодняшний день разработано большое число методов модифицирования монтмориллонита, приводящих к изменению его адсорбционных свойств. Больше всего внимание исследователей уделяется следующим четырём группам методов: кислотной активации, термообработке, пилларированию и синтезу органоминеральных адсорбентов. Рассмотрим каждый из них более подробно.

1.5.1 Кислотная активация монтмориллонита

На сегодняшний день, этот метод является единственным применяемым в промышленном масштабе методом модифицирования монтмориллонита. С его помощью получают "отбеливающие земли", используемые, в частности, в пищевой промышленности для адсорбционной очистки масел от примесей [60, 61].

Суть метода заключается в длительной (3-12 ч и более) обработке монтмориллонита концентрированными растворами кислот, часто при повышенной температуре. Как правило, применяются неорганические кислоты (серная или соляная), ввиду их невысокой стоимости, а также из-за более агрессивного в отношении структуры минерала поведения органических кислот [62, 63].

Механизм кислотной активации включает в себя две стадии. На первой, быстрой стадии, происходит замещение межслоевых катионов монтмориллонита

на протоны H⁺. Скорость процесса зависит лишь от способности данной формы монтмориллонита к деламинации (т.е. по факту – от вида обменного катиона). Вторая стадия процесса более длительная и может продолжаться от нескольких часов до четырёх суток и более. В этот период происходит проникновение протонов H⁺ в гексагональные отверстия T-сеток и их атака на структурные катионы О-сеток минерала. Самыми уязвимыми для протонной атаки являются магниевые октаэдры, т.е. структурные позиции с изоморфно замещёнными катионами, обуславливающими перманентный отрицательный заряд алюмосиликатного слоя. Октаэдры Al³⁺ и Fe³⁺ несколько устойчивее к действию кислот. Однако и они подвергаются структурной деградации и выщелачиванию, если процесс продолжается достаточно долго [64 - 66].

Исследование ИК-спектров образцов монтмориллонита (Рисунок 13) в процессе кислотной активации подтверждает постепенное разрушение октаэдрической структуры минерала [67].



Рисунок 13 – Изменения ИК-спектра монтмориллонита в процессе обработки 2М раствором H₂SO₄

На спектрограммах наблюдается уменьшение интенсивности полос при 3620 см⁻¹ (валентные колебания групп Al-OH и Mg-OH); 915, 878 и 842 см⁻¹ (деформационные колебания Al₂OH, AlFeOH и AlMgOH групп, соответственно); и при 518 см⁻¹ (деформационные колебания связей Si–O–Al) с увеличением продолжительности процесса.

В результате кислотной обработки минерала происходит постепенное разрушение его кристаллической структуры и замещение её аморфной фазой

силикагеля, что подтверждается данными рентгено-фазового анализа. Вместе с тем, у кислотно-активированного монтмориллонита вследствие частичного растворения его оксидной структуры значительно изменяется пористость [67, 68]. Происходит увеличение удельной поверхности, количества мезопор и отчасти микропор. Новые мезопоры являются зазорами между частицами аморфного силикагеля и не разрушенными алюмосиликатными слоями минерала.

С точки зрения свойств изменения химических поверхности монтмориллонита кислотная активация приводит, В первую очередь, К протонированию силанольных и алюминольных групп на поверхности рёбер алюмосиликатных слоёв, которые превращаются в кислотные центры Брёнстеда, проявляющие каталитическую активность во многих реакциях органического синтеза (димеризация олеиновых кислот, реакции конверсии алкенов, изомеризация альфа-пинена и т.д.) [69, 70].

Таким образом, кислотная активация монтмориллонита приводит К увеличению его адсорбционной (за счёт увеличения пористости) и каталитической (за счёт протонирования поверхностных групп) способности. Тем не менее, несмотря на простоту технологического оформления процесса и доступность используемых реагентов, кислотная активация монтмориллонита имеет ряд неустранимых недостатков, таких как: большой объём кислых сточных вод, загрязнённых выщелачиваемыми катионами, а также связанные с этим высокие процессе модифицирования. потери минерала В Более того, кислотнообработанный монтмориллонит крайне плохо фильтруется, что усложняет его отделение от жидкой фазы. Фактически, товарным продуктом процесса кислотной обработки является не модифицированный монтмориллонит, а аморфный силикагель с хаотичными вкраплениями алюмосиликатных слоёв. Метод не экономичен, а его результат плохо воспроизводим и сильно зависит от вида используемого сырья. Все перечисленные недостатки указывают на необходимость поиска альтернативных способов модифицирования монтмориллонита.

При нагревании в структуре, химическом составе и активности поверхностных функциональных групп монтмориллонита могут происходить существенные изменения, что, в свою очередь, находит отражение в изменении адсорбционных и каталитических свойств минерала.

Изучение тепловых эффектов, сопровождающих процесс нагревания монтмориллонита, показывает, что изменения в структуре минерала проходят четыре последовательные стадии [27, 63, 71, 72]. На кривых дифференциальнотермического анализа им соответствуют три эндотермических и один экзотермический эффект (рисунок 14).



Рисунок 14 – Пример кривой дифференциально-термического анализа монтмориллонита

Низкотемпературный пик (до 200°С) связан с удалением гигроскопической адсорбированной влаги (межпакетной или межплоскостной), которому соответствует максимальная потеря массы. Характер и размер пика будут определяться природой межслоевого катиона и степенью его гидратации. Чем многослойней гидратная оболочка катиона, тем сильнее пик смещён в высокотемпературную область. Ha форму расположения И ЭТОГО пика существенное влияние оказывает также исходная влажность образца минерала. С

её увеличением он смещается в область более низких температур, а при достижении предельной величины гигроскопичности влияние влажности становится сильнее, нежели влияние межслоевых катионов (к примеру, исчезает расщепление пика, характерное для кальциевой формы монтмориллонита, и на ДТА-кривых появляется один большой низкотемпературный эндотермический экстремум).

Второй эндотермический пик (≈650°С) соответствует удалению структурной гидроксильной воды. Его температура также не постоянна и зависит от химического состава монтмориллонита (таблица 5).

Таблица 5 – Зависимость температуры второго эндотермического эффекта при нагревании монтмориллонита от типа структурного катиона.

	Т°С второго		Т°С второго
Катион	эндотермического эффекта на ДТА кривой	Катион	эндотермического эффекта на ДТА кривой
Mg^{2+}	700–750°	Fe ³⁺	550–600°
Cr^{3+}	500–550°	Zn^{2+}	700° (слабый)
Ni ²⁺	отсутствует	Cu^{2+}	отсутствует

До 600°С, как правило, структура минерала сохраняется. В частности, для большинства монтмориллонитов после такого нагревания вода может снова поглощаться, и свойства минерала могут быть восстановлены.

Третий эндотермический пик (800–900°С) является относительно слабым и связан он, по-видимому, с потерей остатка гидроксильной воды, а также с началом разрушения структуры монтмориллонита. Этот пик чаще обнаруживается на ДТАкривых монтмориллонита с повышенным содержанием магния, в то время как у натриевой формы он может вовсе отсутствовать.

Экзотермический пик на дериватограмме (900–1000°С) вызван образованием новой фазы, которая представлена, как правило, шпинелью, кварцем, кристобалитом и муллитом.

Термическая дегидратация монтмориллонита сопровождается уменьшением его межплоскостного расстояния, а также частичным уменьшением величины его катионо-обменной ёмкости. Вода, удаляемая из структуры монтмориллонита при нагревании, освобождает поровое пространство, увеличивая тем самым текстурные характеристики минерала и его адсорбционную способность [73, 74]. Однако, зависимость адсорбционных свойств монтмориллонита (по метиленовому голубому и бензолу) от температуры нагревания имеет экстремальный характер, проходя через максимум при ≈300–400°С и идя на спад при дальнейшем нагревании образца (вследствие постепенного разрушения его слоистой структуры).

Термообработка монтмориллонита также сказывается на кислотном характере его поверхности [75, 76]. Межслоевая вода, находящаяся в координационном окружении обменных катионов, является значительно более сильной кислотой Брёнстеда, нежели свободная вода (вода в объёме раствора). Кислотная межслоевых молекул воды возрастает с увеличением сила поляризующей силы катиона (с увеличением его заряда и уменьшением его размера). Частичное термическое удаление межслоевой воды увеличивает протондонорную способность её оставшихся молекул. При полной дегидратации монтмориллонита, межслоевые катионы, лишённые гидратной оболочки, являются кислотами Льюиса. Нагревание также сказывается на стабильности силанольных и алюминольных групп на поверхности рёбер алюмосиликатных слоёв. Постепенное увеличение температуры сопровождается переходом силанольных групп в силоксановые с их последующей необратимой деструкцией при температуре > 600°C [77, 78].

Ещё одним важным структурным изменением, влияющим на адсорбционную способность монтмориллонита, является эффект Гофмана-Клемена, заключающийся в уменьшении отрицательного заряда алюмосиликатных слоёв в результате нагревания минерала [79, 80]. Этот эффект характерен для монтмориллонитов, имеющих в обменных позициях малые по размеру катионы Li⁺, Mg²⁺, Cu²⁺ или H⁺. Механизм уменьшения слоевого заряда связан с термически инициированной миграцией катионов малого размера из обменных позиций в межслоевом пространстве в гексагональные полости T-сеток и далее к октаэдрам, где они фиксируются и теряют способность замещаться на другие катионы. Факт появления смешанных AlMgLi–OH валентных колебаний подтверждается

данными ИК-спектроскопии. Из-за эффекта Гофмана-Клемена, происходит уменьшение плотности отрицательного заряда алюмосиликатного слоя, уменьшение катионообменной ёмкости минерала, а также изменение его межплоскостного расстояния, что в свою очередь приводит к уменьшению величины адсорбции неполярных адсорбентов (к примеру, этиленгликоля).

Термообработка не является самостоятельным промышленным способом изменения адсорбционных свойств монтмориллонита, однако ее применение широко распространено, как необходимая технологическая стадия в других методах его модифицирования (например, пилларирования). Это обуславливает важность изучения сопровождающих термообработку минерала процессов и эффектов.

1.5.3 Пилларирование монтмориллонита

Под пилларированием подразумевается введение в межслоевое пространство монтмориллонита специальных веществ – "пилларирующих агентов", которые способны увеличивать межплоскостное расстояние d₀₀₁ минерала и поддерживать его алюмосиликатные слои от сближения друг с другом [81 – 83].

Структура монтмориллонита и его способность к набуханию позволяют вводить в пространство между алюмосиликатными слоями молекул различные вещества. Однако, по классификации, используемой ИЮПАК для того, чтобы можно было говорить именно о пилларировании, необходимо соблюдение ряда условий [84]:

– межслоевое расстояние d₀₀₁, в результате пилларирования, должно увеличиваться по меньшей мере на 0,7 нм;

 пилларированные системы должны сохранять устойчивость структуры при нагревании в диапазоне устойчивости самого монтмориллонита (т.е. примерно до 600°С);

пилларирование должно сопровождаться увеличением пористости материала,
 иначе говоря, введенные (интеркалированные) в межслоевое пространство
 пилларирующие агенты не должны заполнять его объём.

Пилларирование является процессом, в результате которого слоистые алюмосиликаты (и в частности, монтмориллонит) трансформируются в термически стабильные микро- и/или мезопористые материалы с жёсткой слоистой структурой. Следовательно, главным эффектом пилларирования монтмориллонита является изменение его текстурных характеристик. Помимо межплоскостного расстояния, значительно увеличивается удельная поверхность модифицированного минерала, увеличивается объём микро- и мезопор.

B предельном случае, величина удельной поверхности полностью деламинированного на отдельные алюмосиликатные слои монтмориллонита может достигать значения 800–900 м²/г. Однако в реальности, эта цифра, из-за образования многослойных агрегатов, составленных из отдельных слоёв, в 10–15 раз меньше. Величина удельной поверхности, доступной для измерения и адсорбции, у пилларированных монтмориллонитов может достигать значения 600 м²/г. Многократное увеличение значения удельной поверхности монтмориллонита приводит к росту свободной поверхностной энергии и интенсификации связанных с ней поверхностных явлений, в частности адсорбции. Пилларированные монтмориллониты обладают повышенной адсорбционной способностью отношении многих классов органических соединений (жирные кислоты, фосфолипиды, ксантины и т.д.). Адсорбция неполярных органических соединений обусловлена неспецифическим дисперсионным взаимодействием, в то время как адсорбция органических катионов включает также электростатическое притяжение к внутренней отрицательно заряженной поверхности алюмосиликатных слоёв, доступ к которой у пилларированного материала упрощён вследствие увеличения межплоскостного расстояния [85 – 88].

Сам процесс пилларирования заключается в замещении обменных катионов монтмориллонита пилларирующими агентами, которые могут быть либо конечной формой будущих подпорок для алюмосиликатных слоёв (в случае органических пилларов), либо их прекурсорами, которые при последующей термической обработке материала превратятся в такие подпорки. Недостатком органопилларированных слоистых минералов является их термическая нестабильность,

вследствие чего они не привлекли к себе особого внимания. В большинстве же случаев в качестве пилларирующего агента используются гидролизованные формы катионов таких металлов, как Al, Fe, Ti, Cu, Co, La и т.д. При замещении ими межслоевых катионов монтмориллонита и последующей термической обработки модифицированного образца, гидроксокомплексы металлов теряют воду и превращаются в оксидные столбцы, которые раздвигают алюмосиликатные слои минерала и препятствуют их повторному сближению (рисунок 15).



Рисунок 15 – Схема пилларирования монтмориллонита

Лучше других теоретически проработан метод пилларирования с использованием в качестве прекурсора оксидных пилларов гидролизованных форм алюминия [89, 90]. В процессе постепенного повышения pH раствора, содержащего происходит последовательное образование катионы алюминия, ряда гидроксокомплексов металла различного состава от небольших мономерных [Al(H₂O)₆]³⁺ до больших полимерных форм. Наибольший интерес вызывает [Al^{IV}Al^{VI}₁₂O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ псевдосферической гидроксокомплекс состава: структуры, называемый катионом Кеггина (рисунок 16).



Рисунок 16 – Структура катиона Кеггина

Использование в качестве основы для пилларов катионов Кеггина приводило к наилучшим конечным результатам (максимальному увеличению межплоскостного расстояния, улучшению текстурных характеристик). Следовательно, адсорбционная способность пилларированного монтмориллонита находится в непосредственной зависимости от условий его модифицирования.

Очень часто с целью улучшения адсорбционных и каталитических свойств модифицируемого минерала в качестве пилларирующих агентов используются смеси из нескольких гидролизующихся катионов с различным молярным соотношением (например, Al-Co, Al-Zr, Al-Fe и т.д.) [91, 92]. Одной из самых необычных комбинаций является сочетание Al-Si пилларов, получаемых при совместном гидролизе растворимых солей алюминия и тетраэтоксисилана. Образующиеся в межслоевом пространстве (дополнительно к алюминиевым) кремне-кислородные пиллары имеют общую с Т-сеткой монтмориллонита химическую природу, что обуславливает повышенную стабильность получаемых структур [93, 94].

B отношении характера связи металл-кислородных пилларов с алюмосиликатной поверхностью монтмориллонита существует несколько гипотез. Предполагается, что алюмокислородные пиллары связаны через общий атом кислорода с катионами октаэдрической сетки минерала, приводя к образованию жёсткого слоистого каркаса, в результате чего монтмориллонит теряет способность набуханию. Другая гипотеза (по данным ЯМР-спектров) основана на К предположении, что Al-пиллары связываются не с О-сеткой, а с Т-сеткой алюмосиликатного слоя за счёт инверсии кремнекислородных тетраэдров, в результате которой апикальный атом кислорода становится ориентирован в межслоевое пространство [95, 96].

Сам процесс пилларирования заключается в смешении суспензии монтмориллонита с пилларирующим раствором в определённом соотношении (процесс интеркалирования) с последующей термической обработкой материала. Различают три режима интеркалирования:
1. режим *ex-situ*, когда раствор, содержащий пилларирующие прекурсоры постепенно добавляется к суспензии монтмориллонита;

2. режим *in-situ*, когда к суспензии монтмориллонита постепенно добавляются вещества, необходимые для образования пилларирующих прекурсоров (т.е. модифицирующий раствор постепенно формируется в жидкой фазе суспензии минерала);

3. пилларирование в концентрированной среде, когда жидкой фазой суспензии монтмориллонита является сам модифицирующий раствор.

Часто процесс интеркалирования в межслоевое пространство монтмориллонита пилларирующих прекурсоров совмещают с обработкой материала ультразвуком, что позволяет значительно сократить время этой стадии [97].

Таким образом, пилларирование является сравнительно несложным, с технологической точки зрения, процессом, позволяющим получить материал с развитой пористостью на основе недорогого природного сырья. К его недостаткам стоит отнести большой объём сточных вод, высокие потери пилларирующего раствора, а также не до конца решённый вопрос стабильности структуры материала в жидких средах и при хранении. Указанные особенности обуславливают отсутствие широкого промышленного интереса к получению пилларированных слоистых алюмосиликатов и приводят к тому, что пилларирование как метод до сих пор не вышло за рамки лабораторных исследований.

1.5.4 Модифицирование монтмориллонита органическими соединениями

Классификация этих методов представляет довольно трудную задачу ввиду огромного количества потенциальных органических модификаторов. Однако, изучение публикаций прямо или косвенно касающихся вопроса синтеза органоглин, позволяет выделить три наиболее обширные по количеству упоминаний и степени теоретической проработки группы методов:

37

1. методы, основанные на замещении обменных неорганических катионов минерала большими органическими катионами;

2. введение в межслоевое пространство монтмориллонита полимерных катионов, содержащих какие-либо функциональные группы;

3. методы "привития", основанные на образовании ковалентной связи между "прививаемой" молекулой органического соединения и функциональными группами на поверхности монтмориллонита.

Модифицирование монтмориллонита любым из указанных методов приводит к изменениям в структуре исходного минерала, а также в химической активности его поверхности, что непосредственно сказывается и на его адсорбционных свойствах.

1.5.4.1 Катионообменная органофилизация

Первая группа методов основана на катионообменной реакции монтмориллонита с модификатором, который диссоциирует в водном растворе с образованием большого органического катиона и неорганического аниона. Как правило, в качестве такого модифицирующего агента используются соли четвертичных аммониевых оснований (СЧАО).

В обменной результате гидротермальной реакции, межслоевые неорганические катионы минерала переходят в раствор, а катионы СЧАО занимают их место на внутренней поверхности алюмосиликатного слоя [98, 99]. После сушки монтмориллонита замещёнными катионами, образуется с структура С чередующимися органо-минеральными слоями (рисунок 17).



Рисунок 17 – Схема получения монтмориллонита с замещёнными органическими катионами

38

Структура органического слоя будет зависеть от заряда алюмосиликатного слоя, а также от длины алкильной цепи органического катиона [100, 101]. Короткоцепочечные ионы (≈ 5-8 атомов С) упаковываются в межслоевом пространстве минерала в виде монослоя, приводя к увеличению межслоевого расстояния примерно до 1,4 нм. Катионы с более длинной алкильной цепью упакованы в виде двойного слоя параллельного алюмосиликатным слоям минерала. Двойной слой молекул модификатора увеличивает межслоевое расстояние 1,8 монтмориллонита примерно до HM. Монослой может трансформироваться в двойной слой, когда площадь плоско лежащих алкиламмониевых ионов превосходит плоскость алюмосиликатного слоя. Если длина алкильной цепи органического катиона очень велика (>15 атомов С), то возможно образование тройного слоя молекул модификатора и увеличение межслоевого расстояния до 2,2 нм. Парафиновый тип упаковки формируется четвертичными аммониевыми основаниями с двумя и более длинноцепочечными алкильными радикалами в своей структуре. Если все С-С связи находятся в состоянии трансконформации, диалкиламмониевый ион приобретает V-образную форму. Почти параллельная ориентация цепей (гош-конформация) приводит к более плотной упаковке катионов СЧАО в виде одно- или двухслойной плёнки (рисунок 18).



Рисунок 18 – Типы упаковки катионов СЧАО в межслоевом пространстве монтмориллонита

Монослой алкиламмониевых катионов удерживается алюмосиликатной поверхностью преимущественно за счёт кулоновских сил. Однако, чем больше

слоёв органического модификатора находится в межслоевом пространстве монтмориллонита, тем большее значение приобретает дисперсионное взаимодействие адсорбат–адсорбат. Второй слой лишь частично удерживается на поверхности за счёт электростатического взаимодействия. Для третьего и четвёртого слоя дисперсионные силы Ван-дер-Ваальса доминируют над силами Кулона.

Замещение неорганических катионов монтмориллонита органическими приводит к изменению его адсорбционных свойств. Он теряет способность к катионообмену, однако приобретает способность адсорбировать анионы, почти отсутствующую у исходного минерала. Так, монтмориллонит, модифицированный бромидом цетилтриметиаммония [102], приобретал способность адсорбировать случае модифицирования бромидом анионные красители, a В дидодецилдиметиламмония [103], хлоридом цетилпиридиния [104] или бромидом гексадецилтриметиламмония [105] адсорбировал молибдат-, хромат-И вольфрамат-анионы.

Предполагается, что адсорбция анионов происходит по механизму ионного обмена между раствором адсорбтива и молекулами СЧАО, закреплёнными на внутренней поверхности минерала [106]. Этот вывод подтверждается наличием в растворе после завершения адсорбции анионов СЧАО в количестве эквивалентном величине адсорбции целевого аниона. В качестве дополнительного механизма образования рассматривается возможность В межслоевом пространстве монтмориллонита дополнительных центров положительного заряда (за счёт второго и третьего слоя модификатора) [107]. Зависимость величины адсорбции от рН среды связывается с формой существования анионов в растворе, однако причины селективного поглощения разных форм аниона не указываются [104, 105]. Таким образом, монтмориллонит рассматривается лишь как инертный носитель свойств органического модификатора.

Однако, критическое ухудшение текстурных характеристик модифицированного минерала (в частности уменьшение на несколько порядков удельной поверхности адсорбента), высокая скорость процесса адсорбции анионов

40

(в случае анионных красителей, время наступления адсорбционного равновесия составляло 5 часов, более 80% анионов адсорбировалось в первые 10-15 минут), появление адсорбционной способности только при перезарядке поверхности частиц монтмориллонита, свидетельствуют о том, что адсорбция анионов происходит на наружной поверхности частиц минерала, а не в его межслоевом пространстве. В случае предполагаемого в [106, 107] механизма адсорбции процесс обмена в межслоевом пространстве, блокированном несколькими слоями молекул модификатора, должен был протекать значительно медленнее вследствие сильного внутридиффузионного сопротивления.

Таким образом, вопрос о механизме инверсии адсорбционных свойств монтмориллонита при замещении его неорганических обменных катионов на большие органические нельзя считать окончательно решённым.

1.5.4.2 Синтез минерал-полимерных композитов

Это отдельно стоящая группа методов, целью которых является закрепление растворимого в воде полимера, содержащего функциональные группы, способные выступать в качестве центров адсорбции ионов различного знака на поверхности алюмосиликатного слоя. Иначе говоря, адсорбционная способность глинополимерных композитов определяется видом и количеством способных к ионному обмену ионогенных структуре адсорбируемого групп В поликатиона. Монтмориллонит же считается всего лишь матрицей, адсорбционными свойствами которой пренебрегают. У ионитов с неорганическим каркасом есть ряд значимых преимуществ по сравнению с синтетическими ионообменными смолами, таких как: ненабухаемость, повышенная термическая радиационная устойчивость, И механическая прочность, высокая скорость достижения адсорбционного равновесия.

Тип синтезируемого ионита будет полностью определяться типом адсорбированного на поверхности монтмориллонита полимера. К примеру, закреплением на поверхности минерала биополимера хитозана удаётся получить анионообменник средней ёмкости [108, 109]. Путём же полимеризации акриловой

41

кислоты на поверхности бентонитовой глины был получен катионит с неплохими адсорбционными характеристиками в отношении ионов меди Cu²⁺ [110]. Путём модификации поверхности бентонита, в присутствии ортофосфорной кислоты, эпоксидными соединениями (к примеру, глицидилметакрилатом) удалось увеличить катионообменную ёмкость исходного минерала в 2 – 3 раза [111].

Преимуществом модифицирования монтмориллонита растворами полимеров является повышенная прочность образующегося органо-минерального комплекса (за счёт энтропийного "эффекта осьминога"), а также возможность синтезировать селективный к заданному иону ионит.

Однако, как было указано выше, в данной группе методов пренебрегают адсорбционными свойствами неорганической матрицы, а потому остаётся невыясненным вопрос о её вкладе в адсорбционную ёмкость получаемого ионита.

1.5.4.3 Монтмориллониты с "привитыми" функциональными группами

На поверхности рёбер алюмосиликатных слоёв монтмориллонита находятся силанольные и алюминольные группы, которые могут образовывать ковалентные химические связи с эфирами ортокремниевой кислоты с образованием стабильных силоксановых групп Si–O–Si [77, 112].

$[surface]Si-OH + X-Si[R_1R_2R_3] \rightarrow [surface]Si-O-Si[R_1R_2R_3] + XH$

В зависимости от вида радикалов R к поверхности монтмориллонита могут быть привиты различные функциональные группы, что находит своё применение в катализе [77, 113]. С точки зрения изменения адсорбционных свойств, образование ковалентных связей между терминальными силанольными группами и (3аминопропил)триэтоксисиланом приводило к привитию к поверхности аминогрупп, выступавших центрами адсорбции тяжёлых металлов как в катионной, так и в анионной формах [114 - 116].

Самостоятельного значения в области синтеза адсорбентов данный метод не приобрёл из-за своих экономических (цена модификатора) и технологических

(необходимость использования апротонных растворителей) недостатков. Однако, в рамках посвящённых ему исследований была выявлена повышенная химическая активность поверхностных ≡Si–OH, ≡Al–OH групп, а также обнаружено увеличение их количества при мягкой кислотной обработке минерала.

1.5.4.4 Перспективы применения органо-минеральных адсорбентов на основе монтмориллонита

Несмотря на многообразие потенциальных органических модификаторов, применение органо-минеральных производных монтмориллонита в жидкофазной адсорбции кажется малоперспективным. Единственная на сегодняшний день, экономически рентабельная сфера применения модифицированных природных адсорбентов – это водоочистка, где слоистые алюмосиликаты могут составить значимую конкуренцию промышленным адсорбентам и синтетическим ионитам. Однако главные преимущества монтмориллонита – его распространённость и низкая цена нивелируются высокой стоимостью органических модификаторов.

Другим недостатком является низкая стабильность получаемых органоминеральных композитов. Модифицирующий агент (даже в случае поликатионов) довольно быстро вымывается в раствор, приводя к уменьшению адсорбционной ёмкости и вторичному загрязнению сточных вод, что в свою очередь снижает и третье достоинство монтмориллонита – его экологичность. Экологические проблемы возникают и на стадии синтеза органо-монтмориллонитов, поскольку, как правило, технология их получения сопряжена с образованием большого количества отработанных модифицирующих растворов.

Кроме того, органо-минеральные производные монтмориллонита разрушаются при повышении температуры и в среде сильных окислителей, а их адсорбционные свойства плохо воспроизводимы.

Тем не менее, изучение зависимости между изменениями происходящими в структуре минерала в результате его модифицирования и изменением его адсорбционных свойств, может предоставить ценную информацию для

43

установления общих принципов регулирования адсорбционной способности слоистых алюмосиликатов.

1.6 Выводы из литературного обзора

Анализ литературных источников позволяет сделать следующие выводы:

1. Монтмориллонит является перспективным многоцелевым адсорбентом для процессов очистки и доочистки промышленных сточных вод от токсичных примесей. В его структуре содержатся несколько типов адсорбционных центров, обуславливающих его потенциальную способность поглощать как катионные, так и анионные адсорбтивы.

2. Из-за особенностей коллоидных свойств частиц монтмориллонита в водной среде (деламинация на отдельные алюмосиликатные слои или их агрегаты), его адсорбционная ёмкость в отношении анионов является пренебрежимо малой величиной, что значительно ограничивает сферу его возможного применения.

3. На сегодняшний день существует большое количество эмпирических методов модифицирования монтмориллонита, направленных на увеличение его адсорбционной ёмкости как в отношении катионов, так и в отношении анионов. Большинство из них основано на введении в структуру минерала химических соединений, которые фиксируются на поверхности алюмосиликатных слоёв и содержат функциональные группы, способные выступать в качестве адсорбционных центров для адсорбтивов различной природы. Таким образом, монтмориллонит рассматривается лишь как носитель свойств модификатора, а его адсорбционными свойствами пренебрегают.

4. Обобщение литературных данных позволяет выявить закономерность, согласно которой, развитие адсорбционной способности монтмориллонита в отношении анионов в случае его модифицирования СЧАО происходит вместе с критическим ухудшением текстурных характеристик минерала вследствие блокирования его межслоевого пространства молекулами модификатора. В совокупности с высокой скоростью процесса адсорбции, зависимостью величины адсорбции от величины рН, а также зависимостью между развитием

44

адсорбционной способности в отношении анионов и изменением знака электрокинетического потенциала частиц модифицированного монтмориллонита можно предположить, что гипотеза об анионообменном механизме адсорбции не верна.

5. Исследование связи между изменениями в пористой структуре монтмориллонита и его адсорбционными свойствами, а также установление механизма адсорбции катионов и анионов на различных типах поверхности минерала позволят сформулировать единое правило для направленного регулирования его адсорбционной способности и научно-обоснованной разработки новых методов модифицирования структуры и свойств слоистых алюмосиликатов.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Реактивы

1. Бентонитовая глина Таганского месторождения, Восточный карьер, 14 горизонт с содержанием монтмориллонита 95 масс. %; КОЕ = 41,8 смоль (Кат+)/кг.

2. Бентонитовая глина месторождения "Поляна" (Белгородская область) с содержанием монтмориллонита 56 масс. %.

В научно-исследовательской работе были использованы следующие реактивы (таблица 6):

Таблица 6 – Химические соединения, использовавшиеся в научноисследовательской работе

Неорган	ическ	ие вещества	
Название/квалификация		Формула	ГОСТ
Азотная кислота, хч		HNO ₃	ГОСТ 4461-77
Алюминия нитрат, девятиводный	й, чда	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	ГОСТ 3757-75
Аммиак водный, хч		NH ₃ ·H ₂ O	ГОСТ 3760-79
Бихромат калия, хч		$K_2Cr_2O_7$	ГОСТ 4220-75
Вода дистиллированная		H ₂ O	ГОСТ 6709-72
Калия нитрат, хч		KNO ₃	ГОСТ 4217-77
Меди сульфат пятиводный, А-1		$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	ГОСТ 19347-2014
Натрия метасиликат, девятиводни	ый	Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	ГОСТ Р 50418-92
Натрия гидроксид, чда		NaOH	ГОСТ 4328-77
Натрия хлорид, чда		NaCl	ГОСТ 4233-77
Пероксид водорода, 3 масс. % р-р	р	H_2O_2	ГОСТ 177-88
Серебра нитрат, хч		AgNO ₃	ГОСТ 1277-75
Серная кислота, хч		H_2SO_4	ГОСТ 4204-77
Соляная кислота, хч		HCl	ГОСТ 3118-77
Цитрат аммония, чда		$C_{6}H_{17}N_{3}O_{7}$	ГОСТ 9264-79
Органич	неские	е соединения	
Анион	нные к	расители	
Название, свойства		Формула	ΓΟCΤ
Азорубин Mr = 502; q = - 2; λ _{мах} = 517 нм		OH NNN O'Na*	ГОСТ Р 55579-2013

			Продол	жение таблицы б		
Black PN Mr = 853; q = – 4; λ _{мах} = 596 нм		HO HO OSSOO HO HO HO HO HO HO HO HO HO HO HO HO H	CH ₃	-		
Chocolate brown Mr = 652; q = -2 ; $\lambda_{\text{мах}}$ = 461 нм	NaO35-	OH CHJOH		ГОСТ 5552-74		
Synosol blue Mr = 840; q = – 3; λ _{мах} = 601нм		NH2 SO3Na		ГОСТ 20447-75		
Поверхностно-активные вещества						
Название, тип ПАВ		Формула				
Тетрабутиламмония бромид, кат Mr = 332,4	ионное,	H ₃ C CH ₃ H ₃ C CH ₃				
Дидецилдиметиламмония хлори, катионное, Mr = 362,1	д,	\sum	N ⁺	~~~~		
<i>L</i>	Індикатор	ы				
Название, квалификация		Формула	l	ΓΟCΤ		
1,5 – дифенилкарбазид, чда]	ГОСТ 5859-78		
Купризон, чда		0 0 ∥ ∥ H−C−C−N		ГОСТ 8864-71		
Вспомого	ательные	веществ	<u>a</u>			
Название, квалификация	Фор	мула	ΓΟCΤ			
Ацетон, чда	C ₂ H	H_6O	ГОС	CT 2603-79		
Этиловый спирт, 1с	C ₂ H	5OH	ГОС	Г 5962-2013		
Лимонная кислота, моногидрат, чда	но	ОНОН	ГОС	Т 908-2004		
Этилендиамин, хч	H ₂ N	√ ^{NH} ₂	ТУ 2636-10	50-44493179-2013		
	HO			ТУ 6-09-2477-78		

2.2 Методы синтеза и исследования образцов адсорбентов

2.2.1 Исследование текстурных свойств образцов

Текстурные характеристики образцов были вычислены на основе изотерм адсорбции азота, полученных при 77 К на аппарате Nova1200e (Quantachrome, USA). Удельная поверхность $S_{БЭТ}$ образцов рассчитывалась по методу БЭТ; объём микропор V_{MH} – по уравнению Дубинина-Радушкевича; суммарный объем мезо- и микропор V_s определялся при значении относительного давления, равном 0,995. Погрешность измерения не превышает 3%.

2.2.2 Измерение электрокинетического потенциала поверхности частиц

Измерения проводилось при помощи метода электрофореза на приборе ZetasizerNano (MALVERN Instruments, Великобритания) в водной суспензии с концентрацией твёрдой фазы 0,5 г/л. Погрешность измерения не превышает 2%.

2.2.3 Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасные спектры образцов, сформованных с КВг, в диапазоне 4000 – 400 см⁻¹ были получены на приборе Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc., USA). Разрешающая способность – 4 см⁻¹, скорость зеркала – 0,6329 см/сек, количество сканирований – 32.

2.2.4 Элементный анализ

Элементный анализ образцов проводился на приборе Oxford Instruments INCA Energy analyzer методом рентгеновской флуоресценции в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

2.2.5 Электронная спектроскопия

Спектры поглощения веществ в растворе, в диапазоне от 190 нм до 1000 нм, были получены на приборе СФ-2000, количество измерений за одно сканирование – 3. Абсолютная погрешность измерения спектральных коэффициентов направленного пропускания – 1%.

2.2.6 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на приборе D8-Advance diffractometer (Bruker), при напряжении на трубке 40 кВ и силе тока 30 мА, с использованием Си Ка излучения ($\lambda = 1,5418$ Å) между 5° и 30° (20) при шаге 0,0074°. Межслоевое расстояние было вычислено с помощью уравнения Брегга.

2.2.7 Определение критической концентрации мицеллообразования ПАВ

Критическая концентрация мицеллобразования ПАВ была измерена методом прямой кондуктометрии по излому на графике зависимости $\chi = f(lnC)$ при помощи кондуктометра "Эксперт 002" в диапазоне значений удельной электропроводности от 0,001 мкСм/см до 1000 мСм/см. Приведенная к верхнему значению поддиапазона погрешность измерения удельной электропроводности – 2%.

2.2.8 Анализ растворов на содержание Cr (VI)

Концентрацию оксоанионов $Cr_2O_7^{2-}$ определяли спектрофотометрически по поглощению окрашенного комплекса хрома с индикатором 1,5 – дифенилкарбазидом при 540 нм, в кислой среде. Раствор индикатора готовился растворением навески 1,5 г дифенилкарбазида в смеси вода – ацетон с соотношением 1:1 (по объёму) [117].

2.2.9 Анализ растворов на содержание Cu²⁺

Концентрацию катионов меди определяли спектрофотометрически по поглощению окрашенного комплекса Cu²⁺ с купризоном. Исследуемый раствор, после добавления водно-спиртового раствора купризона, оставляли на 30 минут для завершения реакции комплексообразования, после чего измеряли его

оптическую плотность по воде при 590 нм. pH раствора поддерживалось на уровне 8-9 при помощи раствора цитрата аммония [118].

2.2.10 Сканирующая электронная микроскопия образцов

Морфологию образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе JSM-6510 LV (JEOL, Япония) в Центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

2.2.11 Оптическая микроскопия

Снимки образцов адсорбентов были сделаны на микроскопе Levenhuk Rainbow 2L. Исходная фракция имела размер частиц в диапазоне 100-500 мкм. Снимки частиц в воде были сделаны спустя 30 минут после интенсивного перемешивания твёрдой и жидкой фазы. Концентрация твёрдой фазы в суспензии – 4 г/л.

2.2.12 Синтез органомодифицированного монтмориллонита

Для модифицирования монтмориллонита были приготовлены два раствора с одинаковым содержанием поверхностно-активного вещества, равным удвоенному значению катионообменной ёмкости минерала, для образования двойного слоя молекул модификатора в межслоевом пространстве монтмориллонита, но с различной концентрацией – в два раза ниже и в два раза выше критической концентрации мицеллообразования, соответственно. Суспензия монтмориллонита в растворе поверхностно-активного вещества интенсивно перемешивалась в течение 4 ч при 60°C, а затем была оставлена ещё на сутки для завершения обменной реакции. Твёрдую фазу отделяли от раствора центрифугированием и многократно промывали дистиллированной водой до отрицательной хлорсеребряной пробы. Модифицированный монтмориллонит сушили в течение 12 ч при 70°С.

2.2.13 Синтез пилларированного монтмориллонита

Модифицированный монтмориллонит был получен методом пилларирования в концентрированной среде. Пилларирующий раствор был приготовлен на основе 0,2М раствора нитрата алюминия. В качестве гидролизующего агента использовался 0,2М раствор NaOH. Мольное соотношение (OH⁻):(Al³⁺) в пилларирующем растворе было доведено до 1:2,2. Температура гидролиза составляла 60°C, время гидролиза – 4 часа. Пилларирующий раствор В течение 7 суток, завершения выдерживался для формирования полигидроксокомплексов алюминия. Процесс интеркалирования длился 4 часа при 60°С. Соотношение v(Meⁿ⁺):т(глина) составляло 10 ммоль:1 гр. Температура прокаливания составляла 400°С. Оптимальные параметры процесса были определены в ходе предварительных исследований [119, 120].

2.2.14 Замещение межслоевых катионов монтмориллонита

С целью получения монтмориллонита с одним видом межслоевых катионов (либо Na⁺, либо Ca²⁺) проводилась катионообменная реакция, путем перемешивания в течение 4 часов при 60°С навески исходного минерала в насыщенном растворе NaCl или CaCl₂, соответственно. Массовое отношение составляло T: $\mathcal{K} = 1:100$. Суспензию выдерживали в течение 5 суток, периодически взмучивая осадок, после чего твёрдую фазу отделили центрифугированием, дважды промыли дистиллированной водой и высушили при 70°С в течение 24 часов.

2.2.15 Определение катионообменной ёмкости монтмориллонита

Катионообменная ёмкость монтмориллонита была определена при помощи обменной реакции с этилендиаминовыми комплексами меди $[Cu(En)_2]^{2+}$ при pH = 8 ($\lambda_{max} = 548$ нм), в среде буферного раствора состава трис-(оксиметил)-аминометан – HCl (0,9:1). [121]. Измерение проводилось для каждого исследуемого образца не менее 3 раз. Относительная ошибка измерений не превышала 8%.

Суспензии исходного и модифицированного монтмориллонита в воде с концентрацией твёрдой фазы 4 г/л и размером частиц < 500 мкм, титровали 0,02М раствором NaOH под контролем pH при интенсивном перемешивании суспензии. Потенциометрическое титрование проводили с помощью pH-метрамилливольтметра марки pH-410 с комбинированным электродом ЭСЛК-01.7 с погрешностью измерения 0,05 ед. pH. Измерение проводилось для каждого исследуемого образца не менее 3 раз. Относительная ошибка измерений не превышала 7 %.

2.2.17 Адсорбционные эксперименты

Величина адсорбции измерялась в статических условиях. К 25 мл раствора адсорбтива известной концентрации добавлялся 0,1 г адсорбента, поле чего суспензию помещали на лабораторный встряхиватель до наступления адсорбционного равновесия. Величина адсорбции вычислялась по формуле (1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

 q_e – величина равновесной адсорбции, моль/г;

 C_0 – начальная концентрация адсорбтива в растворе, моль/л;

 C_e – равновесная концентрация адсорбтива в растворе, моль/л;

V-объём раствора, л;

т – масса адсорбента, г.

Измерение величины адсорбции проводилось не менее 3 раз для каждого исследуемого образца. Относительная ошибка измерений не превышала 9 %.

2.2.18 Кинетические исследования

Исследование скорости адсорбционных процессов проводилось в статических условиях. К 25 мл исходного раствора адсорбтива известной концентрации добавлялся адсорбент в количестве 0,1 г. Растворы помещались на лабораторный встряхиватель; их концентрации определялись подходящей

методикой через заданные промежутки времени до наступления адсорбционного равновесия. Измерение величины адсорбции проводилось не менее 3 раз для каждого исследуемого образца. Относительная ошибка измерений не превышала 10 %.

2.2.19 Измерение изотерм адсорбции паров воды эксикаторным методом

Образцы, изначально высушенные до постоянной массы, помещали и выдерживали в искусственно созданных паровоздушных средах, имеющих различные значения относительной влажности воздуха при 20-25°C, до наступления адсорбционного равновесия, которое фиксировалось по прекращению изменения массы образца [122].

2.3 Математическая обработка результатов экспериментов 2.3.1 Адсорбционные модели

Результаты адсорбционных экспериментов были аппроксимированы следующими адсорбционными моделями [123 – 142]:

1. <u>Модель Ленгмюра</u>, предполагающая образование мономолекулярного слоя адсорбата и наличие на поверхности адсорбента адсорбционных центров равной энергии. Линейная форма уравнения Ленгмюра (2):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \quad (2)$$

*q*_e – величина равновесной адсорбции;

*C*_e – равновесная концентрация адсорбтива в растворе;

 K_L – константа адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра;

*q*_{*m*} – ёмкость монослоя адсорбата.

В рамках модели Ленгмюра существует возможность расчёта безразмерного параметра *R*_L, называемого *фактором разделения*, который характеризует степень термодинамического сродства адсорбента с адсорбатом (3):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_o} \quad (3)$$

Чем ближе к нулю значение R_L , тем более необратимый характер имеет адсорбция. Значение $R_L > 1$ говорит о низком термодинамическом сродстве адсорбата к поверхности адсорбента.

2. <u>Модель Фрейндлиха</u>, предполагающая, энергетическую гетерогенность поверхности адсорбента, а также экспоненциальное распределение поверхностных центров адсорбции по величине их свободной поверхностной энергии. Линейная форма уравнения Фрейндлиха (4):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

*q*_e – величина равновесной адсорбции;

C_e – равновесная концентрация адсорбтива в растворе;

*К*_{*F*} – константа равновесия в модели Фрейндлиха;

n – константа, характеризующая интенсивность взаимодействия адсорбат– адсорбент;

3. <u>Модель Тёмкина</u> предполагающая, энергетическую гетерогенность поверхности адсорбента, а также линейное распределение поверхностных центров адсорбции по величине их свободной поверхностной энергии. Линейная форма уравнения Тёмкина (5):

$$q_e = \frac{1}{f_T} \ln(K_{L0}) + \frac{1}{f_T} \ln(c_e) \quad (5)$$

*K*_{L0} – константа в уравнении Ленгмюра, отвечающая максимальной теплоте адсорбции;

*f*_{*T*} – фактор неоднородности поверхности, служащий в качестве характеристики равновероятного распределения адсорбционных центров по теплоте адсорбции (6):

$$f_T = \frac{(Q_{max} - Q_{min})}{_{RT}} \quad (6)$$

 Q_{max} , Q_{min} — максимальная и минимальная теплота адсорбции на данной поверхности.

4. <u>Модель Редлиха-Петерсона</u>, совмещающая в себе модели Ленгмюра, Генри и Фрейндлиха и предполагающая не только энергетическую гетерогенность поверхности адсорбента, но и наличие определенного числа центров адсорбции с одинаковым адсорбционным потенциалом. Линейная форма уравнения Редлиха-Петерсона (7):

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\infty}K_{RP}} + \left(\frac{1}{q_{\infty}}\right)C_e^i \quad (7)$$

 K_{RP} – константа равновесия в модели Редлиха-Петерсона; *i* – эмпирический параметр уравнения Редлиха-Петерсона (0 < *i* < 1).

Уравнение (7) содержит три параметра, вследствие чего они не могут быть определены из его линейной формы. Для нахождения коэффициентов уравнения (7) использовался метод итераций, с известным ограничением 0 < i < 1. Задавалось начальное значение параметра i_0 и выбирался шаг его приращения $i_n - i_{n-1} = 0,05$, после чего строилось семейство прямых, в координатах $\frac{c_e}{q_e} = f(c_e^i)$. Линия регрессии с максимальным значением коэффициента детерминации R^2 выбиралась в качестве искомой и по ней определялись два других коэффициента уравнения (7).

5. <u>Модель Флори-Хиггинса</u>, учитывающая число ионов адсорбата, занимающих адсорбционные центры. Линейная форма уравнения модели Флори-Хиггинса (8):

$$\ln\frac{\Theta}{c_o} = \ln k_{FH} + n_{FH}\ln(1-\Theta) \quad (8)$$

 Θ – степень покрытия поверхности адсорбента адсорбатом, равная $\left(1 - \frac{c_e}{c_o}\right)$; k_{FH} – константа равновесия в модели Флори-Хиггинса;

*n*_{*FH*} – число ионов, занимающих адсорбционные центры;

со – начальная концентрация адсорбтива;

*с*_{*e*} – равновесная концентрация адсорбтива.

6. <u>Модель Брунауэра-Эмметта-Теллера</u>, предполагающая возможность полислойного заполнения поверхности адсорбатом, при наличии на поверхности

адсорбента адсорбционных центров равной энергии. Линейная форма уравнения БЭТ для случая адсорбции из растворов (9):

$$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{q_m K_{\text{E}\text{JT}}} + \frac{(K_{\text{E}\text{JT}} - 1) * C_e}{q_m * K_{\text{E}\text{JT}} * C_s} \quad (9)$$

*q*_e – величина равновесной адсорбции;

C_e – равновесная концентрация адсорбтива в растворе;

 C_s – растворимость адсорбтива в растворе;

 $K_{E \ni T}$ – константа адсорбционного равновесия в уравнении БЭТ;

*q*_{*m*} – ёмкость монослоя адсорбата.

4. <u>Модель Дубинина-Радушкевича</u>, основанная на предположении об объёмном заполнении пор адсорбатом, находящемся в поле адсорбционных сил поверхности адсорбента. В ней не заложены допущения о гомогенности поверхности и наличии на поверхности адсорбента каких-либо адсорбционных центров. Линейная форма уравнения модели Дубинина-Радушкевича для случая адсорбции из растворов (10):

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (10)$$

*q*_e – величина равновесной адсорбции;

*q*_{*m*} – предельная величина адсорбции;

k – константа. связанная с характеристической энергией адсорбции;

ε – потенциал Поляни, равный изотермической работе переноса одного моля адсорбтива из объёма раствора к поверхности адсорбента (11):

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (11)$$

*C*_e – равновесная концентрация адсорбтива в растворе;

В рамках модели Дубинина-Радушкевича существует возможность расчёта характеристической энергии адсорбции *E* (12):

$$E = (-2k)^{-0.5} \quad (12)$$

Существует формальное эмпирическое правило, согласно которому, при значении *E* < 8 кДж/моль имеет место физическая адсорбция; при 8 кДж/моль < *E* < 16 кДж/моль – хемосорбция.

2.3.2 Кинетические модели

Результаты кинетических исследований были аппроксимированы следующими кинетическими моделями [143 – 150]:

1. <u>Модель Лагергрена.</u> Процесс адсорбции в рамках этой модели, рассматривается как квизихимическая реакция первого порядка, в которой происходит постепенное уменьшение ёмкости адсорбента (концентрации его поверхностных адсорбционных центров). Линейная форма уравнения модели Лангергрена (13):

$$\log(q_e - q_\tau) = \log q_{e,teor} - \frac{k_1}{2,303}\tau \quad (13)$$

q_e – величина адсорбции после наступления равновесия;

 q_{τ} – величина адсорбции в момент времени т;

q_{e,teor} – теоретическая ёмкость адсорбента;

*k*₁ – константа скорости псевдо-первого порядка;

т – время.

2. <u>Модель Хо</u>, в рамках которой предполагается, что адсорбция лимитируется поверхностной химической реакцией между адсорбатом и адсорбционным центром адсорбента в соотношении 1:1, т.е. адсорбция рассматривается как квазихимическая реакция второго порядка. Линейная форма уравнения модели Хо (14):

$$\frac{\tau}{q_{\tau}} = \frac{1}{q_{e,teor}^2 k_2} + \frac{1}{q_{e,teor}} \tau \quad (14)$$

*k*₂ – константа скорости псевдовторого порядка;

 τ – время;

 q_{τ} – величина адсорбции в момент времени т;

q_{e,teor} – теоретическая ёмкость адсорбента.

3. <u>Модель Зельдовича-Чена-Клейтона</u>, в которой учитывается процесс десорбции адсорбата с поверхности адсорбента. Линейная форма уравнения модели Зельдовича-Чена-Клейтона (15):

$$q_{\tau} = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(\tau) \quad (15)$$

 q_{τ} – величина адсорбции в момент времени τ ;

 τ – время;

α – максимальная скорость адсорбции, при полностью свободной от адсорбата поверхности адсорбента;

β – константа десорбции, которая не зависит от степени заполнения поверхности адсорбатом, а рассматривается как постоянная величина.

4. <u>Модель Бойда-Адамса-Майерса</u>, позволяющая оценить вклад диффузионных процессов в кинетику адсорбции. Движущая сила процесса в модели Бойда-Адамса-Майерса выражается через безразмерный параметр *F*, равный (16):

$$F = \frac{q_\tau}{q_\rho} \quad (16)$$

 q_{τ} – величина адсорбции в момент времени т;

q_e – величина адсорбции в состоянии равновесия.

Функцией параметра *F* является другой параметр – кинетический коэффициент *B*, имеющий смысл константы скорости диффузии внутри сферического зерна адсорбента и равного (17):

$$B = \frac{D_i \pi^2}{r_0^2} \quad (17)$$

*г*₀- средний радиус зерна адсорбента.

Общий вид зависимости *F* от *B* в модели Бойда-Адамса-Майерса имеет следующую форму (18):

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{e^{-B\tau n^2}}{n^2} \quad (18)$$

n – число слагаемых, 1,2,3...

Применив преобразование Фурье и интегрировав уравнение (16) Д. Райхенберг получил следующие отношения (19, 20):

$$B\tau = -0.4977 - \ln(1 - F)$$
 для $F(\tau) > 0.85$ (19)

$$B\tau = (1,7725 - \sqrt{3,1416 - 3,2899F})^2$$
 для $F(\tau) \le 0,85$ (20)

Если график в координатах $B\tau = f(\tau)$ является линейным, то скорость процесса лимитирует внутренняя диффузия. Несоблюдения этого условия свидетельствует, что лимитирующей стадией может являться внешняя (плёночная) диффузия.

5. <u>Модель Вебера-Морриса</u>, в рамках которой величина адсорбции, в случае лимитирования процесса внутренней диффузией, пропорциональна корню квадратному от времени (21):

$$q_{\tau} = k_{BM}\sqrt{\tau} + C \quad (21)$$

*k*_{*BM*} – константа скорости внутренней диффузии;

С-константа, связанная с толщиной пограничного слоя;

В случае, когда С не равна 0 (т.е. график не проходит через начало координат) существенное влияние на скорость адсорбции оказывает пленочная диффузия. Если прямая $q=f(\sqrt{\tau})$ состоит из нескольких компонентов, можно говорить о влиянии на скорость адсорбции двух или нескольких стадий.

2.3.3 Расчёт термодинамических функций адсорбции

Величина свободной энергии адсорбционного процесса рассчитывалась по уравнению (22):

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (22)$$

В качестве *К* использовалась константа равновесия той адсорбционной модели, которая лучше всего описывала изучаемый адсорбционный процесс.

Для вычисления энтальпии адсорбции *ДН* применялось уравнение изобары химической реакции (23):

$$\ln\left(\frac{k_{T1}}{k_{T2}}\right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (23)$$

Изменение энтропии в результате адсорбции *ДS* вычислялось по уравнению (24):

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (24)$$

Более детальная информация об энергетических изменениях, происходящих в процессе адсорбции, была получена путём расчета дифференциальной теплоты (26) по изостерам адсорбции в координатах $\ln c_e = f\left(\frac{1}{T}\right)$ линейной формы уравнения Клапейрона-Клаузиуса (25):

$$\Delta H_d = T \frac{dc}{dT} \Delta V (25)$$
$$tg\alpha = -\frac{\Delta H_d}{P} (26)$$

2.3.4 Статистическая обработка результатов экспериментов

1. <u>Линейная аппроксимация экспериментальных данных методом</u> <u>наименьших квадратов</u>. Значения коэффициентов линейного приближения *y* = *kx+b* вычислялись по формулам (27, 28):

$$k = \frac{n \sum y_i x_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (27)$$
$$b = \frac{\sum y_i (\sum x_i^2) - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (28)$$

2. <u>Оценка степени линейной корреляции между двумя массивами величин</u> производилась на основании расчёта:

- значения коэффициента детерминации Пирсона *R*² (29) [151-153]:

$$R = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}}$$
(29)
$$\overline{x, y} = \frac{x_{1,y_1} + x_{2,y_2} + \dots + x_{n,y_n}}{n}$$
(30)

Коэффициент детерминации R^2 определяет долю дисперсии зависимой переменной, объясняемой рассматриваемой теоретической моделью. Или иначе – насколько экспериментальные данные близки к выбранной линейной модели. К примеру, $R^2 = 0,25$, означает, что лишь 25% разброса значений экспериментальных данных описывается выбранной нами линейной моделью. Чем ближе значение R^2 к 1, тем выше степень линейной корреляции между соответствующими массивами данных.

- значения критерия χ² (31) [151-153]:

$$\chi^2 = \sum_{1}^{Z} \frac{\left(q_{e,exp} - q_{e,teor}\right)^2}{q_{e,teor}} \quad (31)$$

Z – число экспериментальных наблюдений.

Он показывает, подчиняются ли экспериментальные данные выбранному для проверки теоретическому закону (нулевой гипотезе). Если рассчитанная величина критерия, превосходит табличную величину $\chi^2_{\rm pacu} > \chi^2_{\rm табл}$, то выбранная теоретическая модель отвергается.

3. <u>Погрешность экспериментальных исследований</u> (кинетических, адсорбционных, а также измерения катионообменной ёмкости) вычислялась в соответствии со следующей методикой:

 точность результата измерения оценивалась по значению стандартного отклонения среднего арифметического результатов измерений (32) [151-153]:

$$s_m = \frac{\sqrt{\frac{\left(x_i - \bar{x}\right)^2}{Z - 1}}}{\sqrt{Z}} * t \quad (32)$$

Z-число измерений;

t – поправочный коэффициент Стьюдента (P = 95%, t = 3,182)

*x*_{*i*} – результат і-го эксперимента;

 \bar{x} – среднее арифметическое результатов Z экспериментов;

- относительная погрешность, % (33):

$$\delta = \frac{s_m}{\bar{x}} * 100 \quad (33)$$

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Адсорбционные свойства органо-модифицированного монтмориллонита

адсорбционные Известно. свойства что монтмориллонита, модифицированного катионными поверхностно-активными веществами, претерпевают существенные изменения. Происходит значительное увеличение адсорбционной ёмкости в отношении анионов, которая у исходного минерала была ничтожно мала. Существующее объяснение изменения адсорбционных свойств монтмориллонита основано на предположении об анионообменном механизме процесса между анионами адсорбтива в растворе и анионами катионного поверхностно-активного вещества, закреплённого на алюмосиликатной поверхности, что подтверждается присутствием в растворе после наступления адсорбционного равновесия галогенид-анионов из структуры органического модификатора в количестве, эквивалентном величине адсорбции [106]. Однако, существуют экспериментальные факты, которые невозможно объяснить с данных позиций. К примеру, обменные анионы модификатора находятся в межслоевом пространстве монтмориллонита, заблокированном его крупными органическими молекулами. Скорость обмена должна была быть достаточно низкой вследствие сильного внутридиффузионного торможения. Тем не менее, приводимые в литературных источниках данные свидетельствуют, что скорость адсорбции очень высока и равновесие в системе наступает за 10-20 минут.

Задачей настоящего исследования являлось уточнение механизма изменения адсорбционных свойств монтмориллонита под действием катионных поверхностно-активных веществ из группы четвертичных аммониевых оснований.

3.1.1 Объекты исследования

Для исследования были приготовлены четыре образца монтмориллонита, модифицированного растворами двух катионных поверхностно-активных веществ, различающихся длиной углеводородного радикала (таблица 7).

Критическая концентрация мицеллобразования выбранных катионных поверхностно-активных веществ, по данным прямой кондуктометрии (рисунок 19), составляет:

 $-c_{KKM} ((C_4H_9)_4NBr) = 1,34 \text{ G/}\pi;$

 $-c_{KKM}$ (C₂₂H₄₈NCl) = 1,12 г/л.

Таблица 7 — Катионные ПАВ, использовавшиеся для модифицирования монтмориллонита.

Образец	Вид КПАВ	Концентрация КПАВ
А	Тетрабутиламмония бромид, (С4Н9)4NBr	с _{р-ра КПАВ} < с _{ККМ КПАВ}
Б	Тетрабутиламмония бромид, (С4Н9)4NBr	с _{р-ра КПАВ} > сккм кпав
В	Дидецилдиметиламмония хлорид, C ₂₂ H ₄₈ NCl	с _{р-ра КПАВ} < с _{ККМ КПАВ}
Γ	Дидецилдиметиламмония хлорид, C ₂₂ H ₄₈ NCl	с _{р-ра КПАВ} > с _{ККМ КПАВ}



Рисунок 19 – Зависимость удельной электропроводности водных растворов КПАВ от логарифма концентрации.

3.1.2 Результаты исследования

Модифицирование монтмориллонита катионными поверхностно-активными веществами было подтверждено данными инфракрасной спектроскопии (рисунок 20). На ИК-спектрах модифицированных образцов помимо характерных для монтмориллонита полос, соответствующих колебаниям химических групп алюмосиликатного каркаса минерала, а также адсорбционной воды, содержащейся в его структуре, наблюдается появление полос в диапазоне 2965–2960 см⁻¹ и 2875–2870 см⁻¹, которые соответствуют валентным ассиметричным и симметричным колебаниям групп – CH₃ катионного ПАВ, а также полосы в диапазоне 1490–1450 см⁻¹, которые соответствуют деформационным ассиметричным колебаниям этих же групп (отсутствует у образца А) [154–156].



Рисунок 20 – ИК-спектры исходного и модифицированного КПАВ монтмориллонита

Интенсивность характеристических полос выше у образцов Б и Г, модифицированных растворами КПАВ, с концентрацией, превосходящей их критическую концентрацию мицеллообразования. Можно предположить, что на поверхности образцов Б и Г катионное ПАВ адсорбировалось в форме мицелл.

По данным элементного анализа (таблица 8) содержание углерода во всех модифицированных образцах увеличилось на величину, соответствующую его содержанию в двукратном избытке КПАВ по отношению к катионо-обменной ёмкости исходного монтмориллонита, что свидетельствует об образовании двойного слоя молекул модификатора в межслоевом пространстве минерала.

Таблица 8 – Данные элементного анализа исходного монтмориллонита и модифицированных образцов

Исходный монтмориллонит (масс. %)									
С	0	Na	Mg	Al		Si Ca			Fe
4,88	56,73	0,52	1,53	7,86	5	24,21	0,89		3,39
		Oбj	разец А (м	1acc. %))				
С	0	Mg	A	1		Si	Fe		Br
19,21	44,36	1,43	7,	7,12 22,07		2,53		2,98	
Образец Б (масс. %)									
С	0	Mg	A	Al		Si	Fe		Br
20,26	41,12	1,36	7,	7,01		24,56	2,48		3,21
		Об	разец В (м	(acc. %))				
C	0	Mg	A	1		Si	Fe		Cl
27,02	43,52	1,05	6,	6,18		18,87	2,22		1,14
Образец Г (масс. %)									
С	0	Mg	A	1		Si	Fe		Cl
27,94	42,86	0,96	6,	09]	18,58	2,17		1,40

Текстурные свойства всех образцов модифицированного монтмориллонита претерпели значительные изменения (таблица 9). Величина удельной поверхности S_{БЭТ} уменьшилась в 20-40 раз по сравнению с исходным минералом. Общий объём пор уменьшился в 8-25 раз, объём микропор в 35 раз, что обусловлено блокированием межслоевого пространства монтмориллонита двойным слоем молекул модификатора. Эффект уменьшения текстурных характеристик более выражен в случае обработки монтмориллонита раствором КПАВ с концентрацией выше критической концентрации мицеллообразования.

Таблица 9 — Текстурные свойства исходного монтмориллонита и модифицированных образцов

Образец	$S_{F ext{ m 5} ext{ m 7} ext{ m 7}},{ m m}^2/\Gamma$	V _s , см ³ /г	V _{ми} , см ³ /г
Исходный монтмориллонит	73,60	0,075	0,035
Образец А	3,76	0,007	0,001
Образец Б	2,25	0,003	0,001
Образец В	1,91	0,010	0,001
Образец Г	1,82	0,004	0,001

В результате модифицирования монтмориллонита растворами КПАВ произошло изменение значения электрокинетического потенциала его частиц. В случае модифицирования минерала растворами бромида тетребутиламмония наблюдалось значительное уменьшение по модулю отрицательного значения электрокинетического потенциала поверхности частиц минерала. Когда в качестве модификатора использовались растворы хлорида дидецилдиметиламмония, наблюдалось явление перезарядки поверхности (таблица 10). Сдвиг значения электрокинетического потенциала был более выражен в случае модифицирования монтмориллонита раствором КПАВ с концентрацией выше его критической концентрации мицеллообразования.

Таблица 10 – Значения электрокинетического потенциала исходного монтмориллонита и модифицированных образцов.

Образец	Электрокинетический потенциал, мВ
Исходный монтмориллонит	- 23,8
Образец А	- 4,2
Образец Б	- 2,8
Образец В	+ 2,6
Образец Г	+ 4,3

Адсорбционная способность полученных образцов была исследована на примере оксоанионов $Cr_2O_7^{2-}$. Образцы А и Б также, как и исходный монтмориллонит не адсорбировали хромат-оксоанионы. Образцы В и Г, модифицированные хлоридом дидецилдиметиламмония, наоборот, приобрели адсорбционную способность в отношении анионов, причём образец Г в несколько большей степени, нежели образец В (рисунок 21). При малых концентрациях Cr (VI) в растворе (на начальных участках изотерм) наблюдается резкий подъем кривых и величина адсорбции практически прямо пропорциональна концентрации адсорбтива, что свидетельствует о сильном взаимодействии хромат-оксоанионов с поверхностью адсорбента (изотерма L-типа). С увеличением концентрации Cr (VI) в растворе, кривые почти выходят на насыщение.



Рисунок 21 – Изотермы адсорбции оксоанионов Cr₂O₇²⁻ (в пересчёте на Cr)

Можно констатировать наличие корреляции между величиной и знаком электрокинетического потенциала поверхности частиц образца и его способностью адсорбировать анионы, которая появлялась лишь после перезарядки поверхности адсорбента.

Аппроксимация изотерм различными адсорбционными моделями показала, что по совокупности значений коэффициентов детерминации R^2 и критерия χ^2 (таблица 11–12), лучше всего адсорбцию хромат-оксоанионов описывает модель Редлиха-Петерсона, что свидетельствует о наличии на поверхности адсорбента энергетически не эквивалентных друг другу адсорбционных центров. Особый интерес вызывает значение параметра *i* равного у обоих образцов ~0,6. Т.е. $\sim 2/3$ поверхности содержит энергетически однородные центры и ещё 1/3 отличается от них по энергии, что согласуется с общим соотношением силанольных и алюминольных групп на поверхности рёбер алюмосиликатных слоёв. Приближение коэффициента і к 1 (приближение свойств системы к модели Ленгмюра) при изменении температуры от 20°С до 60°С (рисунок 22, 23), может говорить о частичном энергетическом выравнивании адсорбционных центров при повышении температуры.

Принимая, что модель Редлиха-Петерсона лучше других отражает рассматриваемый адсорбционный процесс, константа равновесия *К*_{*RP*} была использована для расчёта термодинамических функций адсорбции. Свободная энергия адсорбционного процесса составила (34–37):

$$\Delta G_{\rm B}^{20^{\circ}} = -RT \ln(K_{RP}) = -8,31 * 293 * \ln(7885) = -21,85 \ \kappa \mbox{Дж/моль}; \quad (34)$$

$$\Delta G_{\Gamma}^{20^{\circ}} = -RT \ln(K_{RP}) = -8,31 * 293 * \ln(92395) = -27,84 \ \kappa \mbox{Дж/моль}; \quad (35)$$

$$\Delta G_{\rm B}^{60^{\circ}} = -RT \ln(K_{RP}) = -8,31 * 333 * \ln(2417) = -21,56 \ \kappa \mbox{Дж/моль}; \quad (36)$$

$$\Delta G_{\Gamma}^{60^{\circ}} = -RT \ln(K_{RP}) = -8,31 * 333 * \ln(13369) = -26,29 \ \kappa \mbox{Дж/моль}; \quad (37)$$

Энтальпия адсорбции (пренебрегая её зависимостью от температуры) по уравнению изобары адсорбции составляет (38, 39):

$$\Delta H_{\rm B} = \frac{R \cdot \ln\left(\frac{k_{T1}}{k_{T2}}\right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = \frac{8.31 \cdot \ln\left(\frac{7885}{2417}\right)}{\left(\frac{1}{333} - \frac{1}{293}\right)} = -23,97 \text{ кДж/моль}$$
(38)
$$\Delta H_{\Gamma} = \frac{R \cdot \ln\left(\frac{k_{T1}}{k_{T2}}\right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = \frac{8.31 \cdot \ln\left(\frac{92395}{13369}\right)}{\left(\frac{1}{333} - \frac{1}{293}\right)} = -39,18 \text{ кДж/моль}$$
(39)

Положительный температурный эффект адсорбции более соответствует хемосорбционному процессу, чём свидетельствуют 0 также значения характеристической энергии. Однако экзотермический характер процесса противоречит этой гипотезе. Вместе с тем нельзя говорить и о простом электростатическом взаимодействии между хромат-анионами И протонированными силанольными/алюминольными группами, поскольку силы Кеезома обратно пропорциональны температуре. Можно предположить, что характер взаимодействия хромат-оскоанионов с адсорбционными центрами носит промежуточный характер между физической адосорбцией и хемосорбцией. Нельзя исключить также образование внешнесферных комплексных соединений.

Изучение кинетики адсорбции показало, что 75–80% оксоанионов адсорбировалось в течение первых 10–15 минут (рисунок 24). Высокая скорость адсорбции свидетельствует в пользу процесса на наружной поверхности частиц адсорбента, а не в его межслоевом пространстве, как утверждается в литературных источниках [102–107]. Массоперенос адсорбтива в межслоевом пространстве должен быть сильно затруднён вследствие значительного внутридиффузионного сопротивления, создаваемого двойным слоем молекул модификатора, и адсорбция должна протекать значительно медленнее.

		Mo	дель Ленг	мюра				
Образец	<i>К</i> _{<i>L</i>} , л/.	моль·10 ⁻⁴	q_∞ , MO	ль/г·10 ⁵		R^2	χ^2	
В	-	1,03	5,63),968	1,199	
Γ		2,72	8,44),982	0,359	
	Модель Фрейндлиха							
Образец	β, мс	оль/г·104		n		R^2	χ^2	
В		5,73	2	,84	(),994	0,026	
Γ	1	7,61	2	,58	(),990	0,093	
		Ма	одель Тём	кина				
Образец	<i>f</i> _T , мол	ь²/Дж·г·10	4 К _{Lo} , л/	/моль·10 ⁻⁴		R^2	χ^2	
В		10,75	2	27,43	(),918	0,887	
Γ		6,54	4	7,14	0,964		1,053	
Модель Флори-Хиггинса								
Образец	<i>К_{FH}, л/</i>	моль·10 ⁻² ,	n_{FH}		R^2		χ^2	
В		2,66	2,3		(),875	0,238	
Γ		2,59	1,5		(),974	0,042	
		Модель .	Редлиха-1	Тетерсона				
Образец	i	<i>K_{RP}, л/м</i>	Оль·10 ⁻³	q_∞ , моль/г	10^{4}	R^2	χ^2	
В	0,6	7,8	9	9,81		0,999	0,009	
Γ	0,65	92,3	39	12,71		0,999	0,016	
	M	одель Брун	ауэра–Эл	имета <i>—</i> Тел.	лера			
Образец	КБЭТ, г	/моль·10 ⁻³	q∞, моль/г·10 ⁵		R^2		χ^2	
В	10,56		5,92		0,968		1,169	
Γ	19,11		9,75		(),982	0,374	
		Модель Ду	убинина-Н	Радушкевич	ıa			
Образец	Е, кД	ж/моль	q_m , моль/г $\cdot 10^4$		R^2		χ^2	
В	1	2,75	1	,30	(),979	0,114	
Γ	12,38		2	,71	0),998	0,017	

Габлица 11 – Па	араметры адсо	рбционных моделей,	, 20°C ()	$(2_{Z=7}=12,592)$
-----------------	---------------	--------------------	-----------	--------------------



Рисунок 22 – К выбору оптимального значения коэффициента і в модели Редлиха-Петерсона, при 20°С

		Moo	дель Л	енгмюра				
Образец	K_{L} ,	л/моль·10 ⁻⁴	q_{\circ}	∞, <i>моль/г·10⁵</i>	R^2	χ^2		
В		0,87		8,81	0,990	0,162		
Γ		2,50		10,29	0,998	0,036		
		Mod	ель Фр	ейндлиха				
Образец	β, .	моль/г·10 ³		n	R^2	χ^2		
В		3,34		1,99	0,985	0,161		
Γ		3,44		2,49	0,957	0,903		
		Ma	одель Т	<i>ёмкина</i>				
Образец	f_T , мо.	ль²/Дж·г·10	K	_{Lo} , л/моль·10 ⁻⁴	R^2	χ^2		
В		6,04		12,62	0,978	0,596		
Γ		5,19		35,32	0,991	0,374		
	Модель Флори-Хиггинса							
Образец	K _{FH} ,	л/моль·10-2		n _{FH}	R^2	χ^2		
В		1,11		3,30	0,991	0,012		
Γ		1,69		1,82	0,991	0,011		
		Модель І	Редлих	а-Петерсона				
Образец	i	<i>К_{RP}, л/мол</i>	<i>ть</i> -10 ⁻³	q_∞ , моль/г $\cdot 10^2$	R^2	χ^2		
В	0,75	2,42		5,31	0,999	0,004		
Γ	0,90	13,37	7	2,28	0,999	0,005		
	M	одель Брун	ауэра–	-Эммета-Тел	лера			
Образец	Къэт, г	/моль·10-3	q_{∞} ,	моль/г·10 ⁵	R^2	χ^2		
В	1	8,93		8,80	0,990	0,158		
Γ	2	2,62	10,81		0,988	0,033		
		Модель Ду	убинин	а-Радушкевич	la			
Образец	Е, кД	[ж/моль	q_m ,	моль/г·104	R^2	χ^2		
В	1	0,52		3,43	0,995	0,042		
Γ	1	1.45		4.16	0.979	0.457		

Таблица 12 – Параметры адсорбционных моделей, 60°С ($\chi^2_{Z=7}=12,592$)



Рисунок 23 – К выбору оптимального значения коэффициента і в модели Редлиха-Петерсона, при 60°С



Рисунок 24 – Кинетика адсорбции оксоанионов Cr₂O₇²⁻ (в пересчёте на Cr)

Аппроксимация кинетических данных моделями псевдо-первого и псевдовторого порядка, а также моделью Зельдовича-Чена-Клейтона, представлена на рисунке 25. В соответствии со значениями коэффициента детерминации R^2 и критерия χ^2 (таблица 13) лучшей моделью для описания опытных данных является модель псевдо-второго порядка, предполагающая, что процесс адсорбции лимитируется взаимодействием между адсорбтивом и поверхностными группами адсорбента, протекающем в соотношении 1:1.

В соответствии с моделью Вебера-Морриса (рисунок 26), внутренняя диффузия не оказывает существенного влияния на скорость процесса, что также подтверждает предположение о расположении адсорбционных центров на наружной поверхности адсорбента. Об этом же свидетельствует незначительная линейная корреляция экспериментальных данных в координатах модели Бойда-Аддамса-Майерса (рисунок 27).

Величина адсорбции зависела от показателя pH среды, как в случае хроматоксоанионов (рисунок 28), форма которых зависит от величины pH (HCr₂O₇⁻ $\stackrel{pH=1}{\longleftrightarrow}$ Cr₂O₇⁻ $\stackrel{pH=7}{\longleftrightarrow}$ CrO₄²⁻), так и в случае pH-независимых нитрат-анионов. Величина адсорбции нитрат-анионов на образце B составила: q_{pH=7} = 1,08 мг (NO₃⁻)/г; q_{pH=2} = 1,76 мг (NO₃⁻)/г. На образце Г: q_{pH=7} = 1,94 мг (NO₃⁻)/г; q_{pH=2} = 2,42 мг (NO₃⁻)/г. При значении pH = 11 нитрат-анионы образцами модифицированного монтмориллонита не адсорбировались.

Модель Лагергрена (псевдо-первого порядка)										
Образец	k1 (мин ⁻¹)	<i>q</i> e(MZ/Z) exper.		q_e (M2/2) $_{calcul.}$	R^2	χ^2				
В	0,14	0,	75	1,32	0,767	0,816				
Г	0,16	1,24		1,24		1,24		1,13	0,972	0,127
	Модель Хо (псевдо-второго-порядка)									
Образец	k ₂ (г/(мг·мин))	$q_e(MZ/Z)_{exper.}$		$q_e(M2/2)_{exper.}$		q_e (M2/2) $_{calcul.}$	R^2	χ^2		
В	0,17	0,75		0,81	0,992	0,100				
Г	0,21	1,24		1,30	0,998	0,043				
	Модель Зельдовича-Чена-Клейтона									
Образец	а, мг/(г·ми	α, мг/(г·мин)		<i>ι)</i> β, г/мг		χ^2				
В	7,69					0,49	0,956	0,018		
Г	4,23							0,88	0,888	0,098

Таблица 13 – Параметры кинетических моделей адсорбции Cr₂O₇²⁻($\chi^2_{Z=7}$ =12,592)



Рисунок 25 – Кинетические кривые адсорбции Cr₂O₇²⁻ (в пересчёте на Cr) на образцах В и Г в координатах моделей псевдо-первого порядка (а), псевдовторого порядка (б), Зельдовича-Чена-Клейтона (в)


Рисунок 26 – Кинетическая кривая адсорбции Cr₂O₇²⁻ в координатах модели Вебера-Морриса



Рисунок 27 – Кинетическая кривая адсорбции Cr₂O₇²⁻ в координатах модели Бойда-Адамса-Майерса



Рисунок 28 – Изотермы адсорбции оксоанионов Cr₂O₇²⁻ (в пересчёте на Cr) на образце В при различных значениях pH среды

Следовательно, pH-зависимость величины адсорбции неорганических анионов на модифицированном катионным ПАВ монтмориллоните нельзя связывать лишь с формой существования аниона в растворе. Зависимость величины адсорбции от показателя pH среды может быть обусловлена степенью протонирования силанольных и алюминольных групп на боковой поверхности алюмосиликатных слоёв, которые являются единственными pH-зависимыми центрами в структуре монтмориллонита. Чем ниже величина pH, тем больше Si-OH/Al-OH групп несёт положительный заряд, и тем больше величина адсорбции. В щелочной среде Si-OH/Al-OH группы несут преимущественно отрицательный заряд, и величина адсорбции существенно снижается, что также свидетельствует в пользу предположения об адсорбции анионов на наружной поверхности адсорбента, а не в его межслоевом пространстве.

Рассматривая процесс адсорбции анионов с указанных позиций, появляется возможность объяснить отсутствие адсорбционной способности у образцов А и Б, модифицированных бромидом тетрабутиламмония. Катионные поверхностноактивные вещества, использовавшиеся в качестве модификаторов монтмориллонита, являются солями слабых четвертичных аммониевых оснований, которые в воде подвергаются гидролизу по катиону (33, 34):

 $(C_{4}H_{9})_{4}NBr + HOH \leftrightarrow (C_{4}H_{9})_{4}NOH + Br^{-} + H^{+} (22)$ $C_{22}H_{48}NCl + HOH \leftrightarrow C_{22}H_{48}NOH + Cl^{-} + H^{+} (23)$

Чем длиннее углеводородный радикал КПАВ, тем слабее органическое основание и выше степень гидролиза по катиону, а также, соответственно, ниже модификатора. Для 0,05M значение pН раствора растворов бромида тетрабутиламмония и хлорида дидецилдиметиламмония значения рН по результатам измерения составляют, соответственно: pH_{ТБАБ} = 5,9, pH_{ЛЛАХ} = 2,8. Значение рН раствора бромида тетрабутиламмония расположено близко к точке нулевого заряда поверхности монтмориллонита. Значение рН раствора хлорида дидецилдиметиламмония расположено значительно ниже этой точки. Следовательно, в процессе модифицирования монтмориллонита раствором хлорида дидецилдиметиаммония происходит не только замещение межслоевых катионов минерала на катионы ПАВ, но и протонирование терминальных алюминольных/силанольных групп на поверхности рёбер алюмосиликатных слоёв, которые в последующем выступают в качестве центров адсорбции анионов. В случае модифицирования монтмориллонита раствором бромида тетрабутиламмония происходит частичное протонирование ЛИШЬ алюминольных/силанольных групп минерала, (что подтверждается положительным сдвигом значения ζ-потенциала поверхности) недостаточное, однако, для значимого увеличения адсорбционной способности в отношении анионов (перезарядка поверхности не происходит).

Из данных элементного анализа образцов В и Г (таблица 8, 14), следует, что после адсорбции хромат-оксоанионов при pH = 7 в составе образцов модифицированного монтмориллонита появляется хром. Однако, соотношение Si/Cl составляет: 16,5 для образца В, и 13,4 для образца Г и до и после адсорбции, что свидетельствует об отсутствии анионообмена между раствором и молекулами катионного ПАВ в межслоевом пространстве монтмориллонита. Соотношение Si/Al = 3,05, постоянно для образцов В и Г до и после адсорбции, что указывает на отсутствие изменений в составе алюмосиликатного каркаса адсорбента.

75

Образец В (масс. %)											
С	0	Mg	Al	Si	Fe	Cl	Cr				
24,52	42,01	1,02	5,82	17,68	2,09	1,06	5,80				
	Образец Г (масс. %)										
С	0	Mg	Al	Si	Fe	Cl	Cr				
21,56	44,57	0,91	5,86	17,83	2,01	1,33	5,93				

Таблица	14 –	Ланные	элементного	анализа	образи	ов В и І	Гпосле алсо	рбнии	Cr ₂ O	- ²
тистици		AMILIDIA			ооразц		потендес	роции	U1 2 U	/

Эти выводы отличаются от представленных в работе [106], где описывалось появление в растворе после наступления адсорбционного равновесия, галогениданионов в количестве, эквивалентном количеству адсорбата – анионного красителя Orange II, что может служить доказательством анионообмена между раствором и молекулами КПАВ в структуре адсорбента.

Можно предположить, что ко времени наступления адсорбционного равновесия (5 ч.) в случае адсорбции красителя Orange II происходило разрушение органо-минеральной структуры адсорбента, сопровождавшееся вымыванием КПАВ, что могло привести к появлению в растворе галогенид-анионов. О вымывании в раствор молекул КПАВ, начиная со второго цикла адсорбции, сообщалось и ранее [105]. Время наступления адсорбционного равновесия в случае адсорбции хромат-оксоанионов не превышает 40-60 мин. Этого времени может быть недостаточно для разрушения органо-минеральной структуры модифицированного монтмориллонита.

Нестабильность органо-минеральной структуры модифицированного КПАВ монтмориллонита была подтверждена исследованием УФ-спектров водных фаз, в которых при перемешивании находились образцы адсорбентов В и Г (рисунок 29). После 2 часов контакта адсорбента В и 4 часов контакта адсорбента Г с водой на УФ-спектрограммах водной регистрировалось фазы появление полосы поглощения, с максимумом при 190 нм, соответствующей запрещённому $n \rightarrow \infty$ σ^* переходу аминов [155]. С увеличением времени контакта адсорбентов с водой интенсивность указанной полосы увеличивалась, ЧТО свидетельствует о прогрессирующем разрушении органо-минеральной структуры адсорбента. Следовательно, присутствие в растворе галогенид-анионов может быть связано не с анионообменной реакцией, а с постепенным вымыванием в раствор органического модификатора.



Рисунок 29 – УФ-спектры жидкой фазы суспензии образца В (а) и Г (б) в воде

Можно предположить, что адсорбция анионов на модифицированном КПАВ монтмориллоните происходит в два последовательных этапа с различными механизмами. На первом этапе, когда структура адсорбента ещё стабильна (1-4 ч.), адсорбция происходит на наружной поверхности монтмориллонита и связана с взаимодействием анионов и протонированных алюминольных и силанольных групп на поверхности рёбер алюмосиликатных слоёв. Действие органического модификатора на данном этапе, помимо блокирования внутренней отрицательно заряженной поверхности минерала, заключается в предотвращении расслаивания алюмосиликатного каркаса В воде благодаря его гидрофобизации, что подтверждается оптической микроскопией частиц адсорбента до и после контакта с жидкой фазой (рисунок 30), а также сравнением изотерм адсорбции паров воды на образцах адсорбентов (рисунок 31). Скорость адсорбции анионов на первом этапе высока, а величина адсорбции зависит от показателя рН среды.

Анионообменный механизм начинает доминировать, когда органоминеральная структура адсорбента частично или полностью разрушается и для адсорбтива становится доступна поверхность граней алюмосиликатных слоёв монтмориллонита с закреплёнными на ней молекулами катионного поверхностноактивного вещества.



Рисунок 30 – Оптическая микроскопия частиц исходного монтмориллонита в сухом состоянии (1-а) и в воде (2-а); частиц образца В в сухом состоянии (1-б) и

в воде (2-б)



Рисунок 31 – Изотермы адсорбции паров воды на исходном монтмориллоните и модифицированных образцах

3.1.3 Выводы исследования

1. Появление адсорбционной способности в отношении анионов у монтмориллонита, модифицированного растворами КПАВ коррелирует с изменением знака электрокинетического потенциала его частиц.

2. Перезарядка поверхности частиц обусловлена уменьшением доступа к внутренней отрицательно заряженной поверхности алюмосиликатных слоёв монтмориллонита в результате блокирования межслоевого пространства молекулами КПАВ, а также предотвращением расслаивания структуры минерала вследствие гидрофобизации структуры адсорбента.

3. Высокая скорость процесса адсорбции анионов, pH-зависимость величины адсорбции, её связь со знаком и величиной ζ-потенциала, корреляция экспериментальной изотермы адсорбции хромат-окосанионов с моделью Редлиха-Петерсона (с энергетическим соотношением адсорбционных центров 2:1, как Si-OH:Al-OH в MMT) и кинетических кривых адсорбции с моделью псевдо-второго порядка свидетельствуют, что процесс протекает на поверхности рёбер алюмосиликатных слоёв, где расположены терминальные алюминольные и силанольные группы, выступающие в качестве центров адсорбции.

4. Модифицирующий эффект зависит от длины углеводородного радикала КПАВ и определяется силой соответствующего четвертичного аммониевого основания.

5. Адсорбенты, полученные модифицированием монтмориллонита раствором КПАВ с *C* > *C*_{ккм}, обладают повышенным значением адсорбционной ёмкости и менее подвержены разрушению своей органо-минеральной структуры в процессе эксплуатации.

6. Механизм взаимодействия хромат-оксоанионов с поверхностными центрами адсорбента является промежуточным между электростатическим взаимодействием и образованием поверхностного (возможно комплексного) соединения.

3.2 Зависимость катионообменной способности монтмориллонита от его способности к деламинации в водной среде

Инверсия адсорбционных свойств монтмориллонита, в результате блокирования его внутренней отрицательно заряженной поверхности позволяет считать, что, способствуя более полному расслаиванию минерала, можно добиться улучшения его катионообменной способности. Увеличить доступ к поверхности граней алюмосиликатных слоёв можно посредством замещения межслоевых катионов природного минерала, на катионы, склонные к образованию больших гидратных оболочек, либо интеркаляцией в структуру монтмориллонита пилларов различной химической природы, значительно увеличивающих его межплоскостное расстояние и текстурные свойства.

Задачей настоящего исследования являлось изучение зависимости между степенью деламинации частиц монтмориллонита в воде и его катионообменной способностью.

3.2.1 Объекты исследования

Для целей исследования были приготовлены три образца монтмориллонита: - образец Mt-Ca – монтмориллонит, в котором смешанные обменные катионы были замещены катионами Ca²⁺;

- образец Mt-Na – монтмориллонит, в котором смешанные обменные катионы были замещены катионами Na⁺;

- образец Mt-Pil – пилларированный монтмориллонит.

3.2.2 Результаты исследования

Изменения в элементном составе (таблица 15) показывают, что в случае образца Mt-Ca произошло полное, а в случае образца Mt-Na практически полное (~95%) замещение обменных катионов исходного монтмориллонита (Ca+Na) на катионы одного вида (Ca или Na). У образца Mt-Pil наблюдается увеличение соотношения Al/Si в 2 раза, а также уменьшение содержания обменных катионов Ca и Na, что может свидетельствовать о формировании в структуре

модифицированного монтмориллонита алюмокислородных столбцов, образующихся из гидролизованных форм Al³⁺ частично замещающих собой обменные катионы минерала на стадии интеркалирования.

Таблица 15 – Данные элементного анализа исходного монтмориллонита и модифицированных образцов

		Исходн	ый монтмо	риллонит (п	масс. %)						
С	0	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe				
4,88	56,73	0,52	1,53	7,86	24,21	0,89	3,39				
	Образец Мt-Са (масс. %)										
С	0	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe				
4,31	58,94	-	1,49	8,02	22,62	1,65	2,97				
		C	бразец Mt-	Na (масс. %	6)						
С	0	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe				
4,37	57,89	1,43	1,65	7,71	23,85	0,08	3,02				
		C	Образец Mt-	Pil (масс. %	6)						
C	0	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe				
2,47	66,71	0,19	1,03	10,33	16,85	0,15	2,27				

Текстурные свойства Mt-Pil увеличились по сравнению с исходным монтмориллонитом (таблица 16), что также свидетельствует об образовании в межслоевом пространстве минерала алюмокислородных столбцов. Разница в текстурных свойствах образцов Mt-Ca и Mt-Na может быть обусловлена большей склонностью к расслаиванию структуры натриевой формы монтмориллонита по сравнению с кальциевой формой. Также можно предположить, что термическая дегидратация образцов, являющаяся стадией подготовки к измерению их текстурных свойств, не приводит к полному удалению межплоскостной воды. Известно, что катионы Ca²⁺ сохраняют до 4 молекул воды в гидратной оболочке при данных условиях, а катионы Na⁺ – до 1,5 молекул, с чем может быть связано более низкое значение текстурных свойств Mt-Ca по сравнению с Mt-Na.

Таблица 16 – Текстурные свойства модифицированных образцов

Образец	$S_{БЭТ}, M^2/\Gamma$	V _s , см ³ /г	V _{ми} , см ³ /г
Образец Mt-Ca	47,2	0,053	0,022
Образец Mt-Na	63,4	0,061	0,029
Образец Mt-Pil	131,1	0,081	0,065

Электрокинетический потенциал поверхности частиц образцов модифицированного монтмориллонита претерпел незначительные изменения по сравнению с исходным минералом. Средний размер частиц образцов в водной фазе уменьшался в порядке $r_{Mt-Pil} > r_{Mt-Ca} > r_{Mt-Na}$ (таблица 17).

Таблица 17 – Электрокинетический потенциал и гидродинамический радиус частиц модифицированных образцов

Образец	ξ-потенциал, мВ	r, нм	Содержание, %
Ofnanau Mt Na	26.0	90–100	79
Образец Мі-Ма	-20,9	1100-1200	21
Ofmanay Mt Ca	22.5	5800-5900	92
Образец Мі-Са	-25,5	250-300	8
Ofmanay Mt Dil	21.1	10400-10500	81
	-21,1	190–220	19

Более высокое значение r_{Mt-Pil} может быть связано с тем, что алюмокислородные столбцы в структуре пилларированного монтмориллонита не только увеличивают его межплоскостное расстояние, но и удерживают алюмосиликатные слои минерала от расслаивания в водной среде. Значения r_{Mt-Ca} и r_{Mt-Na} подчиняются известной закономерности, согласно которой, натриевая форма монтмориллонита способна расслаиваться в воде вплоть до индивидуальных алюмосиликатных слоёв, в то время как для кальциевой формы характерно сохранение структуры из полислойных агрегатов.

Таким образом, полученные образцы модифицированного природного монтмориллонита обладают различной склонностью к деламинации в водной среде и следовательно, различной степенью доступности к отрицательно заряженной поверхности граней их алюмосиликатных слоёв, которая пропорциональна величине дисперсности частиц: $\frac{1}{r_{Mt-Pil}} < \frac{1}{r_{Mt-Ca}} < \frac{1}{r_{Mt-Na}}$.

Зависимость адсорбционной способности монтмориллонита от величины дисперсности частиц была исследована на примере катионов Cu²⁺ и анионов Cr₂O₇².

Ни один из образцов Mt-Pil, Mt-Ca, Mt-Na не проявлял значимой адсорбционной способности в отношении анионов, что можно объяснить их

электростатическим отталкиванием от отрицательно заряженной поверхности граней алюмосиликатных слоёв адсорбента.

Катионы Cu^{2+} адсорбировались всеми образцами, но с различной скоростью и интенсивностью. В соответствии с кинетическими кривыми адсорбции (рисунок 32), адсорбционное равновесие наступало: для Mt-Pil за 520 мин, для Mt-Ca за 360 мин, для Mt-Na за 120 мин. За первые 5 минут процесса, в случае образца Mt-Na адсорбировалось 85,8%, в случае образца Mt-Ca – 59,79%, а в случае образца Mt-Pil – 35,63% от равновесной величины адсорбции. Следовательно, чем большие по размеру агрегаты из алюмосиликатных слоёв монтмориллонита сохраняются в водной среде, тем больше времени требуется для наступления адсорбционного равновесия и тем медленнее протекает процесс адсорбции.



Рисунок 32 – Кинетические кривые адсорбции Cu²⁺, 20°C

Аппроксимация кинетических данных моделями Лагергрена и Хо, а также моделью Зельдовича-Чена-Клейтона (таблица 18), показала, что по совокупности значений коэффициента детерминации R^2 и критерия χ^2 , для описания процесса адсорбции Cu²⁺ из раствора во всех случаях лучше всего подходит кинетическая модель псевдо-второго порядка, предполагающая, что адсорбат и функциональные группы адсорбента реагируют в соотношении 1:1.

Известно, что отрицательный заряд граней алюмосиликатных слоёв монтмориллонита распределен по поверхности в виде отдельных центров, находящихся на расстоянии 0,7-2 нм друг от друга [157]. Эти центры отрицательного заряда и выступают в качестве центров адсорбции катионов.

Константы скорости адсорбции *k*₂ увеличиваются при увеличении дисперсности частиц адсорбента в воде. В таком же порядке увеличивается и начальная скорость адсорбции Cu²⁺, рассчитанная по модели Зельдовича-Чена-Клейтона.

Модель Лагергрена (псевдо-первого порядка)											
Образец	k_1 (мин ⁻¹)·10 ²	q_e (ма	$q_e(M2/2)$ exper.		$q_e(M2/2)$ calcul.		2		χ^2		χ^2 табл
Mt-Pil	0,73	6	,21	0	,21	0,6	0,657		4,129		27,587
Mt-Ca	1,27	6	,88	2	,37	0,8	61	2	2,149		21,026
Mt-Na	6,79	6	,87	2	.,03	0,7	99	10),004		15,507
Модель Хо (псевдо-второго порядка)											
Образец	k2 (г/(мг·мин))	$\cdot 10^{2}$	q _e (мг/г	?) exper.	$q_e(M2/2)_{calcul.}$		R^2		χ^2		χ^2 табл
Mt-Pil	0,51		6,2	21	6,11		0,97	79	16,396		27,587
Mt-Ca	2,53		6,8	8	6,89)	0,99	99	0,521	L	21,026
Mt-Na	12,56		6,8	37	6,95	5	0,999		0,019)	15,507
		Mod	ель Зель	довича	-Чена-Кл	ейтон	a				
Образец	α, мг/(г·ми	4)		β, г/ма	2	1	\mathbb{R}^2	χ^2			χ^2 табл
Mt-Pil	3,27					0,9	909		1,094		27,587
Mt-Ca	40,67			1,36		0,	0,806		1,366		21,026
Mt-Na	97,62			1,24		0,	744	(0,731		15,507

Таблица 18 – Параметры кинетических моделей адсорбции Cu²

Анализ кинетических данных в рамках диффузионной модели Вебера-Морриса (рисунок 33), показал, что для образца Mt-Pil на протяжении всего процесса адсорбции большое значение имеет внутридиффузионное торможение. Для образцов Mt-Ca и Mt-Na этот фактор приобретает значение лишь после исчерпания значительной части их адсорбционной ёмкости. Это может свидетельствовать о том, что основная часть адсорбционных центров этих образцов расположена на наружной поверхности частиц адсорбента, легко доступной для адсорбтива, в то время как у пилларированного монтмориллонита центры адсорбции расположены в межслоевом пространстве минерала.

Образец Mt-Pil адсорбировал катионы Cu²⁺ в несколько меньшей степени, чем образцы Mt-Ca и Mt-Na (рисунок 34), что может быть обусловлено частичным блокированием центров отрицательного заряда на поверхности граней алюмосиликатных слоёв алюмокислородными столбцами и связанным с этим уменьшением количества обменных катионов и катионообменной ёмкости пилларированного монтмориллонита: $KOE_{Mt-Na} = 65$ смоль (Кат⁺)/кг; D = 0,47; $s_m = 0,68$. $KOE_{Mt-Ca} = 53$ смоль (Кат⁺)/кг; D = 4,95; $s_m = 2,22$. $KOE_{Mt-Pil} = 28$ смоль (Кат⁺)/кг; D = 11,69; $s_m = 3,42$.



Рисунок 33 – Кинетическая кривая адсорбции Cu²⁺ в координатах модели Вебера-Морриса



Рисунок 34 – Изотермы адсорбции Cu²⁺, 20°C

С увеличением температуры, количество адсорбированной из раствора меди уменьшалось (рисунок 35), что свидетельствует в пользу физического характера процесса адсорбции.



Рисунок 35 – Изотермы адсорбции Cu²⁺, при различных температурах



Рисунок 36 – Изостеры адсорбции в координатах Клапейрона-Клаузиуса

Расчёт изостерической теплоты адсорбции (рисунок 36), показал, что с увеличением степени заполнения поверхности адсорбента адсорбатом наблюдается следующее (рисунок 37):

– значение дифференциальной теплоты адсорбции остаётся практически неизменным у образца Mt-Na, что свидетельствует о том, что энергетический профиль поверхности этого образца близок к однородному;

– происходит почти линейное уменьшение значения дифференциальной теплоты адсорбции у образца Mt-Ca, $R^2(\Delta H_d = f(q_e)) = 0,926)$, что говорит о равновероятном распределении его адсорбционных центров по величине свободной поверхностной энергии;

– происходит экспоненциальное уменьшение значения дифференциальной теплоты адсорбции у образца Mt-Pil, свидетельствующее о большей степени энергетической неоднородности его поверхности по сравнению с образцами Mt-Ca и Mt-Na, что, вероятно, связано с участием алюмокислородных столбцов в процессе адсорбции в качестве дополнительных адсорбционных центров.



Рисунок 37 – Зависимость дифференциальной энтальпии адсорбции от величины адсорбции (степени заполнения поверхности адсорбента)

Аппроксимация экспериментальных изотерм адсорбционными моделями (таблица 19–21) показала, что по совокупности значений коэффициента детерминации и критерия χ^2 , наиболее применимыми для описания процесса адсорбции Cu²⁺ из раствора являются:

- модели Редлиха-Петерсона (со значением коэффициента *i* близким к 1) и Ленгмюра для образца Mt-Na;

- модели Редлиха-Петерсона и Тёмкина для образца Мt-Са;

- модели Редлиха-Петерсона и Фрейндлиха для образца Mt-Pil.

Результаты согласуется с закономерностями распределения адсорбционных центров этих образцов по энергиям (линейным для Mt-Na и Mt-Ca, экспоненциальным для Mt-Pil), выявленным при вычислении изостерической теплоты адсорбции. Коэффициент *i*, а, следовательно, и энергетический профиль поверхности адсорбентов практически не зависел от изменения температуры, что характерно для Кулоновского взаимодействия адсорбата с адсорбентом [158].

Значения характеристической энергии, вычисленные на основании уравнения модели Дубинина-Радушкевича не превышают 8 кДж/моль. Это может свидетельствовать, что адсорбция меди на образцах монтмориллонита является физической и осуществляется за счёт электростатической компоненты сил Вандер-Ваальса.

В литературе также указано, ЧТО катионы меди, В отсутствие комплексообразователей, способны взаимодействовать с алюмокислородными пилларами [36, 37], поэтому для образцов пилларированного монтмориллонита экспериментальные данные хуже коррелируют с моделью Ленгмюра и лучше с энергетическую неоднородность поверхности моделями, предполагающими адсорбента (таблица 19-21).

	Модель Ленгмюра										
Образец	<i>КL</i> , л/моль	q_∞ , мг/г	R^2	χ^2							
Mt-Na	11,67	3,97	0,998	0,782							
Mt-Ca	2,21	5,42	0,982	0,977							
Mt-Pil	117,59	2,09	0,909	9,788							
	Модель Фрейндлиха										

Таблица 19 – Параметры адсорбционных моделей, 20°С ($\chi^2_{Z=11}$ =18,307)

					Продолжен	ие таблицы 19
Образец	β, мг/г	2		n	R^2	χ^2
Mt-Na	3,18			2,96	0,798	4,93
Mt-Ca	2,27			2,59	0,848	2,61
Mt-Pil	2,19			3,25	0,990	0,327
		Моде.	ль Тёл	икина		
Образец	f _T , мг ² /Дз	нс.г	K_{La}	, л/мг·10 ⁻²	R^2	χ^2
Mt-Na	1,54			2,68	0,941	0,617
Mt-Ca	1,43			0,62	0,996	0,047
Mt-Pil	2,06			2,90	0,902	0,541
		Модель Ф	Флори-	-Хиггинса		
Образец	Кғн, л/мг	$\cdot 10^3$		NFH	R^2	χ^2
Mt-Na	6,02		0,78		0,858	2,356
Mt-Ca	6,40		1,01		0,854	2,539
Mt-Pil	13,57		0,68		0,929	0,751
	1	Модель Ред	длиха-	Петерсона		
Образец	i	<i>K_{RP}, л/м</i>	12	q∞, мг/г	R^2	χ^2
Mt-Na	0,94	12,27		4,26	0,999	0,127
Mt-Ca	0,9	4,48		3,64	0,999	0,064
Mt-Pil	0,86	5,37		3,11	0,999	3,595
	Ma	одель Дуби	нина-	Радушкевича		
Образец	Е, кДж/м	ЮЛЬ	(qm, мг/г	R^2	χ^2
Mt-Na	5,16			4,26	0,985	0,383
Mt-Ca	3,94			3,73	0,976	0,793
Mt-Pil	7,09			2,86	0,822	3,652





Рисунок 38 – К выбору оптимального значения коэффициента і в модели Редлиха-Петерсона, при 20°С

		Модель Л	енгмюра		
Образец	К _L , л/мг		q_∞ , мг/г	R^2	χ^2
Mt-Na	6,20		3,73	0,993	1,168
Mt-Ca	1,39		5,98	0,951	1,797
Mt-Pil	79,92		2,06	0,909	9,130
	·	Модель Фр	рейндлиха		
Образец	β, мг/г		n	R^2	χ^2
Mt-Na	2,68		2,69	0,804	4,853
Mt-Ca	2,07		2,47	0,852	2,369
Mt-Pil	2,01		3,16	0,993	0,234
	·	Модель 🛛	Гёмкина		
Образец	f _T , мг ² /Дж	с·г	К _{Lo} , л/мг·10 ⁻²	R^2	χ^2
Mt-Na	1,48		1,19	0,916	0,823
Mt-Ca	1,38		0,42	0,996	0,032
Mt-Pil	2,06		1,98	0,894	0,517
	·	Модель Фло	ри-Хиггинса		
Образец	<i>К_{FH}, л/мг·10</i>)3	n _{FH}	R^2	χ^2
Mt-Na	5,13		0,96	0,868	2,206
Mt-Ca	6,15		1,10 0,841		2,827
Mt-Pil	13,57		0,74	0,922	0,854
	M	одель Редлих	ка-Петерсона		
Образец	i	К _{RP} , л/мг	q_∞ , мг/г	R^2	χ^2
Mt-Na	0,97	4,81	4,39	0,999	0,225
Mt-Ca	0,9	3,11	3,61	0,999	0,127
Mt-Pil	0,83	5,77	2,76	0,999	2,311
	Moe	дель Дубинин	а-Радушкевича		
Образец	Е, кДж/мол	ь	qm, мг/г	R^2	χ^2
Mt-Na	4,82		3,79 0,945		1,005
Mt-Ca	3,84		3,62	0,967	0,947
Mt-Pil	7,20		2,74	0,806	3,776

Таблица 20 – Параметры адсорбционных моделей, 40°С ($\chi^2_{Z=11}$ =18,307)





Рисунок 39 – К выбору оптимального значения коэффициента і в модели Редлиха-Петерсона, при 40°С

	Модель Ленгмюра											
Образец	<i>К</i> _L , л/мг		<i>q∞, мг/г</i>	R^2	χ^2							
Mt-Na	2,37		4,84	0,996	0,148							
Mt-Ca	1,13		5,18	0,982	0,501							
Mt-Pil	14,84		2,05	0,914	8,331							
		Модель Ф	рейндлиха									
Образец	β, мг/г		n	R^2	χ^2							
Mt-Na	2,40		2,53	0,781	5,006							
Mt-Ca	1,84		2,29	0,857	2,655							
Mt-Pil	1,62		2,57	0,987	0,367							
	Модель Тёмкина											
Образец	f _T , мг ² /Дж	с-г	<i>K</i> _{Lo} , л/мг·10 ⁻²	R^2	χ^2							
Mt-Na	1,42		0,70	0,906	0,853							
Mt-Ca	1,33		0,27	0,982	0,256							
Mt-Pil	1,69		0,42	0,892	0,553							
		Модель Фло	ри-Хиггинса									
Образец	<i>К_{FH}, л/мг·1</i> (\mathcal{P}^3	n _{FH}	R^2	χ^2							
Mt-Na	4,72		1,09	0,824	3,077							
Mt-Ca	4,89		1,32	1,32 0,852								
Mt-Pil	9,36		1,09	0,941	0,689							
	λ	Іодель Редли	ха-Петерсона									
Образец	i	К _{RP} , л/мг	q_∞ , мг/г	R^2	χ^2							
Mt-Na	0,99	2,97	4,50	0,999	0,171							
Mt-Ca	0,92	1,90	3,75	0,999	0,162							
Mt-Pil	0,82	2,52	2,67	0,997	2,523							
	Модель Дубинина-Радушкевича											
Образец	Е, кДж/мол	в	q _m , мг/г	R^2	χ^2							
Mt-Na	4,36		3,75 0,955		0,769							
Mt-Ca	3,69		3,36	0,940	1,338							
Mt-Pil	5,73		2,55	0,749	4,513							

Таблица 21 – Параметры адсорбционных моделей, 60°С ($\chi^2_{Z=11}$ =18,307)





Рисунок 40 – К выбору оптимального значения коэффициента і в модели Редлиха-Петерсона, при 60°С

3.2.3 Выводы исследования

1. На поверхности образцов Mt-Ca, Mt-Na и Mt-Pil адсорбировались ионы, знак заряда которых был противоположен знаку заряда поверхности их частиц.

2. Скорость и величина адсорбции катионов Cu²⁺ пропорциональны дисперсности частиц образцов Mt-Ca, Mt-Na и Mt-Pil, которая обусловлена их различной способностью к расслаиванию в воде.

3. Скорость адсорбции тем сильнее зависела от внутренней диффузии адсорбтива, чем большие по размерам агрегаты алюмосиликатных слоёв монтмориллонита сохранялись в водной среде.

4. Взаимодействие Cu²⁺ с поверхностью образцов обусловлено физической адсорбцией, что подтверждается температурной зависимостью величины адсорбции, экзотермическим характером процесса, а также значениями характеристической энергии адсорбции, вычисленными на основании модели Дубинина-Радушкевича. Можно предположить, что в процессе адсорбции Cu²⁺ на образце Mt-Pil принимают участие алюмокислородные пиллары, о чём свидетельствует большая энергетическая неоднородность поверхности образца Mt-Pil по сравнению с образцами Mt-Ca и Mt-Na.

3.3 Механизм инверсии адсорбционных свойств монтмориллонита

Результаты проведённых исследований позволяют сделать следующие обобщения:

- знак заряда адсорбируемых монтмориллонитом ионов противоположен знаку электрокинетического потенциала поверхности его частиц;

- электрокинетический потенциал поверхности частиц монтмориллонита зависит от степени деламинации его слоистой структуры в воде (чем она ниже, тем больше значение ζ-потенциала сдвигается в положительную область);

Следовательно, знак заряда адсорбируемого иона будет определяться типом наиболее доступной для адсорбтива поверхности алюмосиликатных слоёв монтмориллонита в жидкой среде. Поверхность граней, несущая перманентный отрицательный заряд, становится наиболее доступна в случае деламинации структуры монтмориллонита в воде и является местом адсорбции катионов. Поверхность рёбер с расположенными на ней терминальными алюминольными и силанольными группами может являться местом адсорбции анионов в случае её кислотной активации.

Представляя в качестве иллюстрации упрощённую модель элементарного TOT-слоя монтмориллонита в виде цилиндра радиусом r и высотой h, равной толщине этого слоя (рисунок 41), вероятность P взаимодействия анионов с адсорбционными центрами на поверхности рёбер минерала должна быть пропорциональна площади боковой поверхности этого цилиндра (40); вероятность же взаимодействия катионов с поверхностью граней TOT-слоя должна быть пропорциональна площади сферы радиусом r, за вычетом площади пояса сферы того же радиуса (41), с высотой h:

$$P_{An^{-}} = 2\pi rh \quad (40)$$

$$P_{Kat^{+}} = 4\pi r^{2} - 2\pi rh \quad (41)$$

$$\frac{P_{An^{-}}}{P_{Kat^{+}}} = \frac{2\pi rh}{4\pi r^{2} - 2\pi rh} = \frac{h}{2r - h} \quad (42)$$



Рисунок 41 – Модель элементарного алюмосиликатного слоя монтмориллонита

Известно [159], что латеральный размер индивидуального алюмосиликатного слоя колеблется в пределах 10-300 нм. Толщина же индивидуального ТОТ-пакета (*h*) составляет 0,9 нм. Однако даже при r = 10 нм из (42) получим: $\frac{P_{An}}{P_{Kat}} = \frac{0.9}{2*10-0.9} \approx 0.05 \ll 1.$

Соотношение (42), с учётом, что r >> h, показывает, что вероятность взаимодействия аниона с комплиментарным ему адсорбционным центром на

поверхности алюмосиликатного слоя крайне незначительна, чем и объясняется низкое значение адсорбционной ёмкости по анионам у природного монтмориллонита.

Следовательно, если добиться перераспределения поверхности частиц (S_{vacm}) монтмориллонита таким образом, чтобы основная её доля приходилась на поверхность рёбер алюмосиликатных слоёв (т.е. фактически "склеивая" слои вместе и препятствуя деламинации структуры, а также блокируя доступ в межслоевое пространство), можно увеличить адсорбционную способность минерала в отношении анионов.

Таким образом, можно сформулировать общее правило для регулирования адсорбционной способности монтмориллонита.

Независимо от способа модифицирования поверхности, необходимо стремиться к:

- созданию условий, при которых $S_{peo}/S_{vacm} < S_{epah}/S_{vacm}$, для увеличения адсорбционной способности минерала в отношении катионов;

- созданию условий, при которых $S_{peo}/S_{vacm} > S_{cpah}/S_{vacm}$, для увеличения адсорбционной способности минерала в отношении анионов;

где S_{vacm} – общая площадь поверхности частиц адсорбента; S_{peo} – площадь поверхности рёбер алюмосиликатного слоя; S_{pah} – площадь поверхности граней алюмосиликатного слоя.

Подобный подход, с одной стороны, позволяет объяснить с единых позиций инверсию адсорбционных свойств монтмориллонита в результате его модифицирования различными методами, а с другой, является теоретической базой для разработки новых методов модифицирования минерала под заранее заданные цели.

3.4 Монтмориллонит, модифицированный раствором метасиликата натрия

Основным технологическим недостатком метода модифицирования монтмориллонита катионными поверхностно-активными веществами является нестабильность органо-минеральной структуры получаемых адсорбентов, вследствие чего модификатор постепенно вымывается в раствор и материал теряет свои функциональные свойства. Причиной этого является сравнительная слабость электростатических сил, удерживающих молекулы КПАВ на поверхности алюмосиликатного слоя, а также дисперсионных сил, удерживающих слои вместе в составе единого агрегата. Следовательно, для предотвращения деламинации алюмосиликатного каркаса монтмориллонита в водной среде необходимо провести интеркаляцию в межслоевое пространство веществ, способных образовывать прочные ковалентные связи с базальными атомами кислорода Т-сеток минерала, при этом объёмно заполняя межслоевое пространство минерала.

Наиболее близкой по химическому составу и структуре к Т-сеткам монтмориллонита является аморфная форма диоксида кремния (силикагель). Известны методы пилларирования, в которых для увеличения текстурных характеристик В межслоевое пространство минерала вводятся не алюмокислородные, а кремнекислородные столбцы [93, 160, 161]. Если же вместо интеркаляции единичных пилларов, увеличивающих межплоскостное расстояние объёмно монтмориллонита, заполнить пространство между его алюмосиликатными слоями аморфным SiO₂, то полученный материал, после термической обработки, должен обладать повышенной устойчивостью к расслаиванию в водной среде и, в соответствии с предлагаемой гипотезой – повышенным значением адсорбционной ёмкости в отношении анионов.

Задачей настоящего исследования являлось изучение возможности увеличения адсорбционной ёмкости монтмориллонита в отношении анионов посредством предотвращения деламинации его каркаса в водной среде за счёт введения в межслоевое пространство кластеров аморфного SiO₂, блокирующих доступ к внутренней отрицательно заряженной поверхности ТОТ-слоёв минерала и увеличивающих силу связи между ними;

3.4.1 Принцип метода

Принцип метода заключается в кислотном осаждении аморфного кремнезёма из силиката натрия, концентрированным раствором которого заполнены поры монтмориллонита. В результате такого модифицирования межслоевое пространство минерала объёмно блокируется кластерами силикагеля, сшивающими вместе родственные им по химической природе Т-сетки соседних алюмосиликатных слоёв, приводя к образованию прочно связанной...–TOT–*O–Si– O*–TOT–... многослойной структуры.

Последовательность технологических операций предлагаемого метода включает стадии: насыщения монтмориллонита концентрированным раствором метасиликата натрия, отделения осадка от раствора, его промывки, гидролиза метасиликата в межслоевом пространстве, старения межслоевого гидрогеля и его термической дегидратации (рисунок 42).



Рисунок 42 – Принцип модифицирования монтмориллонита концентрированным раствором метасиликата натрия

3.4.2 Объекты исследования

С целью исследования характера влияния параметров технологического процесса была исследована адсорбционная способность в отношении анионов Cr₂O₇²⁻ тринадцати образцов модифицированного метасиликатом натрия монтмориллонита, приготовленных при различных условиях (таблица 22).

Название образца	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	3	И	К	Л	М	Н
ω (Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O), %	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	10	5	20
SiO ₂ :ММТ, масс. %	80	80	80	80	80	80	80	80	30	10	80	80	80
Время модиф., ч	2	2	2	2	2	2	2	5	2	2	2	2	2
Т°С модиф	20	20	20	20	20	20	60	20	20	20	20	20	20
Промывка №1	да	да	да	да	да	нет	да						
рН р-ра кислоты	1	1	1	1	5,5	1	1	1	1	1	1	1	1
Промывка №2	да	нет											
Сушка/старение	да	да	нет	да									
Т°С прокаливания	200	200	200	400	200	200	200	200	200	200	200	200	200

Таблица 22 – Условия синтеза образцов монтмориллонита, модифицированного метасиликатом натрия

Для приготовления каждого образца адсорбента, навеску глины Таганского месторождения, с размером частиц <500 мкм, смешивали с водным раствором метасиликата натрия с концентрацией от 5 масс. % до 20 масс. %. Соотношение SiO₂:MMT изменялось от 10 масс. % до 80 масс. %. Полученную суспензию интенсивно перемешивали в течение 2–5 часов, при температуре 20°C–60°C. После отделения от раствора, осадок глины промывался дистиллированной водой и подвергался кислотной обработке раствором H_2SO_4 со значениями рH = 1 или 5. Массовое отношение T:Ж во время кислотной обработки составляло 1:2,5. Далее осадок сушился на воздухе в течение 24 часов при комнатной температуре, и подвергался термической обработке в течение 3 часов при температуре 200°C или 400°C. Образец В подвергался термической обработке непосредственно после обработки кислотой. Для приготовления образца Н навеска глины измельчалась на лабораторной мельнице в течение 20 мин.

3.4.3 Результаты исследования

3.4.3.1 Характеристики материала

Текстурные свойства всех образцов уменьшились по сравнению с исходным монтмориллонитом, что свидетельствует о блокировании межслоевого пространства минерала (таблица 23). Степень блокирования увеличивалась с

увеличением концентрации раствора метасиликата натрия и массового соотношения SiO₂:глина.

Образец	$S_{ m BET},$ ${ m m}^2/{ m c}$	V _s , см ³ /г	V _{ми} , см ³ /г	Образец	${ m S}_{ m BET},$ ${ m m}^2/{ m c}$	V _s , см ³ /г	V _{ми} , см ³ /г
MMT	73,6	0,075	0,035	Ж	2,8	0,010	0,002
А	10,8	0,037	0,004	3	6,1	0,021	0,002
Б	2,8	0,013	0,001	И	14,4	0,035	0,006
В	9,7	0,031	0,005	К	14,9	0,014	0,007
Γ	14,9	0,029	0,006	Л	7,16	0,018	0,003
Д	49,4	0,056	0,022	М	8,9	0,028	0,004
Е	17,1	0,023	0,006	Н	2,7	0,011	0,001

Таблица 23 – Текстурные свойства образцов

О блокировании межслоевого пространства монтмориллонита также катионообменной свидетельствует значительное уменьшение ёмкости модифицированных образцов по сравнению с исходным минералом (таблица 24). Катионообменная ёмкость образца становилась тем меньше, чем меньше были его текстурные свойства. При этом, данные элементного анализа показывают, что суммарное содержание обменных межслоевых катионов (Ca+Na) до и после (таблица модифицирования остаётся практически неизменным 25), что свидетельствует об ИХ блокировании межслоевом пространстве В монтмориллонита.

Таблица 24 – Катионообменная ёмкость модифицированных образцов и исходного монтмориллонита

Образец	Катионообменная ёмкость, смоль (Кат ⁺)/кг	Образец	Катионообменная ёмкость, смоль (Кат ⁺)/кг
MMT	41,8	Ж	7,3
А	14,7	3	9,5
Б	3,4	И	15,85
В	6,9	К	17,8
Γ	5,7	Л	6,1
Д	34,2	М	7,4
E	22,4	Н	2,8

По данным ИК-спектроскопии (рисунок. 43) у образцов модифицированного монтмориллонита увеличилась интенсивность полосы с максимумом при 1040 см⁻¹, соответствующей ν (Si–O) валентным колебаниям, полосы с максимумом при 520 см⁻¹, соответствующей δ (Al–O–Si) деформационным колебаниям, а также полосы с максимумом при 466 см⁻¹, соответствующей δ (Si–O–Si) деформационным колебаниям, что свидетельствует об образовании в структуре минерала дополнительных кремне-кислородных структур, родственных по химической природе Т-сеткам монтмориллонита [154, 156]. Увеличение интенсивности этих полос становилось тем значительнее, чем выше была концентрация раствора метасиликата натрия и массовое соотношение SiO₂:глина.

Уменьшение интенсивности полосы с максимумом при 3430 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям v (H–O–H) групп и полосы с максимумом ~1642 см⁻¹, соответствующей деформационные колебания δ (H–O–H - групп) адсорбционной воды связано с термической дегидратацией минерала в результате прокаливания.

Уменьшение интенсивности широкой полосы с максимумом при 3630 см⁻¹ соответствующей v (Al, Mg–OH) валентным колебаниям связано с кислотной обработкой монтмориллонита [67].



Рисунок 43 – Изменения в инфракрасном спектре модифицированного

Na₂SiO₃ монтмориллонита на примере образцов Б, Н и И

Увеличение относительной доли кремния в модифицированных образцах подтверждается также данными элементного анализа (таблица 25). Соотношение

Si/Al увеличивалось при увеличении концентрации раствора метасиликата натрия и массового соотношения SiO₂:глина. Также в составе модифицированных образцов появляется сера, что связано с использованием в процессе кислотной обработки минерала серной кислоты. Минимальное содержание серы наблюдается в образце A, подвергшемся дополнительной промывке водой после кислотной обработки. Можно предположить, что оставшаяся часть серы представлена сульфат-анионами, компенсирующими центры положительного поверхностного заряда адсорбента (Al/Si[OH₂]⁺·1/2SO₄²⁻) и не удаляемыми при промывке.

Данные рентгенофазового анализа (рисунок 44) показывают, что после модифицирования монтмориллонита раствором метасиликата натрия происходит расстояния. увеличение Ha его межплоскостного дифрактограммах модифицированных образцов отсутствуют иные дифракционные пики, нежели свойственные монтмориллониту, а также примеси кварца $(26,7^{\circ}).$ Это свидетельствует, что образующиеся в межслоевом пространстве монтмориллонита дополнительные кремне-кислородные структуры имеют аморфный характер.

Таблица 25 – Элементный анализ образцов монтмориллонита модифицированного раствором силиката натрия

Ofmanau	С	0	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Si/Al	Ca+Na
Образец	масс. %								ат. %		
MMT	4,88	56,72	0,52	1,53	7,86	24,21	-	0,89	3,39	3,08	0,036
А	3,41	58,92	0,62	1,45	7,31	24,05	1,62	0,38	2,24	3,29	0,042
Б	3,05	65,55	0,63	1,13	5,1	18,93	3,15	0,57	1,89	3,71	0,046
В	2,9	69,06	0,94	0,75	5,05	16,79	3,17	0,19	1,15	3,32	0,038
Γ	3,42	67,12	0,59	1,75	4,41	15,35	5,01	0,51	1,84	3,48	0,039
Д	4,01	62,82	0,71	1,27	5,86	18,25	4,27	0,34	2,47	3,11	0,047
Е	3,81	64,82	0,87	1,29	5,41	17,26	3,76	0,37	2,41	3,19	0,043
Ж	3,18	66,52	0,74	1,1	4,68	16,99	4,24	0,45	2,1	3,63	0,038
3	3,09	67,01	0,61	0,93	4,57	16,33	5,23	0,44	1,79	3,57	0,041
И	3,14	67,22	0,71	1,12	4,62	15,47	5,35	0,41	1,96	3,35	0,045
К	3,97	67,21	0,78	1,24	4,4	14,12	6,04	0,43	1,81	3,21	0,036
Л	3,95	67,20	0,44	1,25	4,27	14,48	5,44	0,69	2,28	3,39	0,041
М	3,39	67,84	0,51	0,9	4,49	15,15	5,15	0,74	1,83	3,37	0,043
Н	3,39	66,17	0,69	0,91	4,72	17,86	3,82	0,51	1,93	3,78	0,045



Рисунок 44 – Рентгеновские дифрактограммы, на примере: 1 - исходного монтмориллонита, 2 – образца Б, 3 – образца Н, 4 – образца И.

Ha основании приведённых данных можно сделать вывод, что модифицирование монтмориллонита раствором метасиликата натрия, приводит к блокированию межслоевого пространства минерала кремне-кислородными аморфными структурами, которые одновременно увеличивают силу связи между его алюмосиликатными слоями и препятствуют деламинации структуры минерала в воде, что подтверждается данными оптической микроскопии (рисунок 45).



Рисунок 45 – Оптическая микроскопия, на примере: частиц исходного монтмориллонита в сухом состоянии (1-а) и в воде (2-а); частиц образца Н в сухом состоянии (1-б) и в воде (2-б)

Сравнение морфологии модифицированного частиц исходного И монтмориллонита показало, что доля и размер агрегатов из алюмосиликатных слоёв значительно увеличивается у модифицированного образца. Исходный монтмориллонит представлен характерными для этого минерала хорошо различимыми ламинарными структурными единицами – доменами, внешне напоминающими "дубовые листья" или "кукурузные хлопья" [52, 53, 102, 162, 163], хаотично расположены друг относительно друга (рисунок 46). которые Модифицированный монтмориллонит представлен агломератами, состоящими из множества "склеенных" вместе ламинарных доменов, пространство между которыми объёмно заполнено, в результате чего формируется монолитное образование. На его поверхности расположены выступающие наружу рёбра алюмосиликатных доменов, в то время как большая часть поверхности их граней оказывается заблокированной (рисунок 47). Следовательно, модифицирование монтмориллонита метасиликатом натрия приводит к объёмному блокированию порового пространства монтмориллонита.



Рисунок 46 – Результаты сканирующей электронной микроскопии частиц исходного монтмориллонита при различных увеличениях



Рисунок 47 – Результаты сканирующей электронной микроскопии частиц модифицированного монтмориллонита при различных увеличениях

Поверхностный заряд частиц модифицированных образцов претерпел существенные изменения (таблица 26). У всех образцов, за исключением образца Д, произошла перезарядка поверхности частиц. Знак ζ-потенциала образца Д остался отрицательным, однако его модуль уменьшился в 2 раза по сравнению с исходным монтмориллонитом. Прослеживается зависимость между изменением текстурных характеристик модифицированного монтмориллонита и модулем/знаком электрокинетического потенциала поверхности его частиц. Чем меньше становилось значение текстурных свойств, тем больше был сдвиг ζ-потенциала в положительную область, что согласуется с предложенной гипотезой.

	,	1	, I ,	1				
модифицированного раствором силиката натрия								
	Образец	ζ-потенциал, мВ	Образец	ζ-потенциал, мВ				
	MMT	-23,8	Ж	+4,9				
	А	+1,8	3	+3,7				
	Б	+6,9	И	+3,1				
	В	+5,5	К	+1,7				
	Γ	+4,6	Л	+3,6				

Таблица 26 – Электрокинетические потенциалы образцов монтмориллонита Ν

3.4.3.2 Адсорбционные свойства материала

Μ

Η

+2,9

+10.7

-11.8

+0.8

Д

E

Адсорбционная способность В отношении анионов образцов V монтмориллонита, модифицированного раствором метасиликата натрия была исследована на примере хромат-оксоанионов при различных значениях рН среды (таблица 27).

Таблица 27 – Адсорбционная способность образцов модифицированного монтмориллонита в отношении анионов Cr₂O₇²⁻

Образец	C	д, мг (<i>Cr</i>)/	Г	Ofnanou	q, мг (<i>Cr</i>)/г		
	pH=3	pH=7	pH=10	Ооразец	pH=3	pH=7	pH=10
MMT	0,07	0	0	Ж	1,07	0,84	0,61
А	0,39	0,31	0,21	3	0,84	0,79	0,42
Б	1,24	0,98	0,79	И	0,43	0,34	0,24
В	1,01	0,89	0,77	К	0,41	0,33	0,25
Γ	0,8	0,68	0,47	Л	0,68	0,57	0,46
Д	0,12	0	0	М	0,54	0,42	0,35
E	0,29	0,26	0,23	Н	1,38	1,05	0,91

Как видно из представленных данных, способность адсорбировать анионы в нейтральной среде появилась лишь у образцов с положительным значением ζпотенциала поверхности их частиц. Чем выше было значение ζ-потенциала и меньше текстурные свойства образца, тем лучше он адсорбировал хроматоксоанионы, что согласуется с предложенной гипотезой о зависимости адсорбционной способности монтмориллонита от типа доступной для адсорбтива поверхности его алюмосиликатных слоёв.

Увеличение адсорбции при уменьшении pH среды может свидетельствовать о том, что центрами адсорбции являются силанольные и алюминольные группы на наружной боковой поверхности алюмосиликатных слоёв, поскольку это единственные pH-зависимые центры в структуре монтмориллонита.

В пользу адсорбции на силанольных/алюминольных группах монтмориллонита говорит и тот факт, что величина адсорбции хроматоксоанионов за равный промежуток времени, примерно одинакова у показавших наилучшие результаты образцов Б, Ж и Н и монтмориллонита, модифицированного хлоридом дидецилдиметиламмония (рисунок 24). Изменение текстурных свойств и ζ-потенциала этих образцов, также примерно одинаковы.

Различие значениях величины адсорбции образцов, В анионов V модифицированных при различных условиях, можно объяснить с позиций зольгель процесса образования аморфного кремнезема, блокирующего межслоевое пространство монтмориллонита. Величина адсорбции анионов увеличивалась по мере роста концентрации раствора силиката натрия (сравнение образцов Б, Л, М и Н) и массового соотношения SiO₂:глина (сравнение образцов Б, И, К и Н). Следовательно, чем больше содержание "блокирующего" поры агента, тем полнее экранирована внутренняя отрицательно заряженная поверхность монтмориллонита и тем выше величина адсорбции анионов. Температура и время обработки исходного монтмориллонита раствором метасиликата натрия не оказывали существенного влияния на конечный результат (сравнение образцов Б, Ж и З). Можно предположить, что 2-х часов достаточно для заполнения порового пространства минерала раствором метасиликата натрия. Увеличение температуры и времени модифицирования способствует лишь большему расслаиванию частиц монтмориллонита.

Стадия 1-й промывки необходима, вследствие особенностей золь-гель процесса образования аморфного кремнезема. Первый этап данного процесса включает две конкурирующие стадии: гидролиз и поликонденсацию. Быстрое понижение pH (образец Е) благоприятствует гидролизу и образованию большого количества зародышей новой твёрдой фазы, которые не успевают вырасти. Стадия

106

1-й промывки позволяет снижать значение pH постепенно, в результате чего поликонденсация и рост частиц начинают преобладать над образованием новых зародышей. Поэтапное снижение pH приводит к образованию частиц аморфного кремнезема различного диаметра (1-20 нм), блокирующих поры монтмориллонита различного размера. Образцы, подвергавшиеся промывке водой до кислотной обработки, лучше адсорбировали хромат-оксоанионы. Относительно большие частицы аморфного кремнезема образуются при нейтральном значении pH. Такие частицы не способны блокировать микропоры монтмориллонита, как видно из значения текстурных характеристик образца Д, не подвергавшегося обработке кислотой. Электрокинетический потенциал этого образца остался отрицательной величиной, а величина адсорбции анионов на нём, как и у исходного монтмориллонита, была близка к нулю.

Более того, значение pH = 5,5 является недостаточным для протонирования терминальных алюминольных и силанольных групп на поверхности рёбер алюмосиликатных слоёв, поскольку точка нулевого заряда монтмориллонита находится в нейтральной области значений pH [164].

Данный вывод также подтверждается сравнением кривых прямого кислотноосновного титрования суспензий различных образцов 0,02 М раствором NaOH (рисунок 48). У исходного монтмориллонита, как и у образца Д практически отсутствует начальный пологий участок кривой. После добавления 0,4-0,6 мл титранта начинается скачок титрования, который легко обнаруживается на дифференциальной кривой. Отсутствие плато на начальном участке кривой титрования является следствием очень низкого содержания кислотных центров на поверхности частиц адсорбента: 0,07 ммоль/г у исходного монтмориллонита и 0,09 ммоль у образца Д. У образца Н, имевшего наибольшее положительное значение ζпотенциала, V_{т.э.}= 7,4 мл и соответственно 0,74 ммоль/г кислотных поверхностных центров (увеличение на порядок).

Необходимость стадии сушки обусловлена явлением синерезиса. Окончательная структура аморфного кремнезема, блокирующего межслоевое

пространство монтмориллонита, формируется в процессе старения, сопровождающего стадию сушки.



Рисунок 48 – Кривые потенциометрического титрования суспензий образцов исходного ММТ и модифицированного монтмориллонита (образцы Д, Н)

Более высокое значение величины адсорбции анионов у образца Н по сравнению с образцом Б связано со степенью измельчения частиц исходного монтмориллонита. Увеличение дисперсности частиц приводит к увеличению доли поверхности рёбер, с расположенными на ней алюминольными и силанольными группами, по отношению к их общей суммарной поверхности (S_{peo}/S_{vacm}). Таким образом, условия модифицирования образца Н следует считать оптимальными.

3.4.3.3 Селективность адсорбции анионов на модифицированном монтмориллоните и механизм адсорбции

Исследование зависимости адсорбции анионов на модифицированном монтмориллоните от внешних параметров (температура, pH, ионная сила раствора), а также от природы и свойств адсорбтива (молекулярная масса, заряд аниона, химическая струткура) было проведено на примере анионных азокрасителей, у которых форма аниона не зависит от кислотности среды в широком диапазоне pH. Спектр поглощения этих красителей в УФ и видимой области остаётся неизменным в интервале pH 1-11, что позволяет связать изменение величины адсорбции в зависимости от кислотности среды с
протонированием поверхностных групп адсорбента, а не с формой существования адсорбтива в растворе. В качестве адсорбента был использован образец Н модифицированного монтмориллонита, как показавший лучшую адсорбционную способность из всех.

Образец Н, в отличие от исходного монтмориллонита, адсорбировал из раствора анионные красители. Независимо от вида красителя, скорость адсорбции была достаточно высока, а равновесие наступало в течение 10-15 минут (рисунок 49). Аппроксимация кинетических данных стандартными кинетическими моделями (таблица 28) показала, что наиболее подходящей для описания кинетики адсорбции является модель псевдо-второго порядка, предполагающая, что поверхностная группа адсорбента и адсорбат взаимодействуют друг с другом по реакции второго порядка. Аппроксимация данных диффузионной моделью Бойда показала, что значительное влияние на скорость адсорбции оказывает внешняя диффузия адсорбтива к поверхности адсорбента (рисунок 50). Внутренняя диффузия не оказывала значительного влияния на адсорбцию, поскольку адсорбент практически не содержит пор (рисунок 51). Влияние внутренней диффузии приобретает значение только после достижения 95% от равновесной величины адсорбции.



Рисунок 49 – Кинетические кривые адсорбции анионных красителей на образце H, 20°C

Таблица 28 – Кинетические параметры адсорбции анионных красителей на образце H, 20°C ($\chi^2_{{}_{табл}}=16,919$)

Модель Лагергрена						
Краситель	$k_1(Muh^{-1})$	$q_e(M$	12/2) exper.	qe (MZ/Z) cal.	R^2	χ^2
Азорубин	0,423	,	2,39	1,05	0,949	0,019
Chocolate brown	0,354	,	3,64	1,32	0,959	0,084
Synosol blue	0,223	4	4,47	1,29	0,870	0,043
Black PN	0,710	4	4,60	2,95	0,972	0,271
Модель Хо						
Краситель	k₂ (г/(мг∙мин))	$q_e(MZ/Z)$ exper.		qe (MZ/2) cal.	R^2	χ^2
Азорубин	1,33	2,39		2,43	0,999	0,013
Chocolate brown	1,10		3,64	3,67	0,999	0,014
Synosol blue	0,75	4	4,47	4,51	0,999	0,004
Black PN	1,21	4	4,60	4,65	0,999	0,007
	Модель З	ельдое	зича-Ченс	а-Клейтона		
Краситель	α, мг/(г·мин)·1	0-5	β, г/мг		R^2	χ^2
Азорубин	0,177			6,03	0,861	0,018
Chocolate brown	6,81			6,26	0,938	0,044
Synosol blue	7,51		4,01		0,899	0,015
Black PN	24,19			5,11	0,927	0,005



Рисунок 50 – Кинетические кривые адсорбции анионных красителей в координатах модели Бойда для случая внешнедиффузионного торможения



Рисунок 51 – Кинетические кривые адсорбции анионных красителей в координатах модели Вебера-Морриса

Величина адсорбции анионных красителей увеличивалась при повышении температуры (рисунок 52, 53), что более характерно для хемосорбции.



Рисунок 52 – Изотермы адсорбции анионных красителей на образце H, 20°C





Из представленных графиков следует, величина адсорбции что увеличивается при увеличении молекулярной массы аниона и его заряда. Рост величины адсорбции более выражен в случае увеличения ПО модулю отрицательного заряда адсорбируемых анионов при близких по значению величинах их молекулярной массы (сравнение адсорбции красителей Synosol blue и Black PN), и менее выражен в случае увеличения молекулярной массы при одинаковом заряде анионов (сравнение адсорбции красителей Азорубина и Chocolate brown), что может свидетельствовать о слабости дисперсионной составляющей межмолекулярного взаимодействия между адсорбентом И красителями. Вместе с тем, увеличение адсорбции вместе с ростом температуры не характерно для электростатической составляющей межмолекулярного взаимодействия, энергия которого уменьшается с увеличением температуры, что может свидетельствовать в пользу протекания поверхностной химической реакции.

Конкретный механизм взаимодействия анионов красителя с силанольными/алюминольными группами вероятно будет различаться в зависимости от строения молекул адсорбтива. В случае красителей Black PN и Synosol blue, содержащих в своей структуре аминогруппы, можно предполагать образование поверхностного химического соединения, образуемого по механизму частичного переноса протона, после первоначальной быстрой стадии физической адсорбции:

$$\text{Si-OH}_2^+ + \text{R-NH-R'} \rightarrow \text{SiOH-H+-HN}$$

R

Об этом свидетельствует появление на ИК-спектре адсорбента после адсорбции красителей полосы слабой интенсивности $1400 - 1490 \text{ см}^{-1}$, характерной для замещённых катионов аммония [174, 175]. В случае Азорубина и Chocolate brown не содержащих аминогруппы, взаимодействие с центрами адсорбции реализуется посредством образования водородных связей, о чём свидетельствует некоторое расширение и смещение полосы валентных колебаний ОН-групп ($\lambda_{max} = 3300 \text{ см}^{-1}$) в коротковолновую область.

Адсорбция красителей уменьшалась при увеличении ионной силы раствора, что может свидетельствовать о конкуренции между анионами красителя и фонового электролита за адсорбционные участки на поверхности адсорбента (рисунок 54).



Рисунок 54 – Изотермы адсорбции красителя Black PN при различных значениях ионной силы раствора

Величина адсорбции зависела от рН среды, увеличиваясь при сдвиге в кислотную область и уменьшаясь при сдвиге в щелочную (рисунок 55), что

подтверждает предположение о том, что роль адсорбционных центров выполняют силанольные и алюминольные группы адсорбента.



Рисунок 55 – Изотермы адсорбции красителя Synosol blue при различных значениях pH среды

Аппроксимация экспериментальных данных стандартными адсорбционными моделями показала, что для описания процесса адсорбции удовлетворительно подходит модель Ленгмюра (таблица 29, 30).

Значения характеристической энергии адсорбции *E*, вычисленные на основании модели Дубинина-Радушкевича, находятся в интервале 8 *кДж/моль* < *E* < 16 *кДж/моль*, что свидетельствует о хемосорбционном механизме адсорбции красителей.

Принимая, что модель Ленгмюра лучше других отражает рассматриваемые адсорбционные процессы, константа равновесия *K*_L была использована для расчёта термодинамических функций адсорбции (таблица 31).

Эндотермический характер процесса также свидетельствует в пользу протекания хемосорбции красителей на поверхности модифицированного монтмориллонита.

Значения фактора разделения показывают, что с увеличением массы и заряда аниона красителя увеличивается степень термодинамического сродства адсорбата с поверхностью адсорбента (таблица 32) [107], достаточно низкая для Азорубина, и свидетельствующая о практически необратимом характере адсорбции в случае Black PN.

Модель Ленгмюра						
Образец	$K_L \cdot l$	0 ⁻⁴ , л/моль	q_{\circ}	∞·10 ⁶ , моль/г	R^2	χ^2
Азорубин		0,39		6,28	0,996	0,014
Chocolate brown		0,46		8,99	0,947	0,305
Synosol blue	2,29			10,68	0,997	0,007
Black PN		31,18		9,55	0,996	0,011
		Mo	дель Ф	рейндлиха		
Образец	β· <i>1</i>	0 ² , моль/г		n	R^2	χ^2
Азорубин		9,56		0,90	0,994	0,060
Chocolate brown		1,24		1,15	0,917	0,381
Synosol blue		0,38		1,52	0,985	0,012
Black PN		0,02		3,27	0,907	0,074
		M	[одель	Тёмкина		
Образец	$f_T \cdot 10^{-5}$, моль ² /Дж · г		K	К _{Lo} ·10 ⁻⁵ , л/моль	R^2	χ^2
Азорубин	8,19			0,92	0,874	0,495
Chocolate brown	8,22		1,46		0,929	0,061
Synosol blue	4,50			2,59	0,971	0,041
Black PN		6,02		51,12	0,983	0,017
		Моде.	ль Фло	ри-Хиггинса		·
Образец	<i>K_{FH}·10⁻², л/моль</i>			NFH	R^2	χ^2
Азорубин		457,42		45,1	0,564	17,897
Chocolate brown		3,49		13,5	0,345	16,283
Synosol blue		1,90		8,3	0,766	1,034
Black PN		21,83		1,6	0,975	0,154
		Модель	Редли	ха-Петерсона		
Образец	i	<i>K_{RP}·10⁻³, л/</i> л	10ЛЬ	$q_\infty{\cdot}10^5$, моль/г	R^2	χ^2
Азорубин	0,84	0,28		66,93	0,623	6,139
Chocolate brown	0,95	4,02		1,48	0,898	0,245
Synosol blue	0,77	3,15		9,11	0,984	0,005
Black PN	0,87	14,48		3,43	0,998	0,012
		Модель Д	<i>Įубини</i>	на-Радушкевича		
Образец	Е, н	Дж/моль	q_r	_n ·10⁴, моль/г	R^2	χ^2
Азорубин		8,15		2,99	0,993	0,073
Chocolate brown		8,40		1,40	0,932	0,032
Synosol blue		9,84		1,14	0,991	0,008
Black PN		14.93	0.35		0.930	0.056

Таблица 29 – Параметры адсорбционных моделей, 20°С ($\chi^2_{табл}$ =14,067)

Модель Ленгмюра						
Образец	<i>K</i> _L , л/	моль·10 ⁻⁴	<i>q</i> ∞·10 ⁶ , моль/г		R^2	χ^2
Азорубин		0,67		6,20	0,994	0,105
Chocolate brown		0,70		9,50	0,995	0,186
Synosol blue		2,57		13,61	0,999	0,002
Black PN	3	33,50		10,44	0,999	0,004
		Мод	ель (Фрейндлиха		·
Образец	β·10	² , моль/г		n	R^2	χ^2
Азорубин		4,18		0,83	0,992	0,114
Chocolate brown		3,95		0,86	0,992	0,173
Synosol blue		0,62		1,48	0,989	0,161
Black PN		0,03		3,16	0,908	0,923
		Ma	эдели	ь Тёмкина		
Образец	$f_T \cdot 10^{-5}$, моль²/Дж·г		<i>K</i> _{Lo} ·10 ⁻⁵ , л/моль	R^2	χ^2
Азорубин		4,50		0,97	0,915	0,095
Таблица 30. Продолжение						
Chocolate brown	3,41			1,12	0,939	0,174
Synosol blue		3,52		2,94	0,977	0,732
Black PN	5,43			5,25	0,987	0,146
		Модел	ь Фл	ори-Хиггинса		
Образец	$K_{FH} \cdot l$	0 ⁻³ , л/моль		NFH	R^2	χ^2
Азорубин	2	22,31		18,7	0,703	7,930
Chocolate brown	9	92,09	16,4		0,607	4,079
Synosol blue		0,17		6,8	0,738	5,322
Black PN		2,21		1,4	0,983	1,070
		Модель .	Редл	иха-Петерсона		
Образец	i	$K_{RP} \cdot 10^{-4}$, л/м	ОЛЬ	$q_\infty{\cdot}10^5$, моль/г	R^2	χ^2
Азорубин	0,95	0,28		0,69	0,673	6,139
Chocolate brown	0,95	1,3		0,83	0,692	1,880
Synosol blue	0,99	21,99		1,56	0,998	0,007
Black PN	0,9	17,21		2,83	0,999	0,005
		Модель Ду	убин	ина-Радушкевича		
Образец	Е, кД	Дж/моль		qm, моль/г·10 ⁵	R^2	χ^2
Азорубин		8,21		8,25	0,993	0,008
Chocolate brown		8,41		9,66	0,994	0,101
Synosol blue	1	1,11		16,33	0,995	0,008
Black PN	1	15,74	14,04		0,934	0,679

Таблица 30 – Парамо	етры адсорбционных	моделей,	60°С (х ² табл=14,067)
---------------------	--------------------	----------	-----------------------------------



Рисунок 56 – К выбору оптимального значения коэффициента *i* в модели Редлиха-Петерсона, при 20°С



Рисунок 57 – К выбору оптимального значения коэффициента *i* в модели Редлиха-Петерсона, при 60°С

1	1	8

Азорубин	Chocolate brown	Synosol blue	Black PN		
$\Delta G, \kappa Дж/моль$					
-20,2	-20,5	-24,4	-30,8		
	ΔH , кДж/моль				
10,7	8,6	5,4	4,5		
ΔS , кДж/(K ·моль)					
0,10	0,09	0,09	0,11		

Таблица 31 – Термодинамические функции адсорбции, 20°С

T (20	n	1		D		v
Гаолина	52-	Значения	фактора	разлеления	Кт	лля анионных	красителеи
тастица			The property of the property o	разденении	- •L	And anniembra	np ao mini on om

Vragutatu	ти	С _о , моль/л·10 ⁵							
краситель	Ι, Κ	1	2	3	4	6	8	9	10
Apopulati	293	0,962	0,926	0,893	0,863	0,807	0,758	0,736	0,715
Азорубин	333	0,937	0,881	0,832	0,788	0,712	0,650	0,622	0,597
Chocolate	293	0,956	0,916	0,878	0,844	0,783	0,731	0,707	0,684
brown	333	0,934	0,877	0,826	0,780	0,703	0,640	0,612	0,587
Superal Dive	293	0,814	0,686	0,593	0,522	0,421	0,353	0,327	0,304
Syllosof Diue	333	0,795	0,660	0,564	0,493	0,393	0,327	0,302	0,280
D1a alz DN	283	0,243	0,138	0,097	0,074	0,051	0,039	0,034	0,031
DIACK FIN	333	0,230	0,130	0,090	0,069	0,047	0,036	0,032	0,029

3.4.3.4 Зависимость величины адсорбции от содержания монтмориллонита в исходном минерале

Для проведения исследования были использованы два образца модифицированной глины: Таганского месторождения с 95 масс. % содержанием монтмориллонита и месторождения "Поляна" с содержанием монтмориллонита – 56 масс. %. Оба образца были модифицированы при условиях, соответствующих образцу Н (см. таблицу 22). Адсорбционная способность модифицированных глин была исследована на примере анионного красителя Black PN (рисунок 58).



Рисунок 58 – Изотермы адсорбции красителя Black PN на модифицированных глинах с различным содержанием монтмориллонита

Величина адсорбции Black PN уменьшалась в 2-2,5 раза при таком же уменьшении содержания монтмориллонита в исходной глине. Следовательно, адсорбция анионов обусловлена именно содержанием монтмориллонита в исходном сырье и не связана с присутствием сопутствующих примесей.

3.4.3.5 Исследование возможности восстановления адсорбционной ёмкости адсорбента

Предполагаемый хемосорбционный механизм процесса адсорбции анионных красителей исключает возможность политермической десорбции адсорбата с поверхности адсорбента.

Для восстановления адсорбционной ёмкости адсорбента была исследована возможность окислительной деструкции молекул адсорбированного красителя пероксидом водорода по механизму Фентона-Раффа. В составе монтмориллонита содержится 1-3 масс. % железа в форме изоморфных замещений в О-сетках алюмосиликатных слоёв, которое может выступать в качестве катализатора образования в растворе активных ОН-радикалов [165–167]. Более того, адсорбционные центры модифицированного монтмориллонита – протонированные терминальные алюминольные и силанольные группы, являются кислотными

119

центрами Бренстеда, что давало основание предполагать возможность проведения реакции Фентона без понижения pH среды.

Для целей исследования, на образце Н проводилась адсорбция красителя Synosol blue c_o=40 мг/л. В дальнейшем, адсорбент отделяли от раствора красителя и помещали в дистиллированную воду. К полученной суспензии, с концентрацией твёрдой фазы 4 г/л, добавили двукратный стехиометрический избыток (от величины адсорбции красителя) 3 масс. % раствора пероксида водорода (43).

 $C_{29}H_{17}N_7S_3O_{11}Na_3Cl + 83H_2O_2 \rightarrow 29CO_2 + 7HNO_3 + 3NaHSO_4 + HCl + 86H_2O$ (43)

Суспензию интенсивно перемешивали при 20°С в течение 30 минут, после чего твёрдую фазу отделили от раствора и подвергли сушке при 50°С в течение 4 часов. Адсорбционная способность образца после деструкции адсорбата вновь была исследована на примере исходного раствора красителя. Содержание адсорбата на поверхности адсорбента контролировалось ИК-спектроскопией (рисунок 59).



Рисунок 59 – ИК-спектроскопия: а – образец Н до адсорбции; б – образец Н после адсорбции Synosol blue; в – образец Н после регенерации

Несмотря на то, что инфракрасная спектроскопия малоинформативна для идентификации азосоединений, так как валентное колебание группы –N≡N–

запрещено, на спектре адсорбента после адсорбции азокрасителя можно обнаружить новые полосы, отсутствовавшие в спектре исходного образца. Точная атрибуция этих полос весьма затруднительна ввиду, во-первых, сложности структуры молекулы Synosol blue и вызванного этим взаимного влияния функциональных групп, во-вторых, возможности образования поверхностного химического соединения адсорбтива с адсорбционными центрами адсорбента и перестройки электронной конфигурации молекул красителя, и в-третьих, маскирования многих вероятных характеристических полос адсорбтива интенсивными полосами химических связей алюмосиликатного каркаса и OHгрупп адсорбента.

После адсорбции красителя в спектре образца адсорбента появляются следующие полосы:

- полоса при ~765 см⁻¹ вероятно соответствует внеплоскостным деформационным колебаниям связи С–Н при бензольном кольце;

- полоса при ~1865 см⁻¹ может соответствовать связи C=O [168–170].

Интенсивности этих полос незначительны из-за малого содержания органического красителя на поверхности образца. После регенерации адсорбента пероксидом водорода полосы исчезают из спектра, что может свидетельствовать об окислительной деструкции молекул адсорбата.

Повторная адсорбция красителя на регенерированном адсорбенте проходила хуже. Величина адсорбции на исходном адсорбенте составляла $q_e^1 = 3,96*10^{-6}$ моль/г. Величина адсорбции после регенерации адсорбента пероксидом водорода составила $q_e^2 = 2,72*10^{-6}$ моль/г, т.е. адсорбционная ёмкость адсорбента уменьшилась на ~30%. Следовательно, с помощью окислительной деструкции адсорбата можно добиться лишь частичного восстановления адсорбционной способности. При этом адсорбент демонстрирует каталитическую активность в реакции Фентона-Раффа, даже без понижения pH среды и повышения температуры раствора, что позволяет предполагать возможность его использования в процессе окислительной очистки сточных вод от органических примесей в качестве эффективного и недорогого катализатора.

3.4.3.6 Изменение адсорбционной способности адсорбента при хранении

На примере раствора красителя Black PN *c*_o=15 мг/л была исследована зависимость адсорбционной способности образца Н от времени хранения.

Адсорбция на исследуемом образце, сразу после его приготовления составила $q_e = 1,94$ мг/г.

Образец Н был оставлен на хранение в течение 6 месяцев на открытом воздухе и в бюксе с плотно притёртой крышкой.

Адсорбция на исследуемом образце, по истечении указанного срока составила: $q_e^{\text{на воздухе}} = 1,85 \text{ мг/r}; q_e^{\text{в бюксе}} = 1,91 \text{ мг/r}.$ Следовательно, хранение в закрытой таре позволяет лучше сохранить адсорбционные свойства модифицированного монтмориллонита.

3.4.4 Выводы исследования

1. Монтмориллонит, модифицированный метасиликатом натрия, приобретает адсорбционную способность в отношении анионов, отсутствующую у исходного минерала.

2. Изменения в свойствах минерала в результате модифицирования метасиликатом натрия подчиняются правилу: чем полнее блокировано межслоевое пространство минерала и чем меньше степень его деламинации в водной среде, тем выше адсорбционная ёмкость по анионам.

3. Адсорбционная способность адсорбента зависит от условий модифицирования монтмориллонита и подчиняется закономерностям процесса образования аморфного кремнезема. Наилучшего результата удаётся достичь при максимальном блокировании всех видов пор монтмориллонита аморфным оксидом кремния в сочетании с протонированием его поверхностным групп.

4. Высокая скорость адсорбции, корреляция кинетических данных с моделью псевдо-второго порядка, а изотермы с моделью Ленгмюра, весомый вклад в скорость адсорбции внешней диффузии, критическое уменьшение текстурных свойств, а также корреляция величины адсорбции анионов с величиной электрокинетического потенциала позволяют сделать вывод, что адсорбционные

центры находятся на наружной поверхности адсорбента, а pH-зависимость величины адсорбции свидетельствуют, что адсорбционными центрами являются алюминольные и силанольные группы поверхности рёбер алюмосиликатных слоёв минерала.

5. Экзотермический характер адсорбции, увеличение адсорбции с ростом температуры, значения характеристической энергии, изменения на ИК-спектрах адсорбента после адсорбции позволяют заключить, что механизм адсорбции анионных красителей связан с образованием поверхностного химического соединения после предварительной стадии быстрой физической адсорбции . Установлено, что адсорбция увеличивается с ростом массы и заряда аниона, а также количества NH-групп в его структуре и уменьшается при наличии в растворе конкурирующего индифферентного электролита.

6. Монтмориллонит, модифицированный раствором метасиликата натрия, обладает каталитической активностью в реакции Фентона-Раффа окисления органических соединений пероксидом водорода.

7. Установлено, что модифицированный монтмориллонит сохраняет свою адсорбционную способность при хранении в закрытой таре.

4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА МОДИФИЦИРОВАНИЯ МОНТМОРИЛЛОНИТА РАСТВОРОМ МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ

В разделе представлены: технологическая схема получения адсорбента для анионов на основе монтмориллонита модифицированного метасиликатом натрия, расчет теоретического материального баланса, анализ возможного антропогенного воздействия производства на окружающую среду, рассмотрены возможные пути утилизации адсорбента.

4.1 Описание технологической схемы

Технологическая схема (рисунок 60) предполагает модифицирование монтмориллонита в соответствии с условиями синтеза образца В. Несмотря на то, что образцы Б и Н обладают большей адсорбционной ёмкостью (примерно на 10%), получение образца В не предполагает стадии старения адсорбента, что значительно ускоряет и удешевляет его производство.

(P), Реверс технологического раствора после стадии насыщения монтмориллонита, позволяет значительно снизить затраты на сырьё. Таким образом, технологическая подразумевает схема наличие двух типов функционирования: 1-й цикл – заполнение системы; n+1 цикл (n = 1, 2, 3...) – реверсный, с возвратом 93% модифицирующего раствора в реактор смешения.

Время работы реактора с мешалкой и камерной сушилки одинаково и составляет 2 часа.

В реактор с мешалкой 1 поступает метасиликат натрия и вода для образования 20 масс. % раствора. После полного растворения соли, в реактор подаётся измельчённый монтмориллонит.

По завершении стадии насыщения монтмориллонита, суспензия поступает в друк-фильтр 2. Выбор фильтра обусловлен вязкостью раствора метасиликата натрия и баллом фильтруемости суспензии, не превышающем 2 ед. [171]. Раствор Na₂SiO₃, отделённый от осадка, возвращается в реактор для повторного использования (Р). Осадок монтмориллонита сперва промывается водой, в

соотношении TB:Ж = 1:2,5 по массе, а затем 10 масс. % раствором H_2SO_4 , поступающем из напорного бака 3, в соотношении TB:Ж = 1:1,5.

Промывная вода с фильтра и кислота поступают в смеситель 8, в котором происходит повышение pH за счёт добавления извести. Для увеличения размера частиц образующегося золя аморфного кремнегеля в сборник подается коагулянт. Суспензия из сборника 8 поступает на фильтр 9. Осадок частиц кремнегеля и CaSO₄ утилизируется.

Обработанный кислотой монтмориллонит с фильтра 2 поступает в камерную сушилку 4, где подвергается термической обработке горячим воздухом при 200°С в течение 2 часов. Готовый материал поступает из сушилки 4 на валковую дробилку 6 и далее на грохот 7. Фракция 0,1 мм <µ < 2 мм фасуется как готовый продукт.



Рисунок 60 – Технологическая схема модифицирования монтмориллонита раствором метасиликата натрия. 1 – ёмкостной аппарат с мешалкой; 2 – друк-фильтр; 3 – напорный бак для кислоты; 4 – камерная сушилка; 5 – калорифер; 6 – валковая дробилка; 7 – грохот; 8 – смеситель; 9 – фильтр; 10 – циклон; 11 – влажный фильтр; Р – реверсный поток модифицирующего раствора.

4.2 Материальный баланс производства

Расчёт производится на 1 т исходного монтмориллонита. Масса бентонитовой глины, зависит от массового содержания в ней целевого минерала. Необходимая масса глины Таганского месторождения с содержанием монтмориллонита 95 масс. % равна:

 $m_{\text{глины}} = \frac{m_{\text{монтмориллонит}}}{0.95} = \frac{1000}{0.95} = 1053$ кг;

При соотношении $\frac{SiO_2}{\text{монтмориллонит}} = 0,8$ масса метасиликата натрия составит:

$$m_{Na_2SiO_3} = (m_{\text{монтмориллонит}} \cdot 0,8) \cdot \frac{M_{Na_2SiO_3}}{M_{SiO_2}} = (1000 \cdot 0,8) \cdot \frac{122}{60} = 1627 \text{ кг;}$$

Масса воды для образования 20 масс. % модифицирующего раствора:

$$m_{\text{раствора}} = \frac{m_{Na_2SiO_3}}{0.2} = \frac{1627}{0.2} = 8133$$
 кг;

 $m_{H_2O} = m_{
m pactbord} - m_{Na_2SiO_3} = 8133 - 1627 = 6506$ кг;

После модифицирования, вместе с осадком уходит (по экспериментальным данным) порядка 5-7 масс % модифицирующего раствора.

Масса раствора, возвращающегося в реактор для нового цикла, составляет: $m_{\text{раствор на реверс}} = 8133 \cdot (1 - 0.07) = 7564$ кг;

Возвращающийся в реактор раствор содержит:

 $m_{H_2OP} = 7564 \cdot 0,8 = 6051$ кг;

Необходимо добавить для восполнения раствора до соотношения $\frac{SiO_2}{MMT} = 0,8$: $m_{Na_2SiO_3} = 1627 - 1513 = 114$ кг;

 $m_{H_2O} = 6506 - 6051 = 455$ кг;

Промывка осадка водой производится при массовом соотношении ТВ:Ж = 1:2,5. Масса воды для промывки осадка:

 $m_{H_2O} = 2,5 \cdot (m_{\text{тв.} \phi a3 \text{ы}}) = 2,5 \cdot 1053 = 2633$ кг;

Масса 10 масс. % раствора серной кислоты, при массовом соотношении TB:Ж = 1:1,5 составляет:

 $m_{
m p-p\,}_{H_2SO_4} = 1,5\cdot(m_{_{
m TB}, {
m pa}_{334}}) = 1,5\cdot1053 = 1580$ кг;

Масса концентрированной серной кислоты и воды, необходимых для получения 10 масс. % её раствора:

 $m_{H_2SO_4} = m_{p-pa\,H_2SO_4} \cdot 0,1 = 1580 \cdot 0,1 = 158$ кг; $m_{H_2O} = 1580 \cdot 0,9 = 1422$ кг;

По экспериментальным данным, масса твёрдой фазы увеличивается в среднем на ~60-65% и составляет:

 $m_{\text{влажный осалок}} = 1053 \cdot (1 + 0,65) = 1740$ кг;

В ходе термической обработки, по экспериментальным данным, масса осадка уменьшается в среднем на ~15–20 %, что связано с процессами дегидратации и частичного разложения органических примесей исходной глины.

 $m_{\text{сухой осадок}} = m_{\text{влажный осадок}} \cdot (1 - 0,2) = 1740 \cdot 0,8 = 1390$ кг; $m_{CO_2,H_2O} = 350$ кг;

Из данных элементного анализа (таблтица 25) известно, что в готовом образце содержится ~ 3 масс. % S, что соответствует:

$$m_{H_2SO_4} = m_{
m adcop6eht} \cdot \omega \cdot rac{m_{H_2SO_4}}{m_S} = 127$$
 кг;

Масса серной кислоты, поступающая в смеситель 8 составляет:

$$m_{H_2SO_4} = 158 - 127 = 31$$
 кг;
c(SO_4^{2-}) = 0,08 моль/л;

Часть кислоты, нейтрализуется, вступая в реакцию с метасиликатом натрия, уносимом с промывной водой, с образованием [SiO₂·H₂O]_n.

 $Na_2SiO_3 + H_2SO_4 = SiO_2 \cdot H_2O + Na_2SO_4$

Из экспериментальных данных известно, что смешение промывной воды и раствора серной кислоты после промывки осадка даёт раствор слабокислой реакции (pH=4,5-5). Количество метасиликата натрия в промывной воде невелико по сравнению с количеством кислоты. Для увеличения щёлочности перед добавлением коагулянта и осаждения сульфат ионов, в смеситель 8 добавляется известь в количестве эквивалентном количеству H₂SO₄.

 $m(Ca(OH)_2) = \nu \cdot M = 316 \cdot 74 = 23,4$ кг;

 $H_2SO_4 + Ca(OH)_2 = 2H_2O + CaSO_4$

$$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = [0,08][0,08] = 6,4 \cdot 10^{-3} > \Pi P (CaSO_4)$$

Масса осадка сульфата кальция:

$$m_{CaSO_4} = M(CaSO_4) \cdot \left(\nu_{CaSO_4}^{\text{$$$$$$$$$$$$$$$}, V} \cdot \sqrt{\Pi P_{CaSO_4}} \right) = 136 \cdot (316 - 20,3) = 40,2 \text{ Kr};$$

Учитывая, что часть сульфат ионов может адсорбироваться на осадке кремнегеля, после добавления коагулянта, остаточная концентрация сульфат-ионов не будет превышать ПДК [172].

Масса образующейся воды:

 $m_{H_20} = 18 \cdot 2 \cdot 316 = 11,4$ кг;

Норма расхода коагулянта (табл.) [172]:

 $m_{\rm коагулянт} = 2,5$ кг;

Материальный баланс производства представлен в Таблице 33.

Таблица 33 – Материальный баланс производства адсорбента на основе монтмориллонита, модифицированного метасиликатом натрия

Приход		Расход				
Статья прихода	Кол-во, кг	Статья расхода	Кол-во, кг			
	<u>1-ый цикл</u>					
	Реактор-о	смеситель				
- глина Таганская (95 масс. %	1053	- модифицированный	1053			
монтмориллонита)		монтмориллонит (взвесь)				
- Na ₂ SiO ₃	1627	- Na ₂ SiO ₃	1627			
- H ₂ O	6506	- H ₂ O	6506			
Σ	9186	Σ	9186			
Друк-фильтр						
- модифицированный	1053	- модифицированный	1740			
монтмориллонит (взвесь)		монтмориллонит (вл. осадок)				
$- Na_2SiO_3$	1627	$- Na_2SiO_3$ (P1)	1513			
- H ₂ O	6506	- H ₂ O (P1)	6051			
- H ₂ O (для промывки)	2633	- H ₂ O+H ₂ SO ₄ +Na ₂ SiO ₃	4095			
100/ 11 50	1580	(в смеситель 6)				
- 10% H ₂ SO ₄	158					
H ₂ SO ₄ (конц.)	100					
H2O						
	1422					
Σ	13399	Σ	13399			

Продолжение таблицы З					
	Смеситель				
- H ₂ SO ₄	31	- осадок (CaSO ₄)	40,2		
- H ₂ O	4055	- H ₂ O	4066,4		
- Na ₂ SiO ₃	~ 9	- (Na ⁺ , Ca ²⁺) SO ₄ ²⁻	10		
- ИЗВЕСТЬ	23,4	- осадок [SiO ₂ ·H ₂ O] _n	4,4		
- коагулянт	2,5				
Σ	4121	Σ	4121		
	Камерная сушилка				
- модифицированный	1740	- модифицированный	1390		
монтмориллонит (вл. осадок)		монтмориллонит			
		- $H_2O(\Gamma)$, CO_2	350		
Σ	1740	Σ	1740		
	<u>n+1</u>	ЦИКЛ			
	Реактор-о	смеситель			
- глина Таганская (95 масс. %	1053	- модифицированный	1053		
монтмориллонита)		монтмориллонит (осадок)	1.605		
- Na ₂ SiO ₃	114	$- Na_2SiO_3$	1627		
- H ₂ O	455	- H ₂ O	6506		
- Na ₂ SiO ₃ (P)	1513				
- H ₂ O (P)	6051				
Σ	9186	Σ	9186		

Теоретические расходные коэффициенты по сырью:

$\gamma_{\Gamma \Lambda \mu ha} = \frac{1053}{1390} = 0,75 \ \kappa \Gamma / \kappa \Gamma;$	$\gamma_{Na_2SiO_3}^{1-\breve{\mu}{}_{\rm I}_{\rm UKJ}} = \frac{1627}{1390} = 1,17 {}_{\rm K}_{\rm I}/{}_{\rm K}_{\rm I};$
$\gamma_{Na_2SiO_3}^{n+1} = \frac{114}{1390} = 0,08$ кг/кг;	$\gamma_{H_2O}^{1-\breve{H}}$ цикл = $\frac{10561}{1390}$ = 7,6 кг/кг;
$\gamma_{H_2O}^{n+1\text{цикл}} = \frac{4510}{1390} = 3,24$ кг/кг;	$\gamma_{H_2SO_4} = \frac{158}{1390} = 0,11 \text{ kg/kg};$
$\gamma_{Ca(OH)_2} = \frac{23.4}{1390} = 0.02 \text{ kr/kr};$	$\gamma_{\text{коагулянт}} = \frac{2,5}{1390} = 0,002 \text{ кг/кг};$

4.3 Анализ воздействия на окружающую среду и пути возможной утилизации адсорбента и отходов производства

Сравнение данных элементного состава монтмориллонита до и после модифицирования показывают (таблица 25), что происходит незначительное уменьшение относительного содержания углерода, что может быть связано с разложением части легкоразложимых органических примесей в составе глины. Относительное содержание серы в образцах до и после термической обработки остаётся постоянной величиной (S/A1=0,6). Это свидетельствует, что при данном температурном режиме обработки в атмосферу вместе с теплоносителем не выделяется ничего, кроме углекислого газа и воды, которая задерживается на фильтре перед сбросом воздуха.

Осадки кремнегеля и сульфата кальция относятся к веществам 3-го класса опасности, в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76. Они могут быть использованы в строительстве, в качестве наполнителя для бетонов и других материалов [173].

Дальнейшее использование отработанного адсорбента зависит от типа адсорбата. Если адсорбат является органическим веществом, он может быть подвергнут жидкофазному окислению пероксидом водорода по механизму Фентона-Раффа до углекислого газа и воды. Регенерированный таким способом материал сохраняет часть своей адсорбционной ёмкости (~60-65%) и может быть использован повторно либо в качестве адсорбента, либо в качестве катализатора Фентона-Раффа, обладающего рядом преимуществ перед аналогами (совмещение на поверхности каталитически активного железа и кислотных центров Бренстеда). Материал, полностью утративший свои адсорбционные и каталитические свойства, может быть подвергнут утилизации без вреда для окружающей среды.

Проблема утилизации адсорбента в случае, если адсорбат – анион с высоким классом опасности (хроматы, арсенаты и т.д.) остаётся открытой. Следовательно, предлагаемый адсорбент не рекомендуется использовать для доочистки сточных вод от веществ данной группы.

4.4 Выводы

Схема модифицирования монтмориллонита раствором метасиликата натрия имеет простое технологическое оформление и невысокие расходные коэффициенты по сырью. Отходы производства являются веществами с низким классом опасности, и могут быть либо использованы в строительстве (CaSO₄, кремнегель), либо сброшены без существенного вреда для окружающей среды (CO₂).

Монтмориллонит, модифицированный метасиликатом натрия, можно рекомендовать в качестве адсорбента для доочистки сточных вод, содержащих органические анионные примеси.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

5.1 Результаты работы и выводы

1. Уточнён механизм инверсии адсорбционных свойств монтмориллонита, модифицированного катионными поверхностно-активными веществами. Установлено, что молекулы модификатора блокируют межслоевое пространство минерала, предотвращая доступ адсорбтива к отрицательно заряженной поверхности граней алюмосиликатных слоёв, и препятствуют деламинации структуры монтмориллонита в воде за счёт ее гидрофобизации. Одновременно за счёт гидролиза молекул модификатора и вызванного этим понижения pH среды, происходит протонирование алюминольных и силанольных групп поверхности рёбер алюмосиликатных слоёв монтмориллонита, которые выступают центрами адсорбции анионов на начальном этапе адсорбции (до начала разрушения органоминеральной структуры адсорбента).

2. Установлено, что скорость катионообменной реакции и величина катионообменной ёмкости монтмориллонита зависят от степени деламинации структуры его частиц в воде. С увеличением размера агрегатов из алюмосиликатных слоёв, сохраняющихся в водной фазе, скорость и ёмкость катионообмена, а также воспроизводимость результатов уменьшаются.

3. Установлено, что знак электрокинетического потенциала частиц монтмориллонита зависит от типа поверхности алюмосиликатных слоёв минерала (граней или рёбер), наиболее доступных для адсорбтива в водной среде.

4. Сформулировано общее правило для регулирования адсорбционной способности монтмориллонита в отношении ионов разного знака, согласно которому, создание условий, при которых $S_{peo}/S_{uact} < S_{rpah}/S_{uact}$, способствует увеличению адсорбционной способности минерала в отношении катионов, а создание условий, при которых $S_{peo}/S_{uact} > S_{rpah}/S_{uact}$, способствует увеличению адсорбционной в способности минерала в отношении катионов, а создание условий, при которых $S_{peo}/S_{uact} > S_{rpah}/S_{uact}$, способствует увеличению адсорбционной в отношении в отношении в отношение и в от

5. Разработан метод модифицирования монтмориллонита концентрированным раствором метасиликата натрия, позволяющий увеличить

132

адсорбционную способность минерала в отношении анионов. Образующийся в межслоевом пространстве монтмориллонита аморфный оксид кремния увеличивает силу связи между алюмосиликатными слоями минерала, препятствуя деламинации его частиц в воде, в результате чего доступной для адсорбтива остаётся преимущественно поверхность рёбер алюмосиликатных слоёв с расположенными на ней алюминольными/силанольными группами.

6. Исследована адсорбционной способности зависимость модифицированного метасиликатом натрия монтмориллонита от условий его получения, а также от свойств анионного адсорбтива (знак заряда, молекулярная масса), температуры, pH среды, ионной силы раствора, а также времени и условий хранения адсорбента. По совокупности критериев (эндотермический характер адсорбции, значение характеристической энергии, температурная зависимость адсорбции, корреляция кинетических данных с моделью Хо, а изотермы с моделью Ленгмюра, высокое значение отношения начальной скорости адсорбции к скорости десорбции в модели Зельдовича, изменений на ИК-спектрах адсорбента и т.д.) установлено, что взаимодействие анионных красителей с поверхностью адсорбента протекает по хемосорбционному механизму, что исключает возможность их политермической десорбции.

7. Исследована возможность регенерации адсорбента после адсорбции анионных красителей раствором пероксида водорода. Установлено, что монтмориллонит, модифицированный обладает метасиликатом натрия, Фентона-Раффа каталитической активностью в реакции при комнатной температуре и без понижения pH среды, благодаря изоморфному железу О-сеток минерала и протонированным алюминольным/силанольным группам минерала, являющихся кислотными центрами Бренстеда.

8. Разработана технологическая схема модифицирования монтмориллонита раствором метасиликата натрия.

133

5.2 Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Основным итогом представленной работы является формулировка и экспериментальная верификация технологического правила, в соответствии с которым можно осуществлять научно обоснованный выбор способа модифицирования монтмориллонита с целью регулирования его адсорбционной способности в отношении ионогенных адсорбтивов. Показано, что ёмкость анионообменных адсорбентов на основе монтмориллонита определяется в первую очередь свойствами самого минерала.

Научные перспективы развития темы:

1. Исследование механизма взаимодействия различных неорганических и органических анионов с силанольными/алюминольными группами поверхности филлосиликатов, с целью расширения представлений о барьерной функции глинистых почв.

2. Разработка методов регулирования адсорбционной способности иных филлосиликатов для извлечения ионогенных примесей из водных растворов.

Технологические перспективы развития темы:

1. Разработка новых методов модифицирования адсорбционной способности монтмориллонита (подбор новых модификаторов) на основе принципа регулирования степени деламинации его каркаса в водной среде.

2. Разработка метода очистки сточных вод от органических примесей путём каталитической деструкции пероксидом водорода по механизму Фентона-Раффа с использованием в качестве катализатора монтмориллонита, модифицированного метасиликатом натрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 John B. Vincent. The Bioinorganic Chemistry of Chromium / John B. Vincent. – Oxford: John Wiley & Sons. Ltd, 2013. – 225 p. – ISBN: 978-0-470-66482-7.

Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. Пер. с англ. / Ф.Т. Бингам,
 М. Коста, Э. Эйхенбергер [и др]. – Москва: Мир, 1993. – 368 с.

3. Elahi M.F. Harmful azo dyes and its impact on Bangladeshi textile sectors / M.F. Elahi // Journal of Innovation & Development Strategy. – 2011. – Vol. 5, I. 3. – P. 9–13.

4. B. de Campos Ventura-Camargo. Azo dyes: characterization and toxicity– a review
/ B. de Campos Ventura-Camargo, M. A. Marin-Morales // Textiles and Light Industrial
Science and Technology. – 2013. – Vol. 2, I. 85. – P. 85–103.

5. Пискунова Н.В. Воздействие катионного ПАВ тетрадецилтриметиламмонийбромида на пресноводные зеленые водоросли / Н.В. Пискунова, С.А. Остроумов // Токсикологический вестник. – 1999. –№3. – С. 27–29.

6. Study on characteristics and harm of surfactants / C. L Yuan., Z. Z. Xu, M. X. Fan,
H. Y. Liu, Y. H. Xie, T. Zhu// Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. – 2014.
– Vol. 6, I. 7. – P. 2233–2237.

7. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б.Е. Рябчиков. – Москва: ДеЛи принт, 2004. – 327 с. – ISBN 5-94343-079-2.

 Герасимов Г.Н. Технический справочник по обработке воды. В 2 т. Т. 1. / ред.
 Г.Н. Герасимов. – Санкт-Петербург: "Новый журнал", 2007. – 1696 с. –ISBN: 5-901336-05-4, 2-7430-0717-6.

 Беликова С.Е. Водоподготовка, справочник для профессионалов / ред. С.Е.
 Беликова – Москва: "Библиотека Акватерм", 2007. – 240 с. – ISBN 5-902561-09-4 (978-5-902561-09-5).

 Курмышева А.Ю. Способ очистки сточных вод от ионов молибдена (VI) / А.Ю.Курмышева, Е.В. Сотникова // Научные труды КубГТУ. – 2017. – № 7. – С. 280–285.

11. Сапронова Ж.А. Существующие способы очистки сточных вод от ПАВ / Ж.А. Сапронова, Р.О. Фетисов // Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые

химико-технологические процессы защиты окружающей среды, БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2015. – С. 104–110.

12. Аркатова И.А. Электрофлотационная очистка сточных вод от пав на примере извлечения додецилсульфата натрия / И.А. Аркатова, Ю.К. Рубанов // Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии материалы международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Юго-Западный государственный университет. – 2015. – С. 145–148.

Кадырова А.М. Методы очистки хромосодержащих сточных вод / А.М.
 Кадырова // Наука в современных условиях: от идеи до внедрения – 2015. – № 1. – С. 72–76.

14. Лапшакова И.В. Методы очистки хромосодержащих сточных вод АРП / И.В. Лапшакова, А.Р. Исмагилова, О.В. Шингаркина // Водоснабжение, водоотведение и системы защиты окружающей среды – 2012. – С. 150–153.

15. Курмышева А.Ю. Способ очистки сточных вод от ионов молибдена (VI) адсорбционным методом с последующей регенерацией сорбента / А.Ю. Курмышева, Е.Ю. Свиридова, Л.Р. Шарифуллина // Современные наукоемкие технологии – 2017. – № 12. – С. 49–54.

Белоусова А. С. Применение метода реагентной напорной флотации для очистки сточных вод от ПАВ и нефтепродуктов / А.С. Белоусова, С.А. Черепанов, И.С. Глушанкова // Вестник ПГТУ, Урбанистика – 2011. – № 3. – С. 120–129.

 Прахин Е.И. Решение экологических проблем с использованием современных технологий / Е.И. Прахин, Э.В. Пономарева, М.М. Незнамов, С.И. Васильев // Системы. Методы. Технологии – 2014. – Т. 24, № 4. – С. 166–169.

 Ординарцев Д.П. Селективное извлечение ванадия из сточной воды с последующим получением мелкодисперсного порошка пентоксида ванадия / Д.П.
 Ординарцев, А.В. Свиридов, В.В. Свиридов // Водоочистка. Водоподготовка.
 Водоснабжение – 2014. – № 1 (73). – С. 24–29.

 Терновцев В.Е. Очистка промышленных сточных вод / В.Е. Терновцев, В.М. Пухачёв. – Киев: "Будівельник", 1986. – 121 с. 20. Василенко Л.В. Методы очистки промышленных сточных вод / Л.В. Василенко, А.Ф. Никифоров, Т.В. Лобухина. – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. университет, 2009. – 174 с. – ISBN 978-5-94984-249-2.

21. Юрчевский Е.Б. Экономические аспекты применения обратноосмотической и ультрафильтрационных технологий в энергетике / Е.Б. Юрчевский, А.Г. Первов // Энергосбережение и водоподготовка. – 2004. – № 3 (30). – С. 17–20.

22. Орлов Н.С. Технико-экономическое обоснование разработки систем опреснения на основе традиционных и возобновляемых энергоресурсов / Н.С. Орлов, С.И. Анисимов // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. – 2018. – № 1 (53). – С. 95–112.

23. Аксарин Р.С. Экономическое обоснование выбора установки обессоливания с применением мембранных технологий ультрафильтрации и обратного осмоса / Р.С. Аксарин, А.А. Меньшикова // Энерго- и ресурсосбережение в теплоэнергетике и социальной сфере. – 2016. – Т. 4. – № 1. – С. 43–46.

24. Шумяцкий Ю.И. Адсорбционные процессы / Ю.И. Шумяцкий. – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2005. – 164 с. – ISBN 978-5-9532-0656-3.

25. Шумяцкий Ю.И. Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями / Ю.И. Шумяцкий, Ю.М. Афанасьев. – Москва: Высшая школа, 1998. – 78 с. – ISBN 5-06-003470-4.

26. Алёхина М.Б. Промышленные адсорбенты / М.Б. Алёхина. – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 121 с. – ISBN 978-5-7237-1080-1.

27. Чухров Ф.В. Минералы. Справочник. / ред. Ф.В. Чухров. – Москва: Наука, 1992. – 663 с.

28. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды / Ю.И. Тарасевич. – Киев: Нпук. думка, 1981. – 208 с.

29. Brigatti M.F. Structures and mineralogy of clay minerals / M.F. Brigatti, E. Galan,
B.K.G. Theng // Handbook of Clay Science / F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. –
Elsevier Ltd., 2006. – P. 33–100.

30. Mukherjee S. The science of clays. Applications in industry, engineering and environment / ed. S. Mukherjee. – Kolkata: Springer, 2013. – 351 p. – ISBN 978-94-007-6683-9.

31. Scott M. Auerbach. Handbook of layered materials / Scott M. Auerbach. – New York: Marel. Dekker Inc., 2004. – 659 p. – ISBN 0-8247-5349-6.

32. Ijagbemi C.O. Sorbent characteristics of montmorillonite for Ni²⁺ removal from aqueous solution / C.O. Ijagbemi, Dong-Su Kim // Environmental Engineering Research.
2009. – Vol. 14, № 1. – P. 26–31.

33. Ihaddaden B. Effect of adsorption parameters on the кеmoval of heavy metal cations from water by two Algerian clays / B. Ihaddaden, L. Sehkri, L. Tifouti, H. Al-Dujaili, N. Gherraf // International Journal of ChemTech Research. – 2016. Vol. 9, № 5. – P. 667–674.

34. Harter R.D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel / R.D. Harter // Soil Science Society of America Journal. – 1983. – Vol. 47. – P. 47–51.

35. Lin S.H. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite / S.H. Lin, R.S. Juang // Journal of Hazardous Materials. – 2002. – Vol. 92. – P. 315–326.

36. Undabeytia T. Modeling adsorption–desorption processes of Cd on montmorillonite
/ T. Undabeytia, S. Nir, G. Rytwo, E. Morillo, C. Maqueda // Clays and Clay Minerals. –
1998. – Vol. 46. – P. 423–428.

37. Undabeytia T. Modeling adsorption–desorption processes of Cu on edge and planar sites of montmorillonite / T. Undabeytia, S. Nir, G. Rytwo, C. Serban, E. Morillo, C. Maqueda // Environmental Science & Technology. – 2002. – Vol. 36. – P. 2677–2683.

38. Jackson T.A. The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace elements / T.A. Jackson // Environmental Interactions of Clays / eds. A. Parker, J.E. Rae. – Berlin: Springer-Verlag, 1998. – P. 93–205.

39. Theng B.K.G. Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes / B.K.G. Theng. – Amsterdam: Elsevier, 2012. – 511 p. – ISBN 9780444533548.

40. Winter D. Binding of adenine and adenine-related compounds to the clay montmorillonite and the mineral hydroxylapatite / D. Winter, G. Zubay // Origins of Life and Evolution of Biospheres. – 1995. – Vol. 25, I. 1–3. – P. 61–81.

41. Lagaly G. From clay mineral crystals to colloidal clay mineral dispersions / G. Lagaly // Coagulation and Flocculation. Theory and Applications / B. Dobias. – New York: Marcel Dekker, 1993. – P. 427–494.

42. Jozefaciuk G. Effect of acid and alkali treatments on surface-charge properties of selected minerals / G. Jozefaciuk // Clays and Clay Minerals. – 2002. – Vol. 50. – P. 647–656.

43. Janek M. Proton saturation and rheological properties of smectite dispersions / M.
Janek, G. Lagaly // Applied Clay Science. – 2001. – Vol. 19. – P. 121–130.

44. Tournassat C. The titration of clay minerals I. Discontinuous back titration technique combined with CEC measurements / C. Tournassat, J-M. Greneche, D. Tisserant, L. Charlet // Journal of Colloid and Interface Science. – 2003. – Vol. 273. – P. 224–233.

45. Tournassat C. The titration of clay minerals II. Structure-based model and implications for clay reactivity / C. Tournassat, E. Ferrage, C. Poinsignon, L. Charlet // Journal of Colloid and Interface Science. – 2003. – Vol. 273. – P. 234–246.

46. Violante A. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils / A. Violante, M. Pigna // Soil Science Society of America Journal. – 2002. – Vol. 66. – P. 1788–1796.

47. Rao K.P.C. Influence of noncrystalline material on phosphate adsorption by kaolin and bentonite clays / K.P.C. Rao, G.S.R. Krishna Murti // Proceedings of the International Clay Conference / eds. L.G. Schultz, H. van Olphen, F.A. Mumpton. – Denver: 1987. – P. 179–185.

48. Ruiz-Hitzky E. Clay–organic interactions: organoclay complexes and polymer–clay nanocomposites / E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, J-M. Serratosa // Handbook of layered materials / ed. Scott M. Auerbach (ed.). – New York: Marcel Dekker Inc., 2004. – P. 91–154.

49. Olejnik S. Infrared spectra of kaolin mineral-dimethyl sulfoxide complexes / S.
Olejnik, L.A.G. Aylmore, A.M. Posner, J.P. Quirk // The Journal of Physical Chemistry.
– 1968. – Vol. 72. – P. 241–249.

50. Deng Y. Bonding between polyacrylamide and smectite/ Y. Deng, J.B. Dixon, G.N. White, R.H. Loeppert, A.S.R. Juo // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2006. – Vol. 281. – P. 82–91.

51. Aranda P. Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials / P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky // Chemistry of Materials. – 1992. Vol. 4. – P. 1395–1403.

52. Lagaly G. Disaggregation of alkylammonium montmorillonites in organic solvents
/ G. Lagaly, R. Malberg // Colloids and Surfaces. – 1990. – Vol. 49. – P. 11–27.

53. Plancon A. Order–disorder in clay mineral structures / A. Plancon // Clay Minerals.
- 2001. - Vol. 36. - P. 1–14.

54. Cases J.M. Mechanism of adsorption of water vapor by homoionic montmorillonite.
The Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ exchanged forms / J.M. Cases, I. Berend, M. Francois, J-P. Uriot, L.J. Michot, F. Thomas // Clays and Clay Minerals. – 1997. – Vol. 45. – P. 8–22.

55. Lagaly G. Hydrates of 2:1 clay minerals / G. Lagaly // Handbook of Clay Science /
F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. – Elsevier Ltd., 2006. – P. 146–148.

56. Jasmund K. Tonminerale und tone, struktur, eigenschaften, anwendung und einsatz in industrie und umwelt / K. Jasmund, G. Lagaly. – Darmstad: Steinkopff Verlag, 1993.
– 490 p. – ISBN 978-3-7985-0923-8.

57. Lagaly G. From clay minerals to clay mineral dispersions / G. Lagaly // Coagulation and Flocculation, 2nd edition / eds. H. Stechemesser, B. Dobias. – Boca Raton: Taylor and Francis, 2005. – P. 519–600.

58. Avena M. Study of some physicochemical properties of pillared montmorillonites: acid-base potentiometric titrations and electrophoretic measurements / M. J. Avena, R. Cabrol, C.P. De Pauli // Clays and Clay Minerals. – 1990. – Vol. 38, №. 4. – P. 356–362.
59. Fil B.A. Characterization and electrokinetic properties of montmorillonite / B.A. Fil, C. Özmetin, M. Korkmaz // Bulgarian Chemical Communications. – 2014. – Vol. 46, № 2. – P. 258–263.

60. Murray H.H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview / H.H. Murray // Applied Clay Science. – 2000. – Vol. 17. – P. 207–221.

61. Removal of basic dyes using raw and acid–activated bentonite samples / E. Eren // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – Vol. 166, № 2. – P. 830–835.

62. Мосталыгина Л.В. Кислотная активация бентонитовой глины / Л.В.
Мосталыгина, Е.А. Чернова, О.И. Бухтояров // Вестник ЮУрГУ. – 2012. – № 24. – С. 57–61.

63. Арипов Э.А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование / Э.А. Арипов. – Ташкент: Изд. "Фан" УзССР, 1970. – 253 с.

64. Krupskaya V.V. Experimental study of montmorillonite structure and transformation of its properties under treatment with inorganic acid solutions / V.V. Krupskaya, S.V. Zakusin, E.A. Tyupina, O.V. Dorzhieva et al. // Minerals. – 2017. – Vol. 7, N_{2} 4. P. 121-127.

65. Christidis G.E. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece / G.E. Christidis, P.W. Scott, A.C. Dunham // Applied Clay Science. – 1997. – Vol. 12. – P. 329–347.

66. Cicel B. Structural formulae of layer silicates / B. Cicel, P. Komadel // Quantitative Methods in Soil Mineralogy / eds. J.E. Amonette, L.W. Zelazny. – Madison: Soil Science Society of America Soil Science Society of America. Miscellaneous Publication, 1994. – P. 114–136.

67. Temuujin J. Characterization of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia) / J. Temuujin, Ts. Jadamba, G. Burma, Sh. Erdenechimeg, J. Amarsana, K.J.D. MacKenziec // Ceramics International. – 2004. – Vol. 30. – P. 251–255.

68. Komadel P. Chemically modified smectites / P. Komadel // Clay Minerals. – 2003.
– Vol. 38. – P. 127–138.

69. Breen C. Acid-activated organoclays: preparation, characterisation and catalytic activity of polycation-treated bentonites / C. Breen, R. Watson // Applied Clay Science.
– 1998. – Vol. 12. – P. 479–494.

70. Breen C. Characterisation and catalytic activity of acid treated, size fractionated smectites / C. Breen, F.D. Zahoor, J. Madejova, P. Komadel // Journal of Physical Chemistry. – 1997. – Vol. 101B. – P. 5324–5331.

71. Laureiro Y. Dehydration kinetics of Wyoming montmorillonite studied by controlled transformation rate thermal analysis / Y. Laureiro, A. Jerez, F. Rouquerol, J. Rouquerol // Thermochimica Acta. – 1996. – Vol. 278. – P. 165–173.

72. Fajnor V.Š. Differential thermal analysis of montmorillonite / V.Š. Fajnor, K. Jesenák // Journal of thermal analysis. – 1996. – Vol. 46, I.2. – P. 489–493.

73. Heller-Kallai L. Thermally modified clay minerals / L. Heller-Kallai // Handbook of Clay Science / F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. – Elsevier Ltd. 2006. – P. 289–309.

74. Qianru Z. Investigation on the thermal activation of montmorillonite and its application for the removal of U(VI) in aqueous solution / Z. Qianru, G. Xiaoqing, Y. Junqiang, Z. Peng et al. // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. -2017. Vol. 80. -P. 754–760.

75. Yariv S. Structure and surface acidity of clay minerals / S. Yariv, K.H. Michaelian // Organo-Clay Complexes and Interactions / eds. S. Yariv, H. Cross. – New York: Marcel Dekker, 2002. – P. 1–38.

76. Heller-Kallai L. Clay catalysis in reactions of organic matter / L. Heller-Kallai // Organo-Clay Complexes and Interactions / eds. S. Yariv, H. Cross. – New York: Marcel Dekker, 2002. – P. 567–613.

77. Лисичкина Г.В. Модифицированные кремнезёмы в сорбции, катализе и хроматографии / ред. Г.В. Лисичкина – Москва: Химия, 1986. – 248 с.

78. Newton Aric G. Na-montmorillonite edge structure and surface complexes: an atomistic perspective / Aric G. Newton, Jin-Yong Lee, D. Kwon Kideok // Minerals. – 2017. – Vol. 78, I.7. – P. 33–38.

79. Komadel P. Fixation of Li⁺ cations in montmorillonite upon heating / P. Komadel,
J. Madejova, J. Hrobarikova, M. Janek, J. Bujdak // Solid State Phenomena. – 2003. –
Vol. 90. – P. 497–502.

 Hofmann U. Verlust der Austauschfahigkeit von Lithiumionen an Bentonit durch Erhitzung / U. Hofmann, R. Klemen // Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie. – 1950. – Vol. 262. – P. 95–99.

81. Konta J. Pillared clays with hydroxy–R (III) or (IV) cations as molecular sieves and catalysts in: theoretical argillology for the applications of sealing, sorbent and catalytic clays / J. Konta // Incontri Scientifica. -2001. - Vol. 3. - P. 104-118.

82. Bergaya F. Pillared clays and clay minerals / F. Bergaya, A. Aouad, T. Mandalia // Handbook of Clay Science/ F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. – Elsevier Ltd., 2006.
– P. 393–423.

83. Бутман М.Ф. Синтез и свойства Аl-пилларированного монтмориллонита природного происхождения / М.Ф. Бутман, Н.Л. Овчинников, В.В. Арбузников, А.В. Агафонов // Известия высших учебных заведений. серия: химия и химическая технология – 2012. – Т. 55, № 8. – С. 73–77.

84. Schoonheydt R.A. Pillared clays and pillared layered solids / R.A. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly, N. Gangas // Pure and Applied Chemistry. – 1999. – Vol. 71. – P. 2367–2371.

85. Ким О.К. Пилларированные алюминием и железом слоистые алюмосиликаты в процессах очистки водных растворов от хрома (III) / О.К. Ким, Л.Д. Волкова, Н.А. Закарина // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18, № 3. – С. 62–65.

86. Mei-Fang Hou. Removal of rhodamine B using iron-pillared bentonite / Mei-Fang Hou, Cai-Xia Ma, Wei-De Zhang, Xiao-Yan Tang, Yan-Ning Fan, Hong-Fu Wan // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Vol. 186. – P. 1118–1123.

87. Falaras P. Bleaching properties of alumina-pillared acid-activated montmorillonite /
P. Falaras, F. Lezou, G. Seiragakis, D. Petrakis // Clays and Clay Minerals. – 2000. – V.
48, № 5. – P. 549–556.

88. Конькова Т.В. Адсорбционные свойства пилларированных глин / Т.В. Конькова, М.Б. Алехина, А.И. Михайличенко, Г.И. Канделаки, А.Н. Морозов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – Т. 50, № 3. – С. 277–281.

89. Parker W.O. Aluminum complexes in partially hydrolyzed aqueous AlCl₃ solutions used to prepare pillared clay catalysts / W.O. Parker, I. Kiricsi // Applied Catalysis A: General. – 1995. – Vol. 121. – P. 7–11.

90. Marcelo J. Avena. Study of some physicochemical properties of pillared/montmorillonites: acid-base potentiometric titrations and electrophoretic measurements / Marcelo J. Avena, R. Cabrol, C. P. De Pauli // Clays and Clay Minerals. -1990. - Vol. 38, No 4. - P. 356-362.

91. Bodman S.D. Metal-ion pillared clays as hydrocracking catalysts (I): catalyst preparation and assessment of performance at short contact times / S.D. Bodman, W.R. Mc Whinnie, V. Begon, I. Suelves, M.-J. Lazaro, et al. // Fuel. – 2002. – Vol. 81. – P. 449–459.

92. Booij E. Preparation, structural characteristics and catalytic properties of large-pore rare earth element (Ce, La)/Al-pillared smectites / E. Booij, J.T. Kloprogge, J.A.R. van Veen // Clays and Clay Minerals. – 1996. – Vol. 44. – P. 774–782.

93. Комаров В.С. Адсорбенты и носители катализаторов. Научные основы регулирования пористой структуры: монография / В.С. Комаров, С.В. Бесараб. – Москва: ИНФРА-М, 2018. – 203 с. – ISBN 978-5-16-009581-3.

94. Chmielarz L. Montmorillonite-based porous clay heterostructures (PCHs) intercalated with silica–titania pillars—synthesis and characterization / L. Chmielarz, B. Gil, et al. // Journal of solid-state chemistry. – 2009. – Vol. 182, I.5. – P. 1094–1104.

95. Lambert J.F. Acidity in pillared clays origin and catalytic manifestations / J.F. Lambert, G. Poncelet // Topics in Catalysis. – 1997. – Vol. 4. – P. 43–56.

96. Tennakoon D.T.B. Structural aspect of metal-oxidepillared sheet silicates / D.T.B.
Tennakoon, W. Jones, J.M. Thomas // Journal of the Chemical Society. – 1986. – Vol.
82. – P. 3081–3095.

97. Awate S.V. Influence of preparation parameters on characteristics of zirconiapillared clay using ultrasonic technique and its catalytic performance in phenol hydroxylation reaction / S.V. Awate, S.B. Waghmode, K.R. Patil, M.S. Agashe, P.N. Joshi // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2001. – Vol.18. – P. 257–262.
98. Janek M. Interaction of a cationic surfactant with bentonite: a colloid chemistry study / M. Janek, G. Lagaly // Colloid and Polymer Science. – 2003. – Vol. 281. – P. 293–301.

99. Lee S.Y. Expansion of smectites by hexadecyltrimethylammonium / S.Y. Lee, S.J. Kim // Clays and Clay Minerals. – 2002. – Vol. 50. – P. 435–445.

100. Favre H. Organo-bentonites with quaternary alkylammonium ions / H. Favre, G. Lagaly // Clay Minerals. – 1991. – Vol. 26. – P. 19–32.

101. Mermut A.R. Baseline studies of the clay minerals society source clays: layercharge determination and characteristics of those minerals containing 2:1 layers / A.R. Mermut, G. Lagaly // Clays and Clay Minerals. – 2001. – Vol. 49. – P. 393–397.

102. Akl M.A. Adsorption of acid dyes onto bentonite and surfactant-modified bentonite
/ M.A. Akl, A.M. Youssef, M.M. Al-Awadhi // Journal of Analytical and Bioanalytical
Techniques. – 2013. – Vol. 4, № 4. – P. 231–237.

103. Muir B. The removal of molybdates and tungstates from aqueous solution by organo-smectites / B. Muir, D. Andrunik, J. Hyla, T. Bajda // Applied Clay Science. – 2017. – Vol. 136. – P. 8–17.

104. Asem A. Atia. Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite
/ Asem A. Atia // Applied Clay Science. - 2008. - Vol. 41. - P. 73–84.

105. Krishna B.S. Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate / B.S. Krishna,
D.S.R. Murty, B.S. Jai Prakash // Applied Clay Science – 2001. – Vol. 20. – P. 65–71.

106. Jianfeng M. Mechanism of adsorption of anionic dye from aqueous solutions onto organobentonite / M. Jianfeng, Cuia Bingying, J. Dai, Li. Dinglong // Journal of Hazardous Materials. – 2011. Vol. 186. – P. 1758–1765.

107. Sarkara B. Remediation of hexavalent chromium through adsorption by bentonite based Arquad® 2HT-75 organoclays / B. Sarkara, Xia Yunfei, M. Megharaja, S.R. Gummuluru, et al. // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 183. – P. 87–97.

108. Tekay E. Effective adsorption of Cr (VI) by high strength chitosan/montmorillonite composite hydrogels involving spirulina biomass/microalgae / E. Tekay, D. Aydınoğlu, S. Şen // Journal of Polymers and the Environ. – 2019. – Vol. 27. – P. 1828–1842.

109. Jong-Hyok An. Adsorption of Cr (VI) and As (V) on chitosan-montmorillonite: Selectivity and pH dependence / An. Jong-Hyok, S. Dultz // Clays and Clay Miner. – 2008. – Vol. 56. – P. 549–557.

110. Акимбаева А.М. Сорбция ионов Си (II) органоминеральным катионитом на основе бентонита / А.М. Акимбаева, Ергожин Е. Е., Товасаров А. Д.// Цветные металлы. – 2006. – № 3. – С. 25–27.

111. Акимбаева А.М. Органоминеральные сорбенты и полифункциональные системы на основе природного алюмосиликатного и угольно-минерального сырья / А.М. Акимбаева, Е.Е. Ергожин. – Алматы: [б.и.] 2007. – С. 373. ISBN 9985-877-00-9.

112. Song K. Characterization of montmorillonite surfaces after modification by organosilane / K. Song, G. Sand // Clays and Clay Minerals. – 2001. – Vol. 49, №2. – P. 119–125.

113. Chun-Hui Zhou. Clay mineral-based catalysts and catalysis / Chun-Hui Zhou // Applied Clay Science. – 2011. – Vol. 52, I.2. – P. 85–358.

114. Mbaye A. Characterization of natural and chemically modified kaolinite from Mako (Senegal) to remove lead from aqueous solutions / A. Mbaye, C.A.K. Diop, J. Miehe-Brendle, F. Senocq, F. Maury // Clay Minerals. -2014. - Vol. 49, No 4. - P. 527–539.

115. Lee Y.-C. Removal of anionic metals by amino-organoclay for water treatment /
Y.-C. Lee, W.-K. Park, J.-W. Yang // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Vol.
190. – P. 652–658.

116. Ворошилова О.И. Синтез и исследование кремнезёмных носителей с поверхностью модифицированной γ-аминопропильными группами / О.И. Ворошилова, А.В. Киселёв, Ю.С. Никитин // Коллоидный журнал. – 1980. – Т. XLII, № 2. – С. 223–229.

117. Arnold E.G. Standard methods for the examination of water and wastewater / E.G.
Arnold, S.C. Lenores, D.E. Andrew. – Washington: American Public Health Association,
1992. – 541 p. – ISBN 978-0875532073.

118. Коростелев П.П. Фотометрический и комплексометрический анализ в металлургии. Справочник / П.П. Коростелев. – Москва: Металлургия, 1984. – 272 с.

119. Конькова Т.В. Слоистые алюмосиликаты со столбчатой структурой для очистки сточных вод / Т.В. Конькова, М.Б. Алёхина, А.П. Рысев, Т.Ф. Садыков, С.Н. Фёдорова // Перспективные материалы. – 2013. – № 2. – С. 58–63.

120. Конькова Т.В. Получение Со-содержащих алюмосиликатов со слоистостолбчатой микропористой структурой из монтмориллонитовых глин / Т.В. Конькова, М.Б. Алёхина, А.П. Рысев // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 86, № 10. – С. 1785–1790.

121. Ammann L. Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited / L. Ammann, F. Bergaya, G. Lagaly // Clay Minerals. – 2005. – № 40. – P. 441–453.

122. Алёхина М.Б. Экспериментальные методы исследования адсорбции. Лабораторные работы / М.Б. Алёхина, Т.В. Конькова, Е.Ю. Либерман, А.Г. Кошкин. – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 88 с.

123. Шумилова М.А. Адсорбционные модели для описания равновесия в системе арсенит-ион – почва / М.А. Шумилова, В.Г. Петров // Теоретическая и прикладная экология. – 2017. – № 4. – С. 32–38.

124. Зеленцов В.И. Применение адсорбционных моделей для описания равновесия
в системе оксигидроксид алюминия – фтор / В.И. Зеленцов, Т.Я. Дацко //
Электронная обработка материалов. – 2012. – № 48 (6). – С. 65–73.

125. Маслова М.В. Сорбционное поведение фосфата титана по отношению к катионам переходных металлов / М.В.Маслова, Л.Г. Герасимова, А.Е. Николаев // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 4. – С. 356–361.

126. Кучерова А.Е. Перспективные сорбенты на основе модифицированного наноструктурами цеолита для очистки водных сред от органических примесей / А.Е. Кучерова, И.Н. Шубин, Т.В. Пасько // Российские нанотехнологии. – 2018. – Т.13, № 5. – С. 113–117.

127. Saadi R. Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media / R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, N. E. Fard // Korean J. Chem. Eng. – 2015. – Vol. 32(5). – P. 787–799.

128. Theivarasu C. Removal of Malachite Green from aqueous solution by activated carbon developed from cocoa (Theobroma Cacao) shell - a kinetic and equilibrium studies

/ C. Theivarasu, S. Mylsamy // E-Journal of Chemistry. – 2011. – Vol. 8(S1). – P. S363– S371.

129. Hatch C.D. Technical note: Frenkel, Halsey and Hill analysis of water on clay minerals: toward closure between cloud condensation nuclei activity and water adsorption / C.D. Hatch, P.R. Tumminello, M.A. Cassingham, A.L. Greenaway, R. Meredith, M.J. Christie // Atmos. Chem. Phys. – 2019. – Vol.19. – P. 13581–13589.

130. Imran D.M. Evaluation of Saccharum bengalense as a non-conventional biomaterial for biosorption of Mn (II) Ions from aqueous solutions / D.M. Imran, N. Khalida // Iran.
J. Chem. Chem. Eng. – 2018. – Vol.37, №6. – P. 179–189.

131. Kowanga K.D. Kinetic, sorption isotherms, pseudo-first-order model and pseudosecond-order model studies of Cu (II) and Pb (II) using defatted Moringa oleifera seed powder / K.D. Kowanga, E. Gatebe, G.O. Mauti, E.M. Mauti // The Journal of Phytopharmacology. -2016. -Vol. 5(2). -P. 71–78.

132. Shahbeig H. A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon / H. Shahbeig, N. Bagheri, S.A.Ghorbanian, A. Hallajisani, S. Poorkarimi // World Journal of Modelling and Simulation. – 2013. Vol.9, №4. – P. 243–254.

133. Samarghandi M.R. Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon / M.R. Samarghandi, M. Hadi, S. Moayedi, F. Barjasteh Askari // Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng. – 2009. – Vol. 6, №4. – P. 285–294.

134. Saruchi Kumar V. Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb^{+2} ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger / Saruchi Kumar V.// Arabian Journal of Chemistry. – 2019. – Vol. 12. – P. 316–329.

135. Feng-Chin Wu. A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes / Feng-Chin Wu, Bing-Lan Liu, Keng-Tung Wu, Ru-Ling Tseng // Chemical Engineering Journal. – 2010. – Vol. 162. – P. 21–27.

136. Amin M.T. Adsorptive Removal of Reactive Black 5 from Wastewater Using Bentonite Clay: Isotherms, Kinetics and Thermodynamics / M.T. Amin, A.A. Alazba, M. Shafiq // Sustainability. – 2015. – Vol. 7. – P. 15302–15318.

137. Shanavas S. Comparison of Langmuir and Harkins-Jura adsorption isotherms for the determination of surface area of solids / S. Shanavas, A. Salahuddin Kunju, Hema Tresa Varghese, C. Yohannan Panicker // Oriental Journal of Chemistry. – 2011. – Vol. 27, No1. – P. 245–252.

138. Nechifor G. Comparative study of Temkin and Flory-Huggins isotherms for adsorption of phosphate anion on membranes / G. Nechifor, Daniela-Elena Pascu, M. Pascu, G.A. Traistaru, P.C. Albu // U.P.B. Sci. Bull. – 2015. – Series B. – Vol. 77, I. 2. – P. 63–72.

139. Ricardo D. Models of sorption isotherms for food: uses and limitations / D. Ricardo,
P. Andrade, M. Roberto Lemus, C.E. Pérez // Vitae, revista de la facultad de química farmacéutica. – 2011. – Vol. 18, №3. – P. 325–334.

140. Zhu W. Fundamental studies of novel zwitterionic hybrid membranes: kinetic model and mechanism insights into strontium removal / W. Zhu, J. Liu, M. Li // The Scientific World Journal. – 2014. – <u>https://doi.org/10.1155/2014/485820</u>

141. Ayawei N. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms / N. Ayawei, A.N.
Ebelegi, D. Wankasi // Journal of Chemistry. – 2017. – https://doi.org/10.1155/2017/3039817

142. Condon J.B. Surface area and porosity determinations by physisorption measurements and theory / J.B. Condon. – Elsevier, 2006. – 297 p.

143. Лебедева О.В. Адсорбция платины (IV) композитом на основе диоксида кремния и сополимера 4-винилпиридина с 2-гидроксиэтилметакрилатом / О.В. Лебедева, Е.И. Сипкина, Ю.Н. Пожидаев // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2017. – Т. 53, № 1. – С. 75–80.

144. Крижановская О.О. Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами / О.О. Крижановская, Л.А. Синяева, С.И. Карпов и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, № 5. – С. 784–794.

145. Ho Y.S. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents / Y.S. Ho, G. McKay // Trans IChemE. – 1998. – Vol. 76, Part B. – P. 332–340.

146. Ho Y.S. Pseudo-second order model for sorption processes / Y.S. Ho, G. McKay // Process biochemistry. – 1999. – № 34. – P. 451–465.

147. Rui M. C. Viegas. How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating interparticle diffusion coefficients in adsorption processes / M. C. Viegas Rui, M. Campinas, H. Costa, M. J. Rosa // Adsorption. – 2014. – N_{2} 20. – P. 737–746.

148. Ярусова С. Б. Влияние температуры на кинетику сорбции ионов Co²⁺ и Ni²⁺ сорбентом на основе производной инозитгексафосфорной кислоты / С.Б. Ярусова, Н.В. Макаренко, П.С. Гордиенко, М.А. Карпенко, Е.С. Новикова // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92, № 3. – С. 451–456.

149. Романцова И.В. Изучение кинетики процесса жидкофазной адсорбции органических веществ на гибридных наноструктурированных углеродных сорбентах / И.В. Романцова, А.Е. Бураков, А.Е. Кучерова // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2014. – Т. 16, № 4(3). – С. 611–614.

150. Колпакова Н.А. Термодинамика и кинетика сорбционного концентрирования
/ Н.А. Колпакова. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011.
– 201 с.

151. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – Москва: Мир, 1976. – 541с.

152. Ахназарова С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: Учеб. пособие для хим.-технол. спец. ВУЗов. Изд. 2-е / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – Москва: Высш. шк., 1985. – 327 с.

153. Гартман Т.Н. Основы компьютерного моделирования химикотехнологических процессов / Т.Н. Гартман. – Москва: ИКЦ "Академкнига", 2006. – 416 с. – ISBN 5-94628-268-9.

154. Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species / N.V. Chukanov. – New York: Springer, 2014. – 1733 p. ISSN 2194-3176.

155. Миронов В.А. Спектроскопия в органической химии: Учеб. пособие для вузов / В.А.
Миронов, С.А. Янковский. – Москва: Химия, 1985. – 232 с.

156. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов / И.И. Плюснина. – Москва: Изд-во Моск. Университета, 1977. – 90 с.

157. Schoonheydt R.A. Constant Charge Sites (Siloxane Surface with Permanent Charge) / R.A. Schoonheydt, C.T. Johnston // Handbook of Clay Science / F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. – Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006. – P. 90–96.

158. Бадесса Т.С. Энергии эл-го вза-вия фиксированных ионов с многозарядными противоионами в сульфокатионообменнике / Т.С. Бадесса, А.Н. Родионов, В.А. Шапошник // Сорбционные и хром-ские процессы. – 2013. – Т. 13, В. 4. – С. 449–454.

159. Jonas E.C. Size and shape of montmorillonite crystallites / E.C. Jonas, R. M. Oliver // Clays and Clay Minerals. – 1967. – Vol. 15. – P. 27–33.

160. Fetter G. Synthesis and characterization of pillared clays containing both Si and Al pillars / G. Fetter, D. Tchit, L.C. de Menorval, F. Figueras // Applied Catalysis A: General. – 1995. – Vol. 126. – P. 165–176.

161. Gil A. Preparation and characterization of microporosity and acidity of silica– aluminum pillared clays / A. Gil, G. Guiu, P. Grange, M. Montes // Journal of Physical Chemistry. – 1995. – Vol. 99. – P. 301–312.

162. Keller W.D. Morphology of clay minerals in the smectite-to-illite conversion series by scanning electron microscopy / W.D. Keller, R.C. Reynolds, A. Inoue // Clays and Clay Mineral. – 1986. – Vol. 34, № 2. – P. 187–197.

163. Алокла Р. Микроструктуры глинистых мин. осадочного: данные растровой электронной микроскопии / Р. Алокла, И.С. Чувашова, С.В. Рассказов, М.В.

Данилова // Известия Иркутского государственного университета. – 2019. – Т. 29. – С. 24–38.

164. Lagaly G. Colloid clay science / G. Lagaly // Handbook of Clay Science / eds. F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. – France: Elsevier Ltd., 2006. – P. 511–587.

165. Ricardo F. F. Pontes. A mechanistic kinetic model for phenol degradation by the Fenton process / Ricardo F. F. Pontes, José E.F. Moraes, Amilcar Machulek Jr., José M. Pinto // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 176. – P. 402–413.

166. Конькова Т. В. Слоистые алюмосиликаты со столбчатой структурой для очистки сточных вод / Т.В. Конькова, М.Б. Алехина, А.П. Рысев, Т.Ф. Садыков, С.Н. Федорова // Перспективные материалы. – 2013. – № 2. – С. 58–63.

167. Sreeja P.H. A comparative study of homogeneous and heterogeneous photo-Fenton process for textile wastewater treatment/ P.H. Sreeja, K.J. Sosamony // Procedia Technology. – 2016. – Vol. 24. – P. 217–223.

168. Mistry B.D. A handbook of spectroscopic data chemistry (UV, IR, PMR, ¹³CNMR and Mass Spectroscopy) / B.D. Mistry. – Jaipur: Oxford Book Company, 2009. – 247 p. – ISBN 978-8189473860.

169. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул / Л. Беллами. – Москва: Изд-во иностранной литературы, 1957. – 450 с.

170. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений / А.Н. Теренин. – Ленинград: Наука, 1967. – 615 с.

171. Мухленов И.П. Технология катализаторов / И.П. Мухленов. – Ленинград: Химия, 1989. – 272 с. ISBN 5-7245-0320-4.

172. Кожинов В.Ф. Очистка питьевой и технической воды / В.Ф. Кожинов. – Москва: Бастет, 2008. – 307 с. ISBN 978-5-903178-09-4.

173. Ковалевская И.В. Комплексный подход к проблеме обезвреживания отхода нефтехимической и нефтегазовой отрасли – силикагеля / И.В. Ковалевская, Т.Р. Сафиуллина, Л.А. Зенитова, А.З. Ахметова, Л.Н. Саттарова // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – С. 122–125. 174. Rochester C.H. Infrared study of the adsorption of amines on silica immersed in carbon tetrachloride / C.H. Rochester, G. Yong // Journal of the Chemical Society. – 1980. – $N_{2}76. - P. 1466 - 1471.$

175. Парфит Г. Адсорбция из растворов на поверхности твёрдых тел / Г. Парфит, К. Рочестер. – Москва: Мир, 1986. – 488 с.