

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**КАФЕДРА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ КЕРАМІКИ ТА СКЛА**

«На правах рукопису»  
УДК 544.437+621.763

«До захисту допущено»  
Завідувач кафедри  
Корнілович Б.Ю  
(ініціали, прізвище)

\_\_\_\_\_.  
(підпис)

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 р.

**Магістерська дисертація**

**на здобуття ступеня магістра**

**зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»**

**на тему: «Одержання композиційних матеріалів на основі поверхнево-модифікованих силікатів»**

Виконала:

студентка VI курсу, групи ХМ-61м  
Гес Наталія Леонідівна

\_\_\_\_\_

Керівник:

зав. кафедри, д.х.н., чл.-кор. НАН України  
Корнілович Б.Ю.

\_\_\_\_\_

Рецензент:

\_\_\_\_\_

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.  
Студентка \_\_\_\_\_

Київ – 2018 року

**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

**ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**КАФЕДРА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ КЕРАМІКИ ТА СКЛА**

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою

Спеціальність – 161 «Хімічні технології та інженерія»

Спеціалізація – «Хімічні технології кераміки і скла»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

Корнілович Б.Ю.

(підпис) (ініціали, прізвище)

« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 р.

**ЗАВДАННЯ**

**на магістерську дисертацію студенту**

**Гес Наталії Леонідівні**

1. Тема дисертації «Одержання композиційних матеріалів на основі поверхнево-модифікованих силікатів», науковий керівник дисертації Корнілович Борис Юрійович, д.х.н. чл.-кор. НАН України, затвержені наказом по університету від «23» квітня 2018 р. № 1208-с.
2. Термін подання студентом дисертації: 15.05.2018 р.
3. Об'єкт дослідження - композиційні матеріали на основі поверхнево-модифікованих шаруватих мінералів; модельні води, що забруднені важкими металами і органічними барвниками.
4. Предмет дослідження - фізико-хімічні особливості синтезу композиційних матеріалів на основі хімічно-модифікованих монтморилоніту та палигорськіту та вивчення їх сорбційних властивостей.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити: синтезувати композиційні матеріали на основі поверхнево-модифікованих шаруватих силікатів; дослідити процес хімічного модифікування поверхні монтморилоніту та палигорськіту з використанням сучасних фізико-хімічних методів дослідження; встановити ефективність застосування одержаних матеріалів при очищенні вод від сполук кобальту(II) та органічних барвників (метиленового блакитного).
6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу - 19 слайдів
7. Орієнтовний перелік публікацій: 2 тез доповідей на конференціях.
8. Дата видачі завдання : 01.09.2017 р.

## Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Проведення аналітичного огляду наукової літератури	Вересень-жовтень 2017 р.	
2	Постановка мети, задач дослідження, підбір методів та методик для проведення експериментальної частини	Листопад 2017 р.	
3	Відпрацювання методик визначення іонів важких металів та органічних барвників	Грудень 2017 р.	
4	Синтез композиційних матеріалів на основі поверхнево-модифікованих шаруватих силікатів у полярному розчиннику (спиртово-водне середовище)	Січень 2018 р.	
5	Синтез композиційних матеріалів на основі поверхнево-модифікованих шаруватих силікатів у неполярному розчиннику (толуол, інертна атмосфера)	Лютий 2018 р.	
6	Дослідження одержаних сорбційних матеріалі методами ІЧ – спектроскопії та РФА	Березень 2018 р.	
7	Дослідження адсорбційної здатності одержаних матеріалів щодо іонів важких металів та органічних барвників	Квітень 2018	
8	Оформлення магістерської дисертації, підготовка слайдів, доповіді	Травень 2018	

Студент

\_\_\_\_\_ (підпис)

Н.Л. Гес  
(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

\_\_\_\_\_ (підпис)

Б.Ю. Корнілович  
(ініціали, прізвище)

## РЕФЕРАТ

**Актуальність теми.** При очищенні великих об'ємів вод від небезпечних неорганічних токсикантів (важких металів) та органічних речовини (барвників), що містяться в дуже малих кількостях у порівнянні із іншими сполуками, ефективними є сорбційні методи. При цьому, незважаючи на високу сорбційну здатність відомих на сьогодні синтетичних сорбентів, значним недоліком є їх порівняно висока вартість. Саме тому економічно обґрунтованим є розробка технологій захисту вод від забруднення важкими металами та органічними барвниками із використанням дешевих сорбентів. До них відносяться композиційні силікатні матеріали на основі природних глинистих мінералів.

Створення сорбційних матеріалів на основі природних силікатів шляхом модифікування їх поверхні дає змогу досягти достатньо високих структурно-сорбційних характеристик. З метою підвищення їх сорбційної здатності перспективним є хімічне модифікування поверхні шаруватих силікатів, зокрема, кремнійорганічними сполуками (3 –амінопропілтриетокси силан та ін.).

У зв'язку з цим актуальність роботи обумовлена необхідністю розробки сучасних високоефективних сорбуючих матеріалів та технологічних рішень щодо їх застосування для вилучення важких металів та органічних барвників із водних систем.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Магістерська дисертація виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт кафедри хімічної технології кераміки та скла хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" за темами: «Одержання високоефективних силікатних матеріалів для захисту водного басейну від радіоактивного забруднення» 0115U002325 (2015 – 2016), «Композиційні

наноструктуровані матеріали з регульованими фізико-хімічними властивостями» № 0117U000262 (2017 – 2019).

**Мета роботи** - розробка композиційних матеріалів на основі поверхнево-модифікованих шаруватих силікатів з підвищеною селективністю по відношенню до іонів важких металів та органічних барвників.

Задачі дослідження:

- синтезувати композиційні матеріали на основі поверхнево-модифікованих шаруватих силікатів;
- дослідити процес хімічного модифікування поверхні монтморилоніту та палигорськіту з використанням сучасних фізико-хімічних методів дослідження;
- встановити ефективність застосування одержаних матеріалів при очищенні вод від сполук кобальту(II) та органічних барвників (метиленового блакитного).

*Об'єкт дослідження* – композиційні матеріали на основі поверхнево-модифікованих шаруватих мінералів; модельні води, що забруднені важкими металами і органічними барвниками.

*Предмет дослідження* – фізико-хімічні особливості синтезу композиційних матеріалів на основі хімічно-модифікованих монтморилоніту та палигорськіту та вивчення їх сорбційних властивостей.

**Методи дослідження.** В роботі були використані: рентгенографічний метод для контролю мономінеральності зразків природних глинистих мінералів та визначення фазового складу поверхнево-модифікованих матеріалів; метод ІЧ – спектроскопії для контролю процесу модифікації поверхні шаруватих силікатів органосиланами; сорбційний метод для визначення фізико-хімічних особливостей вилучення іонів важких металів та катіонних барвників із вод; спектрофотометричний метод для визначення концентрацій Со(II) та метиленового блакитного в розчинах.

**Наукова новизна одержаних результатів.** В магістерській дисертації вперше одержані такі наукові результати:

– досліджено параметри синтезу композиційних матеріалів на основі поверхнево-модифікованих шаруватих силікатів у полярному та неполярному розчинниках;

– одержано сорбційні матеріали на основі хімічно - модифікованих дисперсій шаруватих силікатів із використанням кремнійорганічних сполук;

– вивчено фізико-хімічні особливості очищення водних розчинів від важких металів (кобальту(II)) і катіонних органічних барвників (метиленового блакитного) та встановлено перспективність використання сорбуючих матеріалів на основі природних глинистих мінералів для ефективного видалення цих забруднювачів із вод.

**Практичне значення одержаних результатів.** Показана ефективність очищення вод від важких металів та катіонних органічних барвників із використанням композиційних матеріалів на основі поверхнево-модифікованих силікатів.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та наукові результати магістерської дисертації доповідались та обговорювались на: XVIII Всеукраїнській студентській науково-практичній конференції «Science and Technology of the XXI Century» (м. Київ, 2017) та VII Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2018).

**Публікації.** За результатами магістерської дисертації опубліковано 2 наукові праці (2 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій).

**Ключові слова:** ХІМІЧНЕ МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ, ШАРУВАТІ СИЛІКАТИ, СОРБЦІЙНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ, ВИЛУЧЕННЯ КАТІОНІВ МЕТАЛІВ, ОРГАНІЧНІ БАРВНИКИ.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	9
РОЗДІЛ 1 СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОВЕРХНЕВО- МОДИФІКОВАНИХ СИЛІКАТІВ.....	10
1.1 Особливості будови поверхні шаруватих силікатів	10
1.2 Фізико-хімічні особливості модифікування поверхні шаруватих силікатів.....	18
1.3 Хімічне модифікування неорганічних силікатних матеріалів.....	22
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	35
2.1 Об'єкти дослідження.....	35
2.1.1 Підготовка природних глинистих мінералів.....	35
2.1.2 Триаїнопропілтриетоксисилан: властивості та застосування.....	36
2.1.3 Одержання поверхнево-модифікованих шаруватих силікатів .....	38
2.2 Методи дослідження.....	41
2.2.1 Рентгенофазовий аналіз та ІЧ – спектроскопія.....	41
2.2.2 Методи визначення сорбційних характеристик.....	42
2.2.3 Методика визначення іонів Со(ІІ).....	42
2.2.4 Методика визначення метиленового блакитного.....	44
РОЗДІЛ 3 СТРУКТУРА КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МОНТМОРИЛОНІТУ ТА ПАЛИГОРСЬКІТУ	46
3.1 Дослідження структури композиційних матеріалів на основі шаруватих силікатів методом ІЧ-спектроскопії та рентгенофазовим аналізом.....	46
РОЗДІЛ 4. СОРБЦІЯ СПОЛУК Со <sup>2+</sup> ТА МЕТИЛЕНОВОГО БЛАКИТНОГО КОМПОЗИЦІЙНИМИ МАТЕРІАЛАМИ НА ОСНОВІ ПОВЕРХНЕВО-МОДИФІКОВАНИХ СИЛІКАТІВ.....	53
4.1 Очищення вод від іонів Со <sup>2+</sup> з використанням поверхнево- модифікованих шаруватих силікатів.....	53

4.2 Очищення вод від метиленового блакитного з використанням поверхнево-модифікованих шаруватих силікатів.....	60
4.3 Інноваційний менеджмент.....	66
ВИСНОВКИ.....	69
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	71

## ВСТУП

В останній час отримано цілий ряд нових органічних та неорганічних сорбентів з підвищеними, а часом унікальними по відношенню до різних груп важких металів та органічних барвників характеристиками. Проте використання тих чи інших сорбентів обумовлено, перш за все, економічними чинниками. З цієї точки зору перспективним напрямком є використання сорбуючих матеріалів на основі дешевої природної сировини, в тому числі на основі дисперсних силікатних мінералів. Структурні особливості цих природних сполук визначають їх селективність до різних іонів, хімічну стійкість та інші властивості.

Одним із методів підвищення селективності алюмосилікатів є хімічне модифікування їх поверхні кремнійорганічними сполуками (наприклад, 3 - амінопропілтриетоксисиланом), що сприяє збільшенню адсорбційної здатності по відношенню до іонів важких металів та органічних барвників.

Тому одержання нових сорбуючих матеріалів з використанням поверхнево-модифікованих природних силікатів шаруватої структури є актуальним напрямком розвитку сучасних технологій захисту навколишнього середовища від найнебезпечніших токсикантів.

# РОЗДІЛ 1

## СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОВЕРХНЕВО-МОДИФІКОВАНИХ СИЛІКАТІВ

### 1.1 Особливості структури поверхні шаруватих силікатів

Як відомо, структурні плоскі пакети шаруватих глинистих мінералів (каолініту, монтморилоніту, палигорськиту та ін.) побудовані з тетраедричних (кремнійкисневих) та октаедричних (алюмінійкисневих) шарів [1].

**Монтморилоніт** - важливий представник шаруватих силікатів. Його структурні пакети є тришаровими і складаються з двох тетраедричних сіток між якими знаходиться одна октаедрична сітка (рис. 1.1). Структурна формула монтморилоніту має вигляд  $M_y[(Al_{2-y}Mg_y)Si_4O_{10}(OH)_2]_y \cdot nH_2O$ . Об'єднання таких структурних пакетів, здійснюється за рахунок досить слабкої ван-дер-ваальсової взаємодії між тетраедричними сітками і тому структура цього мінералу не є жорсткою. Це обумовлює легкість розщеплення зразків монтморилоніту на окремі пластівці та можливість проникнення полярних молекул води і деяких інших неорганічних та органічних молекул між структурні пакети мінералу. В зв'язку з тим, що в просторі між структурними пакетами монтморилоніту може знаходитися різна кількість молекул води, базальна міжплощинна відстань є змінною величиною. В залежності від ступеня насиченості водою вона може становити від 0,95 - 1,0 нм для зневоднених термічно оброблених зразків до 1,4 - 1,5 нм для максимально гідратованих зразків [1, 2].

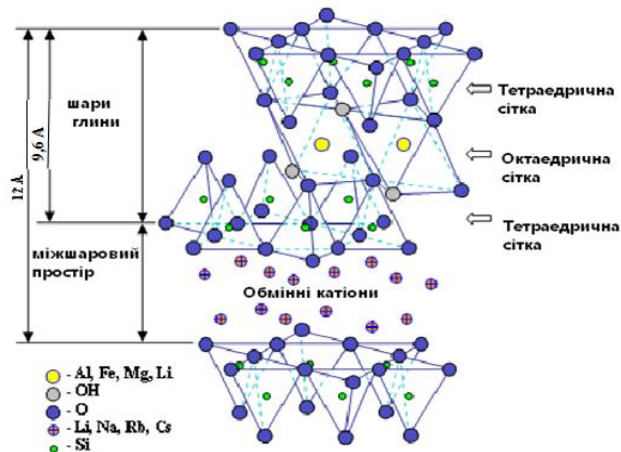


Рисунок 1.1 - Структура монтморилоніту

Структура силікатів даної групи має первинну і вторинну поруватість. Первинна поруватість обумовлена кристалічною будовою мінералів, а вторинні пори утворюються у проміжках між контактуючими частинками. При адсорбції полярних речовин структура первинних пор розширюється і в міжпакетному просторі може закріплюватись один або кілька шарів молекул адсорбата. Питома поверхня первинних пор складає 420 – 470 м<sup>2</sup>/г. Радіус вторинних пор становить 50 – 100 Å, їх питома поверхня зазвичай не перевищує 60 м<sup>2</sup>/г [2].

Однією з важливих особливостей глинистих мінералів є також їх здатність до іонного обміну. Для структури цих мінералів характерним є розвинений гетеровалентний ізоморфізм, тобто заміщення катіонів в алюміній- та кремнійкисневих сітках не тільки на близькі за розміром катіони такого ж ступеню окислення, а і на катіони з меншим ступенем окислення. Найчастіше зустрічаються заміщення Si<sup>4+</sup> на Al<sup>3+</sup> в тетраедричному шарі та Al<sup>3+</sup> на Mg<sup>2+</sup> і Fe<sup>2+</sup> в октаедричному шарі.

Такі нестехіометричні заміщення приводять до виникнення некомпенсованого електричного заряду в структурі, який компенсується іншими катіонами розчину (як правило Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> або Ca<sup>2+</sup>), що локалізуються на зовнішніх базальних поверхнях частинок та в їх міжшаровому просторі.

Так звані «розірвані» хімічні зв'язки Si – O<sup>-</sup> та Al – O<sup>-</sup> на бічних гранях алюмокремнекисневих пакетів також обумовлюють виникнення значного некомпенсованого заряду, який нейтралізується катіонами розчину. Сумарна кількість таких катіонів на базальних та бічних гранях (обмінна ємність) може складати значні величини: до 3 – 15 мг-екв для каолініту і до 80 - 150 мг-екв для монтморилоніту на 100г мінералу [1, 2].

Загальна формула мінералів групи монтморилоніту може бути записана як (Ca, Mg, Na)( Al, Mg )<sub>2</sub> (O)<sub>2</sub> [(Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]×nH<sub>2</sub>O [2]. Монтморилоніт зустрічається у вигляді пластинчатих тонкодисперсних часток рівних розмірів, зазвичай з неправильними краями, які схильні до злипання та добре набухають у воді. Колір монтморилоніту може бути різним і залежить від природи домішок, але найчастіше мінерал має світло зелене забарвлення. Блиск матовий [3].

При адсорбції водяної пари в міжпакетному просторі монтморилоніту утворюється чотири молекулярних шари води. Це зумовлено ізоморфізмом в тетраедричному шарі і порівняно невисокою енергією взаємодії між обмінними катіонами і негативно зарядженими структурними пакетами. Зовнішня поверхня монтморилоніту (30-70 м<sup>2</sup>/г) становить лише незначну частину загальної геометричної поверхні (750 м<sup>2</sup>/г) [2].

При адсорбції парів полярних речовин структурна комірка монтморилоніту збільшується вздовж осі c на 0,3-1,4 нм. Таким чином, міжпакетний простір цих мінералів можна розглядати як мікропори, розміри яких змінюються в процесі адсорбції. Об'єм таких мікропор при максимальному насиченні сорбенту водою значно перевищує об'єм вторинних перехідних пор, що утворені проміжками між частинками [2].

В міжшаровому просторі монтморилоніту сорбуються не лише полярні речовини з молекулами звичайних розмірів, але й макромолекули, зокрема поліоксиетилен, полівініловий спирт, білки тощо. При замочуванні монтморилоніту з Na<sup>+</sup> та Li<sup>+</sup>-катіонами в обмінному комплексі водою,

мінерал диспергується на елементарні пакети товщиною 0,94 нм. Таким чином, значна частина геометричної поверхні стає фактично зовнішньою поверхнею, доступною для молекул та іонів в водних розчинах [3].

Дисперговані у воді частинки монтморилоніту та інших шаруватих та шарувато-стрічкових мінералів несуть на собі одночасно і від'ємні, і позитивні заряди. У випадку монтморилоніту від'ємний заряд зосереджений на базальних гранях частинок. Він обумовлений нестехіометричними ізоморфними заміщеннями в структурі, переважно  $Al^{3+}$  на  $Mg^{2+}$ , і компенсується обмінними катіонами, що знаходяться в дифузному шарі. Бокові грані і ребра монтморилонітових частинок в результаті дисоціації угруповань  $=Al-OH$  і  $-Mg-OH$  при  $pH < 8,5$  заряджені переважно позитивно. Кількість негативних зарядів на поверхні частинок глинистих мінералів перевищує кількість позитивних зарядів, тому глинисті частинки в воді в цілому мають від'ємний заряд [2, 4].

Наявність двох типів зарядів на поверхні частинок шаруватих силікатів пояснює ефективність їх застосування для очищення природних і стічних вод. Позитивно та негативно заряджені забруднювачі взаємодіють з відповідними частинками поверхні частинок шаруватих силікатів.

**Палигорськіт (ПГ)** – глинистий мінерал шарувато-стрічкової структури (рис. 1.2), утворений двома здвоєними кремній-кисневими ланцюгами піроксенового типу, з'єднаними катіонами  $Mg^{2+}$  і  $Al^{3+}$  в октаедричній координації. Сусідні стрічки з'єднуються по довжині основами тетраedrів в шаховому порядку, утворюючи обмежений простір – цеолітні канали, що містять молекули води та крупні гідратовані іони.

Шарувато-стрічкова структура є причиною ниткоподібного габітусу окремих часточок мінералу, що мають канали паралельні до повздовжньої осі частинок розмірами  $3,7 \times 6,4$  Å. Існування мікропор та каналів у поєднанні з малими розмірами окремих часточок мінералу забезпечують значну питому площу поверхні (відповідно до БЕТ-теорії вона становить  $\sim 150$  м<sup>2</sup>/г).

Структура мінералу має три типи активних сорбційних центри:  $O^{2-}$  в тетраедричних шарах, молекули води координовані навколо  $Mg^{2+}$  на гранях структурних стрічок, Si-OH групи вздовж структурних стрічок [5].

Негативний заряд кремній-кисневих ланцюгів значною частиною компенсується позитивним зарядом октаедричної сітки, однак оскільки обмін іонів ускладнений їх важкою доступністю, що розташовані всередині цеолітоподібних каналів і міцно пов'язаних з елементами структури, ПГ має невелику катіонно обмінну ємність (КОЄ) – 20...40 мг-екв/100 г [6]. Для палигорськіту Черкаського родовища КОЄ становить 21...24 мг-екв/100 г [4].

Волокниста структура та заглиблення основних адсорбційних позицій в цеолітоподібні канали забезпечують здатність однаково добре диспергуватися і утворювати стійкі суспензії (дефлокуляційні властивості при взаємодії з електролітами) як в прісній воді, так і у воді з підвищеним солемістом, що характерно для підземних вод. ПГ здатен утворювати стійкі суспензії не лише при підвищеному солемісті, але й у широкому діапазоні значень рН (коагуляція частинок відбувається лише при  $pH > 9$ ). Саме тому ПГ може використовуватися в якості структуруючого компонента бурових розчинів в сильно мінералізованих середовищах [5, 6].

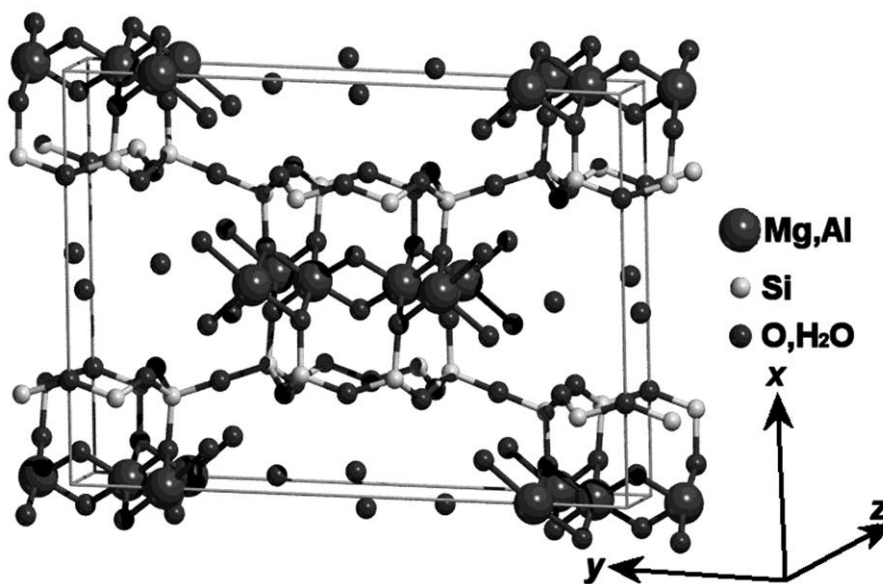


Рисунок 1.2 - Структура палигорськіту.

Відповідно до сучасних уявлень, структура палигорськіту займає проміжне положення між стрічковою і шаруватою. На рис. 1.2 наведена ідеалізована схема структури палигорськіту. Кожна структурна одиниця палигорськіту складається з піроксенових ланцюжків кремній кисневих тетраедрів і розташованих між ними стрічок октаедрів. Характерно, що тетраедри утворюють групи, які по-різному орієнтовані в просторі. Групи  $\text{SiO}_4$ , орієнтовані вершинами в середину шару, в шаховому порядку чергуються з групами, орієнтованими вершинами назовні. Вершини тетраедрів поперемінно обернені в протилежні сторони і утворюють подвійні зубчасті шари, скріплені з октаедричними ланцюгами, що також тягнуться уздовж осі і що включають гідроксили [7, 8].

Границя між структурними одиницями, проходить уздовж площини, по-різному орієнтованих тетраедрів. Піроксенові ланцюжки спарені таким чином, що утворюють правильні гексагональні кільця, і основами тетраедрів створюють двовимірні шари, паралельні (100). Цим, на думку багатьох дослідників, і обмежується елемент шаруватості в структурі палигорськіту. Хороша спайність уздовж осі волокна обумовлена слабким зв'язком кремнекисневих ланцюгів кисневими містками. Проміжки між амфіболовими ланцюгами утворюють канали діаметром 3,7 - 6 Å, що вміщують до чотирьох молекул води [5 - 7].

Октаедри «заселені» катіонами магнію, алюмінію, заліза та пов'язаними з ними гідроксилами. У просторі між шарами, з поперечним перерізом  $0.64 \times 0.37$  нм, крім гідроксилів, знаходяться також молекули води. Один тип молекул води пов'язаний з негативним зарядом поверхні основи тетраедрів, підвищений потенціал яких визначається неповною насиченістю їх зарядів. Другий тип молекул води розташований в центральній частині порожнини і має зв'язок з катіонами в октаедрах [6].

Хімічний склад палигорськіту непостійний. Ідеалізована формула палигорськіту -  $(Mg, Al)_5 [Si_8O_{20}](OH)_2(H_2O)_4 \cdot nH_2O$ . Однак спостерігаються широкі коливання у складі  $MgO$  (5-13%),  $Al_2O_3$  (7-16%),  $Fe_2O_3$  (9-17%) [9].

Вода у палигорськіті пов'язана в основному активними електронегативними центрами (групами  $OH$ , атомами кисню) і обмінними іонами, розташованими на поверхні каналів кристалів [8].

Молекули цеолітної води видаляються з палигорськіту при 100-110°C без будь-якої помітної зміни структури мінералу. Дані ІЧ-спектроскопії показують, що молекули координаційно зв'язаної води починають видалятися при 150 °С. Їх повне видалення з мінералу відбувається при 350-380° С. В результаті десорбції координаційно-зв'язаної води структура палигорськіту зазнає необоротної зміни – утворюється безводна модифікація мінералу (палигорськіт II), яка характеризується відсутністю цеолітних каналів [4, 9].

При підвищенні температури до 200°C з палигорськіту видаляється приблизно половина координаційно зв'язаної води, так що кожен координаційно ненасичений іон на бокових стінках каналів виявляється зв'язаним тільки з однією молекулою води. Наполовину обезводнений палигорськіт слід розглядати як окрему структурну модифікацію мінерала, проміжну між гідратованою і безводною модифікаціями палигорськіта.

Оскільки молекули координаційно-зв'язаної води десорбуються з палигорськіту при підвищених температурах в з їх видаленням пов'язаний фазовий перехід палигорськіта в його безводну модифікацію, яка характеризується відсутністю цеолітних каналів, розмір каналів в яких адсорбуються молекули цеолітної води становлять  $0,37 \times 0,64$  нм [7, 8].

Палигорськіт має невелику обмінну місткість (0,2 - 0,4 мг-екв/г), що пояснюється складністю обміну іонів, міцно пов'язаних з елементами структури усередині цеолітоподібних каналів, на долю яких припадає значна частина поверхні мінералу, і жорстку структурну сітку, тому адсорбує воду,

не збільшуючись в об'ємі. Утворює найміцнішу суспензію при заміщенні обмінного комплексу на катіон магнію, що найбільш повно заповнює вакансії розірваних зв'язків в місцях порушень кристалічної структури, особливо в ділянках руйнування цеолітоподібних каналів. Питома енергія зв'язку інших монокатіонних суспензій має загальну закономірність величин радіусів іонів.

Дефекти кристалічної структури палигорскіту полягають головним чином в руйнуванні зв'язків на кутах, ребрах і гранях (при оголенні каналів) часток. Взаємодія між частинками обумовлена механічним зачепленням голчастих часток [10].

Палигорскіт надзвичайно легко диспергується на стрічкові агрегати і, в кінцевому рахунку, на кристаліти нанодисперсного рівня. Ці індивіди голчастого і ниткоподібного габітусу утворюють стійкі тонкодисперсні суспензії і системи, які при висиханні ущільнюються і утворюють агрегати, що мають нанорозмірну сітчасту структуру з високою питомою поверхнею. Подібні агрегати характеризуються досить високою питомою поверхнею до 900 м<sup>2</sup>/г не тільки завдяки системі внутрішніх каналів, а й так званої вторинної пористості [11].

Здатність палигорскіту утворювати тонкі плівки з незвичайно високими адсорбційними властивостями може сприяти використанню цього глинистого мінералу в якості нових сорбентів та носіїв металів при каталітичних реакціях самого широкого діапазону. Стійкі у часі тонкодисперсні суспензії палигорскіту характеризуються унікальними дефлокуляційними властивостями при реакції з електролітами, наприклад, розчинами NaCl і KCl. Ця властивість широко використовується при бурінні. Палигорскіт легко піддається модифікації кислотами та іншими реагентами. В результаті, вже зараз виробляються матеріали з новими більш ефективними сорбційними і каталітичними властивостями. Палигорскіт використовується більш ніж в 20 галузях промисловості [5].

## 1.2 Фізико-хімічні особливості модифікування поверхні шаруватих силікатів

Характерною особливістю шаруватих мінералів, як нанооб'єктів, є те, що їх плоскі структурні пакети, поверхня яких теоретично може бути доступна для різноманітних реагентів, мають товщину біля 1 нм, в той час як два інших виміри для них приблизно в 1000 разів більші, тобто знаходяться на мікрометровій шкалі [12].

Для покращення сорбційних характеристик природних силікатів застосовують кислотну активацію, модифікування поверхнево-активними речовинами, гідротермальну обробку та ін. [13].

Здатність до іонного обміну шаруватих силікатів наштовхнули дослідників на думку про можливість зміни природи їх поверхні в результаті заміни невеликих неорганічних обмінних катіонів на великі органічні іони шляхом проведення реакцій іонного обміну. Така заміна супроводжується збільшенням гідрофобності первинно гідрофільної силікатної поверхні, що, таким чином, створює можливість регулювати її ліпофільно – гідрофільний баланс. Було запропоновано використати для цього такі катіонні ПАР, як *четвертинні амонієві сполуки* з алкільними ланцюжками аліфатичної структури типу  $[N(R)_4]^+X^-$ , де R – алкільний радикал [14, 15].

В залежності від умов проведення процесу модифікування і, перш за все, від концентрації ПАР у вихідній суміші, ступінь покриття поверхні мінералу органічними молекулами може бути різним. Так, при невисокому вмісті ПАР в розчині на міжфазній межі можуть утворюватися лише окремі молекулярні асоціати – двовимірні міцели або *геміміцели* (тобто «напівміцели»). При повному заміщенні неорганічних обмінних іонів на іони ПАР формується щільний моношар і поверхня стає повністю гідрофобною в результаті орієнтації полярних частин органічних іонів у бік твердої фази, а вуглеводневих радикалів – у воду. Однак, при подальшому збільшенні

концентрації ПАР відбувається адсорбція другого шару і поверхня знову стає гідрофільною [16].

Наприклад, монтморилоніт, може супроводжуватись проникненням різної кількості реагенту між структурні пакети мінералу і, відповідно, характеризуватися різним ступенем заповнення міжшарового простору. При цьому можливі різноманітні варіанти розміщення молекул ПАР: з заміщенням окремих неорганічних катіонів на внутрішній поверхні тетраедричних шарів, або з утворенням моно і подвійних шарів чи шарів з парафіноподібною структурою [17, 18].

Модифікування поверхні шаруватих силікатів катіонними поверхнево - активними речовинами (ПАР) дає можливість змінювати їх сорбційні характеристики в досить широких межах і забезпечує ефективне видалення з водних розчинів токсикантів, які знаходяться одночасно в катіонних і в аніонних формах [19-21].

Значна увага в останній час приділяється створенню мікро- та мезопоруватих матеріалів на основі природних силікатів шляхом їх термічної обробки та модифікування поверхні, що дає змогу при переході високодисперсних силікатів у зв'язанодисперсний стан досягти достатньо високих структурно-сорбційних характеристик для наступного використання в сорбційній практиці [22 - 24].

Синтез такого роду сорбуючих матеріалів на основі природних глинистих мінералів відкриває значні перспективи у розробці ефективних технологій очищення вод від забруднення важкими металами. Особливості структури (значна обмінна ємність) алюмосилікатів дозволяють використання окремих силікатних пакетів як прекурсорів для одержання високовпорядкованих поруватих матеріалів. В якості великих за розміром молекул – реагентів, що здатні заміщати менші за розміром природні обмінні катіони і розсунути структурні пакети, а також зафіксувати після висушування розширений міжшаровий простір, можуть бути використані

катионні поверхнево активні речовини або крупні неорганічні полігідроксокомплекси (ПГК) металів, а саме:  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ ,  $[(TiO_2)_8(OH)_{12}]^{4+}$ ,  $[(Zr(OH)_2(H_2O)_4)]^{8+}$  та ін., що мігрують в міжшаровий простір шаруватих та стрічково-шаруватих силікатів. Після термічної обробки утворюється поруватий матеріал з щілиноподібними порами, розмір яких жорстко фіксується великими неорганічними катіонами [1, 12, 25].

Шаруваті глинисті мінерали, що модифіковані полігідроксокомплексами заліза та алюмінію, мають високу ефективність в процесах вилучення катионних та аніонних форм важких металів із забруднених вод [26]. Проведені комплексні дослідження підтверджують той факт, що введення ПГК алюмінію та заліза в міжшаровий простір монтморилоніту призводить до збільшення питомої поверхні матеріалу та підвищення адсорбційних характеристик, які суттєво залежать від рН водного середовища та типу йону.

Беручи до уваги підвищену селективність до іонів урану(VI) залізовмісних активних центрів  $[Fe(O,OH)_6]$  на бічних гранях дисперсних частинок природних шаруватих силікатів [27], доцільним при його вилученні є модифікування алюмосилікатів саме сполуками заліза [28].

Композиційний сорбент на основі бентоніту та оксидів заліза, одержаний обробкою глини солями заліза та гідроксидом натрію у різних співвідношеннях, по'єднав в собі адсорбційні та магнітні властивості. Наявність фази маггеміту ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) у складі залізовмісних сполук на поверхні алюмосилікату дозволяє не тільки просто розділяти тверду та рідку фази після процесу очищення з допомогою магнітних фільтрів, а й покращує фізико-хімічні властивості силікатного матеріалу. Ефективність вилучення важких металів з водного середовища синтезованими сорбентами значно вища у порівнянні з природним зразком, що обумовлено збільшенням питомої поверхні з 7 до 55  $\text{m}^2/\text{г}$  та мікропоруватості з 0,003 до 0,009  $\text{cm}^3/\text{г}$  для композиту із співвідношенням оксид заліза : бентоніт - 2:1. При цьому

одержані з доступних речовин сорбенти хімічно стійкі і характеризуються високими адсорбційними властивостями щодо іонів  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$  в широкому діапазоні рН [29, 30].

Крім оксидів заліза природні глинисті мінерали модифікують фероціанідами важких металів. Так, композиційні сорбенти на основі вермікуліту та палигорськіту, які були оброблені фероціанідом міді, ефективно вилучають радіоактивний цезій із забруднених вод. Абсолютні величини коефіцієнту розподілу  $K_d$  по  $^{137}\text{Cs}$ , розраховані на основі ізотерм сорбції, для модифікованих зразків складають  $(4 \dots 6) \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$ , що більше чим на порядок перевищує  $K_d$  для вихідних зразків [31].

Впродовж останніх років значна увага дослідників в природоохоронній галузі приділяється нанорозмірному залізу, як перспективному сорбуючому матеріалу для очищення поверхневих та підземних вод від органічних та неорганічних забруднень, зокрема важких металів [32–37].

Незважаючи на підтверджену багатьма роботами ефективність нанорозмірного заліза в процесах очищення вод від різноманітних забруднень, обумовлену високою питомою поверхнею та реакційною здатністю наночасточок, існують суттєві обмеження для широкого застосування його у водоочищенні. Так, синтезоване нанодисперсне  $\text{Fe}^0$  має схильність до агрегації та укрупнення часточок, що призводить до зменшення сумарної питомої поверхні такого роду матеріалів. Крім того, процеси окислення заліза ускладнюють його зберігання і подальше використання в технологічних процесах.

Для підвищення стійкості таких порошків застосовують спеціальні прийоми [38, 39.], серед яких одним із найбільш ефективних підходів є використання в процесі синтезу в якості носіїв глинистих мінералів, що поєднують високу питому поверхню і реакційну здатність з їх низькою вартістю [40 – 44.]. Крім природних мінералів в якості стабілізаторів

нанодисперсного заліза також застосовують алюмосилікати, модифіковані різними органічними речовинами [45, 46].

Зміна природи поверхні глинистих мінералів можлива також внаслідок проведення хімічних реакцій між функціональними групами на бічних гранях їх частинок ( $\equiv\text{Si} - \text{OH}$  і  $=\text{Al} - \text{OH}$  групи) та молекулами речовин – модифікаторів. Механізм та умови проведення цього процесу є такими ж, як для кремнезему і описані раніше [47].

Перспективним напрямом є і використання модифікованих мінералів для захисту водного басейну від токсикантів різної хімічної природи. Органоглини мають високі сорбційні характеристики по відношенню до широкого кола шкідливих органічних сполук. В той же час при утворенні на поверхні подвійного шару молекул ПАР частинки модифікованих мінералів набувають властивості аніонообмінників і добре адсорбують негативно заряджені сполуки арсену, хрому та ін. [12].

### 1.3 Хімічне модифікування неорганічних силікатних матеріалів

Хімічно-модифіковані кремнеземи, синтетичні мезопоруваті матеріали на його основі, шаруваті та шарувато-стрічкові глинисті мінерали тощо все ширше використовуються як сорбенти, каталізатори, ненабухаючі іонообмінники, наповнювачі полімерів, біоматеріали, хімічні - та біосенсиори тощо.

Методи модифікування поверхні можна умовно поділити на дві основні групи. **Перша група** методів базуються на простій іммобілізації модифікатора на поверхні. До них відносять всі реакції ковалентного закріплення на підложці заздалегідь синтезованих молекул модифікатора. До переваг такого підходу можна віднести простоту і можливість створення на поверхні високої концентрації модифікатора. **Друга група** методів базуються на утворенні модифікуючого шару безпосередньо на поверхні. При цьому

спочатку прищеплюють досить прості за структурою реагенти і лише потім, на їх основі синтезують будь-яку кінцеву поверхневу сполуку [47].

На сьогодні існує широкий діапазон матеріалів, зокрема кремнійорганічних, що можна використовувати для хімічного модифікування поверхні. Вибір модифікуючого реагенту для синтезу залежить від характеристик, котрі повинен мати поверхнево–модифікований матеріал. В загальному вигляді молекула модифікатора складається з трьох частин: *функціональної групи*, що визначає кінцеві (бажані) властивості поверхнево – модифікованого матеріалу; *якірної групи*, що відповідає за утворення міцного хімічного зв'язку між молекулами модифікатора та активними групами на поверхні; *«ніжки»*, що поєднує функціональну та якірну групи в одній молекулі – модифікаторі [47, 12].

Схема будови поверхневого шару в хімічно модифікованому матеріалі показана на рис. 1.3. В зв'язку з тим, що цільові характеристики кінцевого продукту визначаються саме природою функціональної групи, то найбільш жорсткі вимоги висувають саме до її обґрунтованого вибору. Так, функціональні групи ні в якому разі не повинні взаємодіяти з поверхневими групами матриці. Також, необхідно щоб функціональна і якірна групи були хімічно сумісні (ними не можуть бути, наприклад, кислота і луг).

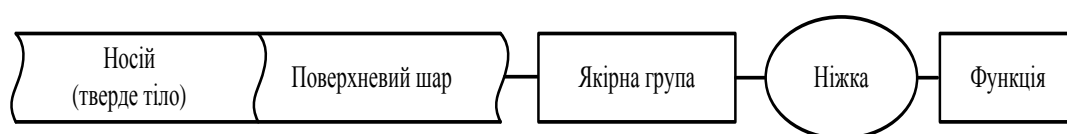


Рисунок 1.3 - Структура поверхні модифікованого кремнезему

Вимоги до якірної групи: валентність елемента – якоря повинна бути не менше двох, щоб мати можливість бути містком між поверхнею і молекулою – модифікатором; в результаті реакції між якірною та поверхневими групами повинні утворитись однакові продукти, крім цього, реакція повинна протікати швидко. Хімічні зв'язки, що утворюються в результаті цих реакцій,

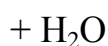
повинні бути стабільними в процесах майбутнього використання та зберігання матеріалу.

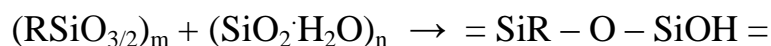
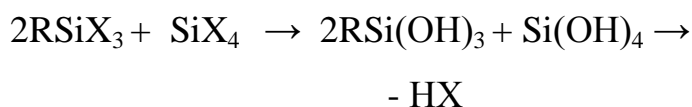
Важливими є і вимоги до доступності і не токсичності реагентів. Як елементи, що можуть утворити якірну групу, використовують широкий набір неметалів (B, C, N, O, Si, P, S, Ge, As, Sn). Всі вони в тому чи іншому випадку застосовуються в синтезі, проте найширшого застосування набули якірні групи  $\text{SiX}_n$ , що відповідають переліченим вище вимогам в найбільшій мірі [48].

Таким чином, основним типом реагентів – модифікаторів, що застосовуються на сьогоднішній день, є кремнійорганічні сполуки загальної формули  $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$ , де R – органічний радикал, що зв'язаний з якірним елементом міцним зв'язком Si – C, а X – група, що вивільняється в результаті реакції. Найчастіше в ці групи входять галогени, а склад самих якірних груп відповідає формулам  $\text{SiX}_3$  і  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{X}$ . За молекулярним механізмом реакції модифікування кремнеземів кремнійорганічними сполуками є звичайними реакціями нуклеофільного заміщення мобільної групи при атомі силіцію силанольною групою поверхні[49].

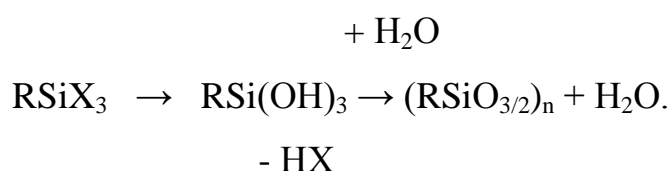
Іншим підходом до одержання матеріалів з регульованими в широкому діапазоні характеристиками поверхні є **синтез так званих об'ємно – модифікованих кремнеземів** [50].

В цьому випадку процес формування пористої структури кремнезему суміщають з його одночасним модифікуванням. Внаслідок цього молекули модифікатора розміщуються не тільки на поверхні пор, а і в об'ємі самого матеріалу. В основі процесу лежить реакція поліконденсації органосиланів типу  $\text{R}_n\text{SiX}_{4-1}$  (де  $1 \leq n \leq 3$ ) або спільної поліконденсації з  $\text{SiX}_4$  (де X – Hal, AlkO; R – органічний радикал, що містить необхідну каталітично чи сорбційно активну групу). Одержання таких модифікованих кремнеземів відбувається за наступною узагальненою схемою:





За кількістю реакційно здатних груп органосилани  $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$  поділяють на моно-, ди- і три функціональні сполуки. Кожна з груп  $\text{Si} - \text{X}$  здатна при гідролізі утворювати силоксановий зв'язок і тому функціональність органосилану визначається ступенем зшивки кремнекисневого каркасу. У випадку наявності в реакційній суміші одного  $\text{SiX}_4$  в результаті гідролізу утворюється тільки чистий  $\text{SiO}_2$ . Навпаки, монофункціональні органосилани, такі як  $\text{R}_3\text{SiX}$ , можуть утворювати при гідролізі тільки дисилоксани і тому в сумішах з поліфункціональними силанами вони діють як реагенти, що обумовлюють розрив кремнекисневих ланцюжків. Дифункціональні силани здатні утворювати як ланцюжки органосилоксанів, так і органосилоксани циклічної будови. І, нарешті, тільки гідроліз трифункціональних органосиланів типу  $\text{RSiX}_3$  призводить до формування тривимірного каркасу, модифікованого необхідними реакційноздатними групами. Тому тільки ці сполуки можуть бути використані для синтезу окремо:



Найчастіше для одержання об'ємно – модифікованих кремнеземів використовують двокомпонентні системи, в яких як структуроутворюючий компонент звичайно беруть тетраалкоксисилан (наприклад, тетраетоксисилан  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ), а в як модифікуючий компонент – органосилан  $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$ ) [51].

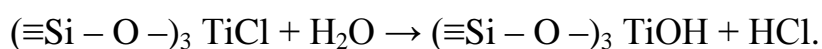
**Молекулярне нашарування** – це метод модифікування, в якому використовується як модифікуючі реагенти неорганічні сполуки [52]. В цьому способі здійснюється послідовне нарощування моношарів структурних одиниць чітко визначеного хімічного складу на поверхні неорганічного матеріалу. Синтез базується на протіканні необоротних

хімічних реакцій між функціональними групами поверхні і молекулами реагенту. Типовим прикладом такого процесу є взаємодія активних центрів поверхні кремнезему з молекулами летючих хлорсиланів:



В залежності від співвідношення концентрацій хлорсилану і активних центрів на поверхні кремнезему можуть приєднуватися моно-, ди- або трихлоридні групи. Так трихлоридна група приєднується при низькій концентрації OH – груп, утворюючи поверхневі сполуки складу  $\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{SiCl}_3$ . При збільшенні концентрації поверхневих гідроксильних груп має місце приєднання дихлоридних груп з утворенням поверхневих сполук типу  $(\equiv\text{Si} - \text{O} -)_2 \text{SiCl}_2$ . Нарешті, при високому ступені гідроксилізації поверхні можливе утворення і сполук типу  $(\equiv\text{Si} - \text{O} -)_3 \text{SiCl}$ . Аналогічні реакції протікають і з сполуками інших елементів: тетрахлоридами Ti, Ge, Sn; трихлоридами P, Al, Fe; оксихлоридами V, Cr тощо.

Продуктами поверхневих реакцій кремнезему з хлоридами, з хімічної точки зору, є полісилікати оксихлоридів відповідних елементів, які зберігають кремнекисневий каркас полікремнієвої кислоти. При нагріванні до температур близько 200°C за наявності парів води вони легко гідролізують з утворенням гідроксиполісилікатів. Так, наприклад, гідроксиполісилікат титану утворюється за наступною реакцією:



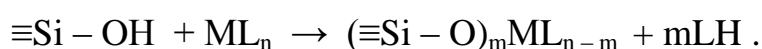
Новоутворені поверхневі гідроксильні групи мають таку ж реакційну здатність, що і OH – групи чистого кремнезему. Тому можливим є і подальше проведення реакцій конденсації, в тому числі з хлоридами, при чому не обов'язково того ж елементу, що вже входить в склад гідроксиполісилікату.

Це відкриває шлях до одержання на поверхні твердих речовин плівок, що з'єднані з активними центрами поверхні міцними хімічними зв'язками і складаються з багатьох, різних за хімічною природою, мономолекулярних шарів. За рахунок здійснення по черзі реакцій конденсації та гідролізу при

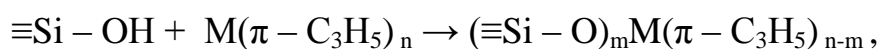
послідовній обробці кремнезему парами хлоридів або води з видаленням газоподібних продуктів реакції відбувається поступове нарощування прищепленого шару. Таким чином, молекулярне нарощування є одним з методів тонкого неорганічного синтезу твердих речовин шляхом збирання на кремнеземній матриці структурних одиниць [53].

Широкі перспективи відкриває **модифікування поверхні кремнезему металокомплексними сполуками** [54].

Ці реакції здійснюються, як правило, за рахунок взаємодії силанольних груп  $\equiv\text{Si} - \text{OH}$  з лігандами, що легко гідролізують:

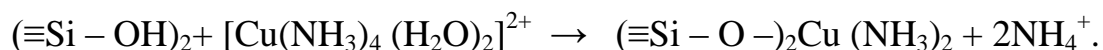


До таких лігандів відносяться галогенід-, алкокси-, ацетокси – групи та органічні ліганди металоорганічних сполук (алільні, бензильні, циклопентадієнільні). Наступним чином, наприклад, відбувається реакція силанольних груп кремнезему з  $\pi$  – алільними комплексами перехідних металів:



де  $m = 1, 2$ ;  $n = 2, 3, 4$ ;  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Zr}, \text{Rh}, \text{Ni}$ .

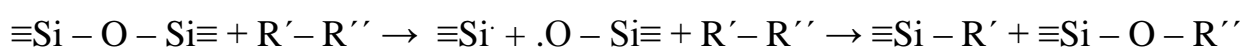
Для закріплення комплексів металів на поверхні кремнезему не обов'язково застосовувати кремнійорганічні сполуки. Необхідною передумовою закріплення комплексів є можливість утворення міцних зв'язків між ними та функціональними групами поверхні, при цьому природа таких зв'язків може бути різною. Так, при обробці кремнезему амонійним розчином солі купруму спостерігається іммобілізація відповідних комплексів за наступною реакцією:



Ймовірність хімічного закріплення практично будь-яких функціональних груп відкриває великі можливості практичного використання цього матеріалу в молекулярному дизайні поверхневого шару [55].

Методом молекулярного нашарування неорганічних сполук можна одержувати багатозонні тверді речовини з необхідним порядком в розташуванні шарів та точністю їх товщини до одного моношару, тобто з максимально досяжною точністю. Особливо перспективним є хімічне закріплення на поверхні кремнезему органічних лігандів, що дозволяє, наприклад, отримати ефективні сорбенти, які здатні до високоселективного вилучення із складних розчинів цільових компонентів. Широке застосування має хімічно модифікований кремнезем як стаціонарна фаза для рідинної хроматографії високої розділювальної здатності, що є незамінним методом інструментального аналізу [56].

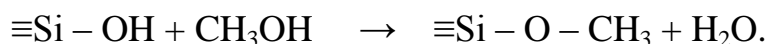
Широкомасштабне технологічне застосування має і **метод механохімічного (трибохімічного) модифікування поверхні SiO<sub>2</sub>**. Високореакційноздатні групи з ненасиченими валентностями, що виникають при розриві зв'язків Si – O, легко реагують з водою, а також з багатьма органічними речовинами (метилхлоридом, аліфатичними та ароматичними спиртами та ін.) з утворенням поверхневих сполук. При механохімічній обробці можливим є і прищеплення до поверхні мономерів (етилен, хлорвініл, стирол) з їх наступною полімеризацією. Також полімери (полівінілхлорид) R'–R'' можуть бути прищеплені до поверхні з розривом полімерного ланцюжка за наступною реакцією [57].



На основі аморфного кремнезему створюються поверхнево - модифіковані матеріали. Завдяки тонкому, у більшості випадків, молекулярному шарі хімічних сполук, матеріали отримують принципово нові хімічні властивості [48].

Ефективному перебігу реакцій модифікування заважає товстий шар фізично адсорбованої води, що знаходиться на поверхні кремнезему. Тому, для вдалого модифікування поверхні треба видалити зв'язану воду.

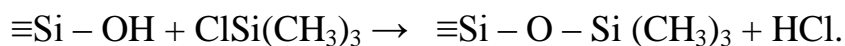
При дослідженні адсорбції метанолу на силікагелі було встановлено існування незворотної хемосорбції парів спирту за реакцією:



На основі цієї реакції можна не тільки цілеспрямовано змінювати хімічні властивості поверхні, а й гідрофільно-гідрофобний баланс.

При всіх позитивних сторонах цього процесу існує недолік, який заключається в невисокій гідролітичній і термічній стійкості зв'язків Si – O – C. Це перешкоджає широкому застосуванню таких модифікованих матеріалів.

Для розширення методу хімічної модифікації поверхні, як реагент використали кремнійорганічні сполуки. Зв'язки Si – O – Si – C, що формуються внаслідок цих реакцій, характеризуються високою стійкістю. Такі зв'язки утворюються, наприклад, в результаті реакції похідних органосиланів типу  $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$  з поверхневими силанольними групами:



При використанні довголанцюжкових алкілсиланів та щільній упаковці прищеплених молекул відбувається ефективна гідрофобізація поверхні. Значення кута змочування  $\theta$  для води на поверхні модифікованого кремнезему може становити  $\geq 100 - 105^\circ$ , що свідчить про високий ступінь гідрофобності поверхні (для порівняння, у випадку таких гідрофобних речовин, як парафін та фторопласт,  $\theta$  становить  $106$  та  $108^\circ$ , відповідно) (рис. 1.4) [58].

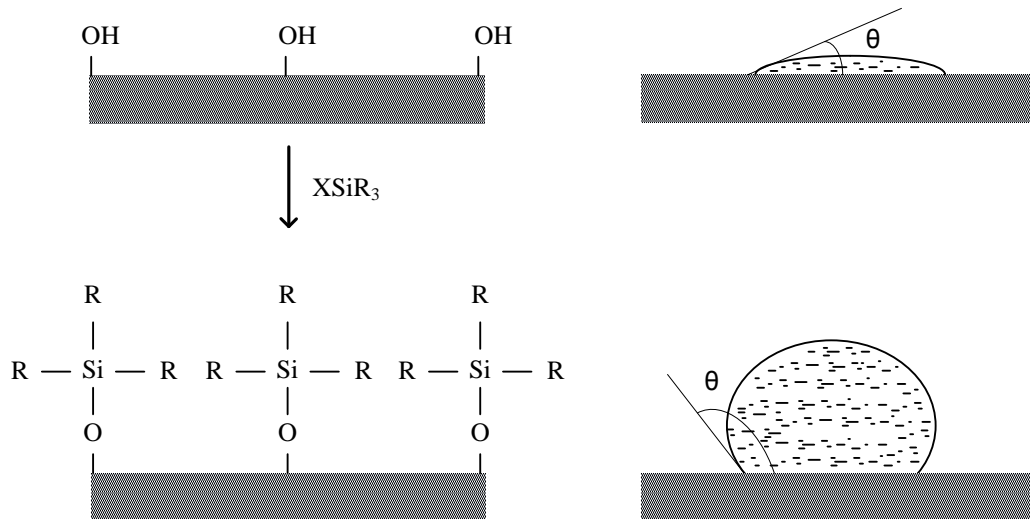


Рисунок 1.4 - Зміна гідрофільно-ліпофільного балансу при модифікуванні поверхні кремнезему

Через те, що поверхня кремнезему має геометричну та енергетичну неоднорідність, неможливо досягти рівномірного розташування молекул модифікатора на підложці.

Умови ковалентного (хімічного) зв'язування алкосиланів на поверхні кремнезему розглянемо на прикладі одного з найбільш розповсюджених модифікаторів – амінопропілтриетоксисилана (АГМ 9) [47]. Модифікування відбувається за схемою:



Продукт реакції – амінований кремнезем – широко використовується як сорбент, наповнювач, носій іммобілізації ферментів і каталізаторів, а також, як напівпродукт для подальшого модифікування.

Дану хімічну реакцію проводять з використанням в якості розчинників не тільки неполярні сполуки, але і спирти, водно-органічні суміші і навіть воду. У випадку алкосиланів поліконденсація модифікаторів відбувається значно повільніше і не у всьому інтервалі рН розчину. Це дозволяє у багатьох випадках отримувати з водних розчинів покриття, близьке до мономолекулярних, а не полімерних.

Найбільш розповсюджений метод ковалентного зв'язування  $\gamma$ -амінопропілтриетоксисилану із поверхнею кремнезему заключається в нагрівання його толуольного розчину з носієм при 100°C протягом 36 годин. Метод забезпечує високі поверхневі покриття, однак довго тривалість модифікування змушує шукати нові методи.

Цікава в цьому відношенні робота [59], в якій порівнюються методи прищеплення в спирті, толуолі та воді. Автори встановили, що ємність і гідролітична стабільність амінопропільних хімічно-модифікованих кремнеземів, отриманих у воді, перевищує ці показники для зразків, модифікованих в органічних розчинниках. Наступною перевагою модифікування у воді являється значне скорочення часу процесу. Крім того, отриманий продукт не потребує екстракції органічними розчинниками, його достатньо промити водою. В процесі модифікування у воді на поверхні носія все ж відбувається поліконденсація, що, мабуть, і сприяє збільшенню гідролітичної стабільності. Сильне збільшення швидкості модифікування у водних розчинах свідчить про високу реакційну здатність силанольних груп модифікатора.

### **Видалення органічних барвників із забруднених хімічно-модифікованими шаруватими силікатами**

Особливості видалення катіонних та аніонних барвників із модельних та стічних вод текстильної промисловості з використанням палигорськиту та сепіоліту, модифікованих 3-амінопропілтриетоксисиланом (APTES), на прикладі метиленового блакитного та металінового жовтого описано в роботі [60]. В ході дослідження оцінювалися параметри, що впливають на поглинання барвників: час контакту розчину із композиційними матеріалами, вплив вихідної концентрації барвників та рН розчинів, процес десорбції та регенерації адсорбентів. Встановлено, що адсорбційна здатність складає 49,48 і 47,03 мг/г для поверхнево-модифікованого палигорськиту та 60,00 та 59,78 мг/г для композиційного матеріалу на основі сепіоліту, для

метиленового блакитного і метанілового жовтого, відповідно. Показано, що дані гібридні матеріали ефективно видаляють забруднюючі речовини з реальних стічних вод текстильної промисловості впродовж 30 хв. Обидва адсорбенти можна повторно використовувати, а максимальна адсорбційна здатність зберігалася незмінною після 2 циклів сорбції-десорбції, що підтверджує той факт, що гібридні адсорбенти на основі шарувато-стрічкових глинистих мінералів можуть бути застосовані для видалення барвників із забруднених вод.

Дослідження процесу вилучення промислових органічних барвників (реактивного червоного 3BS, реактивного синього KE-R та реактивного чорного GR) із стічних вод з використанням палигорськіту, модифікованого 3-амінопропілтриетоксисиланом (APTES) представлено в [61]. Підтвердження процесу хімічного прищеплення APTES було проведено із використанням методів ІЧ – спектроскопії та рентгено-фазового аналізу. Було проведено дослідження для різних параметрів на процес вилучення барвників із розчину (доза адсорбенту, час контакту твердої та рідкої фаз, початкова концентрація барвника та вихідна величина рН). Показано, що хімічне модифікування значно підвищило адсорбційну здатність синтезованого матеріалу у порівнянні з вихідним палигорськітом. Так, величини максимальної сорбції становлять 34, 38, 60 мг/г для реактивного червоного 3BS, реактивного синього KE-R та реактивного чорного GR відповідно.

#### **Видалення іонів важких металів із забруднених хімічно-модифікованими шаруватими силікатами**

В роботі [62] було отримано модифіковані зразки на основі монтморилоніту, які представляли собою матеріали з хімічно прикріпленими різними хелатними амінофункціональними групами. Для цього було використано 3-амінопропілтриетоксисилан (APTES) та 3-(2-амінометиламінопропіл)триметоксисилан (Edaptmos). Дослідження структури

композиційних матеріалів з використанням рентгено-флюорографічного аналізу та ІЧ – спектроскопії показали, що аміноорганосилани інтеркальовані в міжплощинний простір монтморилоніту. Було вивчено особливості вилучення Cu, Cd та Pb із забруднених вод поверхнево-модифікованими матеріалами. Встановлено, що синтезовані гібридні матеріали мають вищу адсорбційну здатність у порівнянні з вихідним монтморилонітом. При даних умовах проведення експериментів ступінь вилучення іонів міді найвища, а катіонів кадмію – найнижча (Cu > Pb > Cd).

Кремнезем, поверхня якого була модифікована амінопропілтриетоксисиланом, було використано в якості сорбенту для вилучення іонів ванадію V(V) та V(IV) із забруднених вод [63]. Досліджено вплив величини рН розчинів, температури, дози сорбенту та об'єму вихідної проби розчину на процес вилучення. Встановлено, що ступінь очищення для V(V) та V(IV) в оптимальних умовах становила 98% і нижче 10%, відповідно.

На сьогодні особливу увагу приділяють кремнеземам із впорядкованою мезопоруватою структурою, модифікованими різними хелатуючими агентами у зв'язку з тим, що такі функціональні матеріали відрізняються високою адсорбційною здатністю та селективністю по відношенню до іонів металів за рахунок високої питомої поверхні та чітко визначеному розміру та формі пор. Такі органічно-неорганічні гібридні матеріали, демонструють високу адсорбційну здатність щодо іонів важких металів, яка перевищує таку для силікагелю, функціоналізованого такими ж лігандами [64]. Проте, недоліком мезопоруватого матеріалу MCM-41 є його низька механічна та гідротермальна стійкість. Було проведено вилучення металів із модельного розчину, який містив іони  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  в концентраціях 5 ммоль/дм<sup>3</sup> кожний. Встановлено, що гібридні матеріали демонструють високу адсорбційну здатність і високу селективність для іонів міді. Показано, що адсорбент може бути регенерований розчинами кислот.

Модифікування поверхні глинистих мінералів стає дедалі важливим для покращення практичного застосування глин в якості адсорбентів, каталізаторів та наповнювачів полімерів. Досліджено процес модифікації поверхні сепіоліту амінопропілсилільними групами (3-амінопропілтриетоксисиланом) та вивчено його сорбційну здатність по відношенню до видалення різних іонів важких металів, таких як Fe, Mn, Co, Zn, Cu, Cd та Ni із водних розчинів. [65]. Вивчено вплив різних факторів на адсорбцію, таких як величина рН, іонна сила та температура розчину. Результати показали, що величина адсорбції іонів металів збільшується з підвищенням рН розчину в діапазоні рН 1,5 та 7,0. Встановлено, що модифіковані сепіоліти адсорбують іони Fe та Mn краще, ніж інші іони металів, такі як Co, Zn, Cu, Cd і Ni. Розділення двовалентних катіонів з такого роду гібридними матеріалами дає змогу використовувати їх у хроматографії. З іншого боку, при дослідженні селективності зв'язування Fe та Mn показана можливість використання модифікованого шаруватого силікату при виробництві хімічних сенсорів на ці токсичні метали.

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1 Об'єкти дослідження

##### 2.1.1 Підготовка природних глинистих мінералів

Об'єктами дослідження в даній роботі вибрані представники шаруватих та шарувато-стрічкових силікатів: монтморилоніт та палигорськіт Черкаського родовища.

Очищення індивідуальних мінералів від домішок кварцу, польових шпатів, карбонатів, оксидів алюмінію та заліза проводили згідно загальноприйнятих методик [4, 66]. Чисту фракцію глинистих мінералів отримували наступним чином: попередньо подрібнену породу засипали в ємність з дистильованою водою у співвідношенні твердої та рідкої фаз Т:Р = 3:100 та ретельно перемішували з допомогою механічної мішалки до зникнення грудочок. Після відстоювання суспензії впродовж визначеного часу (4 – 24 год в залежності від природи мінералу), найбільш високодисперсну фракцію декантували сифоном в іншу ємність. Рідку фазу над осадом після відстоювання, зливали, а очищений від домішок природний зразок центрифугували 10 – 30 хвилин в залежності від природи мінералу та висушували в керамічних чашках при 60 – 80 °С у сушильній шафі до постійної маси. Отримані зразки розтирали у порцеляновій ступці, просіювали через сито до отримання фракції  $\leq 0,20$  мм та зберігали у склянках з притертими корками.

Глинисті мінерали в Na – формі отримували шляхом триразової обробки 1М розчином NaCl очищених природних зразків у співвідношенні твердої та рідкої фаз Т:Р = 1:20. Витримка суспензії при кожній обробці складала декілька діб. Після цього проводили багаторазове відмивання

зразків дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-іони у промивній воді (контролювали якісно по  $\text{AgNO}_3$ ). Після відстоювання осад центрифугували та висушували при  $60 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$  у сушильній шафі до постійної маси. Отримані зразки розтирали у порцеляновій ступці, просіювали через сито до отримання фракції  $\leq 0,20 \text{ мм}$  та зберігали у склянках з притертими корками.

### 2.1.2. Триамінопропілтриетоксисилан: властивості та застосування

Для процесу хімічного модифікування композиційних матеріалів на основі шаруватих силікатів використовували речовину триамінопропілтриетоксисилан (APTES, 1-пропанамін, 3- (триетоксисиліл),  $\gamma$ -APS). Хімічна формула:  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$  ( $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$ ), молекулярна маса : 221 г/моль. Фізичні властивості APTES наведені у табл. 2.1, а структурна формула зображена на рис. 2.1.

Таблиця 2.1 - Фізичні властивості APTES

Властивість	Значення
Фізичний стан	Рідина
Температура плавлення	$-70^\circ\text{C}$
Температура кипіння	$223^\circ\text{C}$
Відносна щільність, г/см <sup>3</sup>	0.95 при $25 \text{ }^\circ\text{C}$
Розчинність у воді	$7.6 * 10^5 \text{ мг/дм}^3$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$

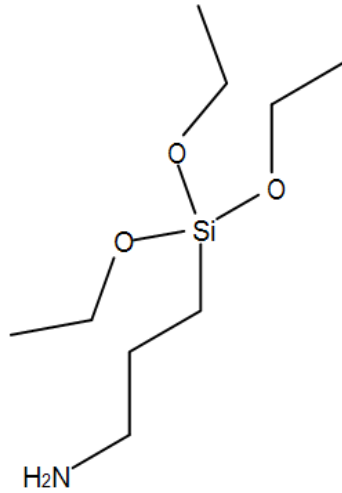
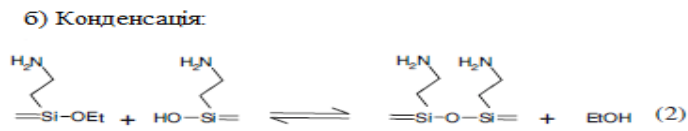
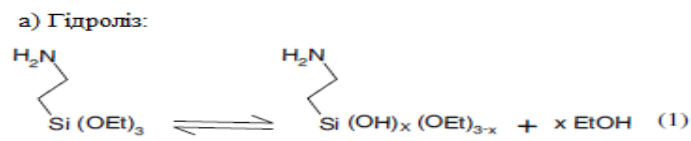


Рисунок 2.1 - Структурна формула APTES

Відомо, що така кремнійорганічна сполука як APTES гідролізує у полярних розчинниках. Схема її гідролізу в етанолі представлена на рис. 2.2.



в) Кінцевий продукт конденсації

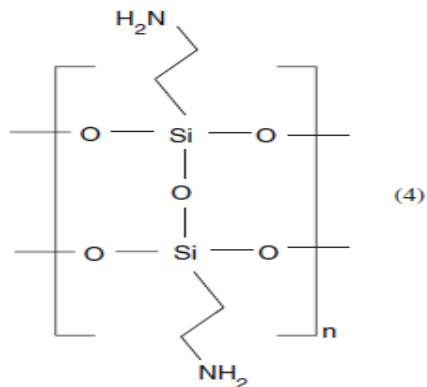


Рисунок 2.2 - Схема гідролізу APTES

Як можна побачити, перше рівняння (1) відповідає процесу гідролізу (етерифікації молекул  $\gamma$ -APS в кислому середовищі). Молекули води взаємодіють з етоксигрупами  $\gamma$ -APS, в результаті чого утворюється одна молекула етанолу для кожного гідролізованого радикала. Друга (2) і третя (3) реакції відповідають процесу конденсації, швидкість якого є меншою, ніж при проходженні гідролізу (реакції (1)). Самоконденсація може відбуватися між одним гідролізованим і один радикалом  $\gamma$ -APS (2), що приводить до силоксанового зв'язування та утворення молекули етанолу або між двома гідролізованими радикалами  $\gamma$ -APS (3), в результаті чого утворюється молекула води. Отриманий остаточний конденсований продукт представлена на схемі під номером (4) [67].

### **2.1.3 Одержання поверхнево-модифікованих шаруватих силікатів**

#### **Синтез у спиртово-водному (етанол-вода) середовищі в атмосфері повітря**

Одержання композиційних матеріалів на основі шаруватих силікатів у водно-спиртовому середовищі виконували згідно модифікованої методики [68]. Схема синтезу композиційного матеріалу представлена на рис. 2.3. Суспензію Na-форми монтморилоніту (палигорськиту) з концентрацією твердої фази 1% диспергували з допомогою УЗДН у спиртово-водному середовищі (3:1 по об'єму) впродовж 20 хвилин при максимальній потужності та частоті 22 кГц. Після цього довели рН суспензії до 4, використовуючи для цього 1М розчин HCl. Підготовлену суміш перенесли в три горлу колбу та нагріли до 80 °C у термостаті. Паралельно приготували 50 см<sup>3</sup> розчину  $\gamma$ -APTES у спирті з розрахунку 1 г модифікатора на 1 г глинистого мінералу. Розчин в колбу подавали з допомогою перистальтичного насоса впродовж 1 години при постійному перемішуванні.

Для запобігання втрат спирту було підключено зворотній холодильник. Після того як весь розчин модифікатора було додано у суспензію, суміш перемішували ще 5 годин при 80 °С. Потім для повного проходження хімічної реакції суспензію витримували ще 24 години у сушильній шафі при 80 °С.

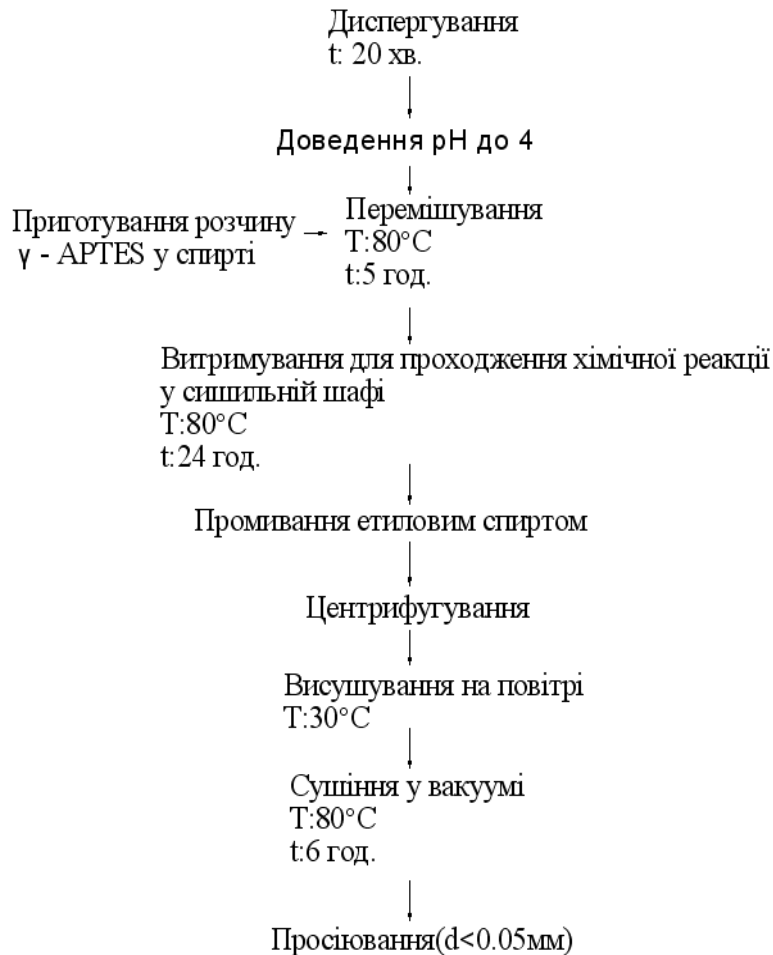


Рисунок 2.3 - Схема синтезу композиційного матеріалу у спиртово-водному середовищі

Промивання композиційного матеріалу від надлишку модифікатора проводили етиловим спиртом (6-7 разів). Тверду фазу від рідкої відділяли центрифугуванням. Висушування проводили в два етапи: спочатку висушували при 30 °С на повітрі, а потім 6 годин під вакуумом при 80 °С. Висушений зразок просіювали через сито до одержання фракції  $\leq 0,05$  мм.

### Синтез у толуолі в інертній атмосфері

Одержання композиційних матеріалів на основі шаруватих силікатів у толуолі виконували згідно модифікованої методики [69]. Схема синтезу композиційного матеріалу представлена на рис. 2.4.

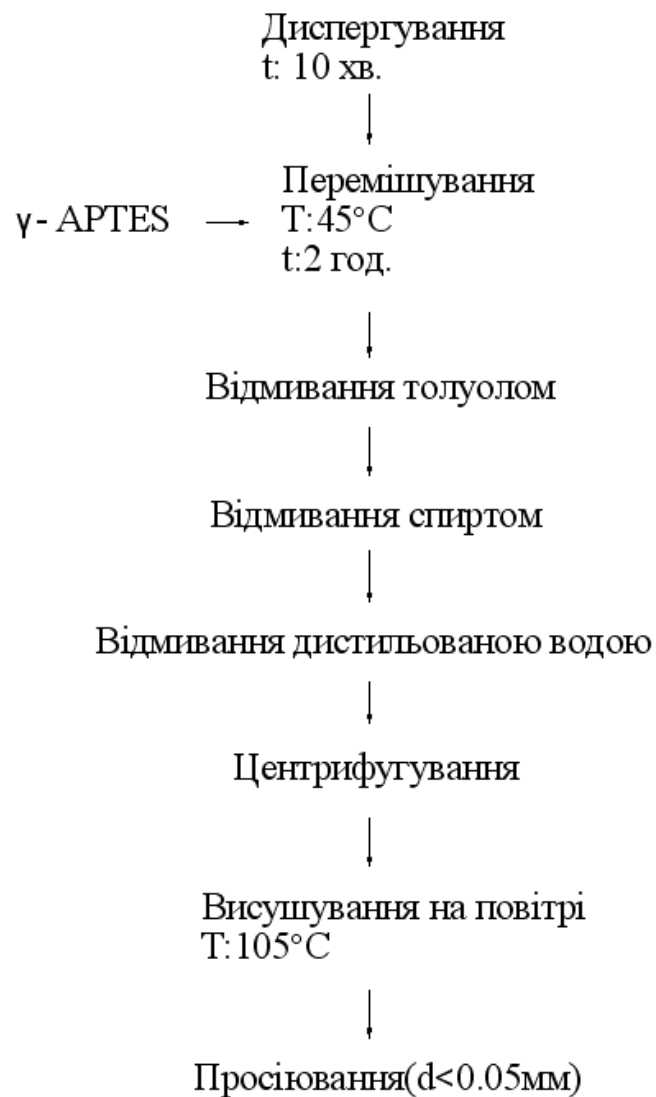


Рисунок 2.4. Схема синтезу композиційного матеріалу у толуолі в інертному середовищі

Висушений при 105 °С глинистий мінерал (Na-форма монтморилоніту (палигорськиту)) масою 6,0 г диспергували у толуолі об'ємом 100 см<sup>3</sup> з допомогою УЗДН впродовж 10 хвилин при максимальній потужності та частоті 22 кГц (0,5 Вт/см<sup>3</sup>). Суспензію перенесли в тригорлу колбу із зворотнім холодильником. Розчин  $\gamma$ -APTES (6 см<sup>3</sup>) внесли у суміш по краплях при постійному перемішуванні. Реакцію проводили в атмосфері аргону при 45 °С впродовж 2 годин при інтенсивному перемішуванні. Відмивання зразку від надлишку модифікатора проводили спочатку толуолом, потім багаторазово спиртом і дистильованою водою. Тверду фазу від рідкої відділяли центрифугуванням. Висушування композиційного матеріалу проводили при 105 °С на повітрі. Після цього зразок просіювали через сито до одержання фракції  $\leq 0,05$  мм.

## **2.2 Методи дослідження**

### **2.2.1 Рентгенофазовий аналіз та ІЧ - спектроскопія**

Мономінеральність отриманих зразків природних глинистих мінералів контролювалась рентгенографічно [70] на дифрактометрі ДРОН-4-07 з двома щілинами Соллера з використанням відфільтрованого  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання в діапазоні 2–60° (2 $\theta$ ). Розшифрування фазового складу та інтерпретацію отриманих результатів проводили на основі літературних даних [70 - 75].

ІЧ - спектроскопічні дослідження вихідних та поверхнево – модифікованих шаруватих силікатів були проведені на Фур'є спектрометрі Spectrum 2000 (Perkin Elmer) в області 4000 – 400 см<sup>-1</sup> при 20 - разовому скануванні. Для обробки спектрів використовувалося програмне забезпечення фірми-постачальника. Зразки змішували з попередньо прожареним KBr (for spectroscopy, “Aldrich”) у співвідношенні зразок:KBr

(1:100). Розшифрування спектрів та інтерпретацію отриманих результатів проводили на основі літературних даних [76].

### 2.2.2 Методи визначення сорбційних характеристик

Сорбцію іонів кобальту та катіонного барвника метиленового блакитного глинистими мінералами та композиційними поверхнево – модифікованими матеріалами на основі шаруватих силікатів проводили в статичних умовах при кімнатній температурі та заданій іонній силі при безперервному струшуванні зразків протягом 1 год (наважка сорбенту - 0,1 г, об'єм водної фази - 50 см<sup>3</sup>). Після встановлення адсорбційної рівноваги водну фазу відділяли центрифугуванням та визначали в ній рівноважну концентрацію важкого металу (барвника) спектрофотометричним методом на приладі UNICO 2100UV.

Величину сорбції іонів кобальту ( $a$ , мкмоль/г) та барвника ( $a$ , мг/дм<sup>3</sup>) металів розраховували за формулою:

$$a = (C_0 - C_p) \cdot V/m, \quad (2.1)$$

де  $C_0$  та  $C_p$  – вихідна та рівноважна концентрація металу, мкмоль/дм<sup>3</sup> (мг/дм<sup>3</sup>);

$V$  – об'єм розчину, дм<sup>3</sup>;

$m$  – маса наважки сорбенту, г

### 2.2.3 Методика визначення іонів Со (II)

Для визначення концентрації **кобальту(II)** використовували методику, описану в роботі [78]. До аліквотної частини розчину, внесеної в мірну колбу об'ємом 25 см<sup>3</sup>, додавали 1 см<sup>3</sup> 1М соляної кислоти, 2,5 см<sup>3</sup> розчину 0,1%

нітрито-*R*-солі, 2,5 см<sup>3</sup> 30% розчину ацетату натрію, кип'ятили протягом 1 хвилини, охолоджували, доводили дистильованою водою до риски та перемішували. Оптичну густину розчину вимірювали при  $\lambda = 520$  нм відносно розчину реагентів. Товщина поглинального шару становила 2 см.

Вміст  $\text{Co(II)}$  визначали за калібрувальним графіком рис.2.5 (вихідні дані представлені в табл.2.2).

Таблиця 2.2 Вихідні дані для побудови калібрувального графіка

№ колби	Об'єм робочого розчину $\text{Co}^{2+}$ ( $1,6 \cdot 10^{-2}$ моль) $V$ , мл	Концентрація $\text{Co}^{2+}$ в розчині $C$ , мкмоль/дм <sup>3</sup>	Оптична густина, $A$
1	0,1	0.017	0.04
2	0,3	0.051	0.08
3	0.5	0.088	0.12
4	0.7	0.119	0.16
5	0.9	0.153	0.21
6	1.2	0.204	0.25

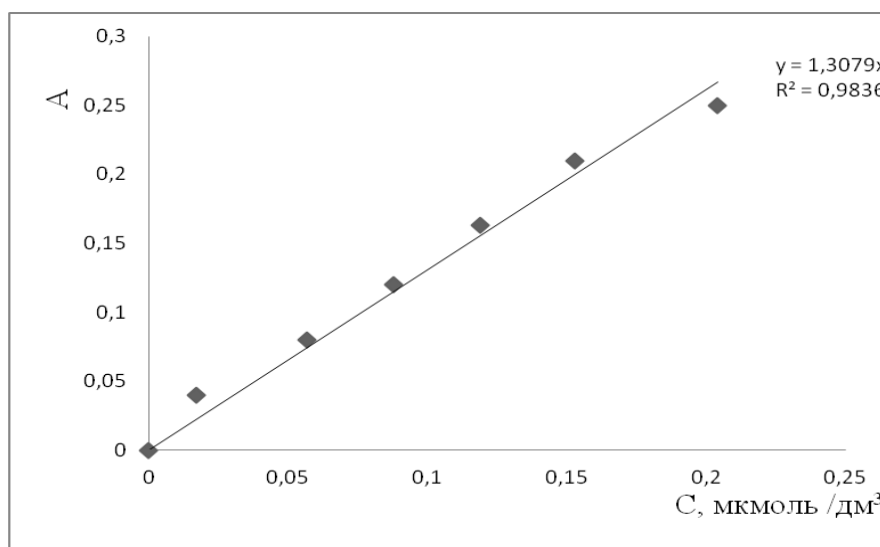


Рисунок 2.5 - Калібрувальний графік для визначення іонів кобальту в розчині

Для побудови калібрувального графіка в мірні колби місткістю  $25 \text{ см}^3$  вносили певні кількості робочого розчину  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , отримуючи при цьому діапазон концентрацій кобальту у пробі:  $0,02 - 0,25$  мкмоль, далі проводили аналіз як описано вище.

#### 2.2.4 Методика визначення метиленового блакитного

Для визначення концентрації метиленового блакитного використовували наступну методику: в мірні колби на  $25 \text{ см}^3$  вносили аліквотну частину розчину, доводили об'єм колби до мітки дистильованою водою, ретельно перемішували та вимірювали оптичну густину розчину при  $\lambda = 665 \text{ нм}$  та товщині поглинального шару  $1 \text{ см}$ .

Вміст метиленового блакитного визначали за калібрувальним графіком рис.2.6 (вихідні дані представлені в табл.2.3).

Таблиця 2.3 Вихідні дані для побудови калібрувального графіка

№ колби	Об'єм робочого розчину МГ ( $25 \text{ мг/дм}^3$ ) $V, \text{ см}^3$	Концентрація МГ в розчині $C,$ $\text{мг/дм}^3$	Оптична густина, $A$
1	0,2	0,2	0,089
2	0,5	0,5	0,152
3	1	1	0,310
4	2	2	0,569
5	3	3	0,890
6	4	4	1,220

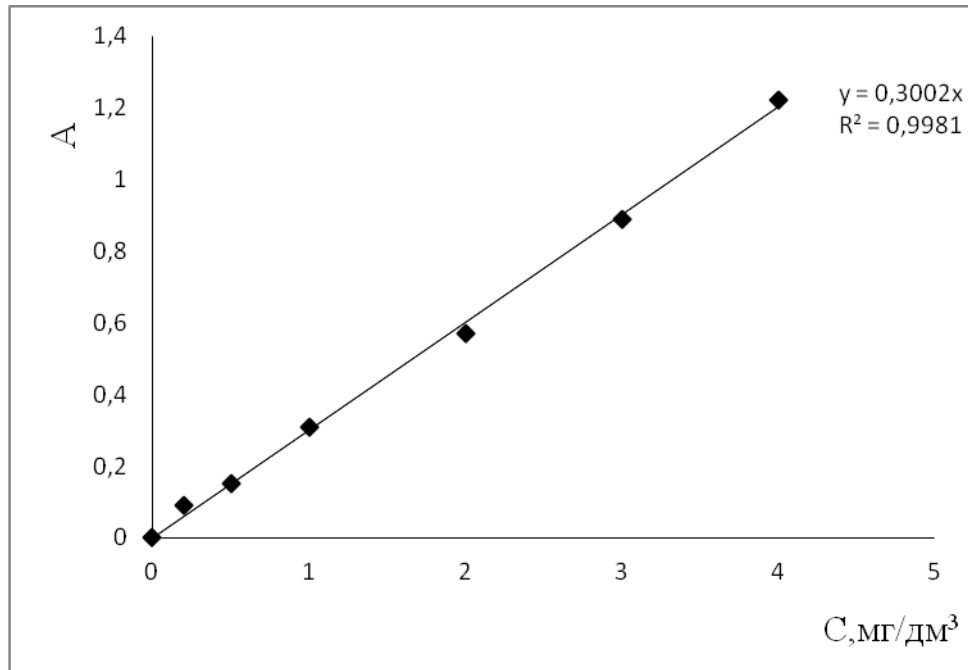


Рисунок 2.2 - Калібрувальний графік для визначення метиленового блакитного в розчині

Для побудови калібрувального графіка в мірні колби місткістю  $25 \text{ см}^3$  вносили певні кількості робочого розчину метиленового блакитного (вихідна концентрація розчину  $25 \text{ мг/дм}^3$ ), доводили об'єм колби до мітки дистильованою водою, ретельно перемішували та вимірювали оптичну густину розчину при  $\lambda = 665 \text{ нм}$  та товщині поглинального шару  $1 \text{ см}$ .

## РОЗДІЛ 3

### СТРУКТУРА КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МОНТМОРИЛОНІТУ ТА ПАЛИГОРСЬКІТУ

#### 3.1 Дослідження структури композиційних матеріалів на основі шаруватих силікатів методом ІЧ-спектроскопії та рентгенофазовим аналізом

##### Дослідження структури поверхнево – модифікованого монтморилоніту (спиртово-водне середовище)

ІЧ-спектроскопію використовували для дослідження процесу хімічного модифікування поверхні монтморилоніту і визначення наявності молекул модифікатора на Na-Mt. На рисунку 3.1 показані спектри вихідного і модифікованого Na-Mt.

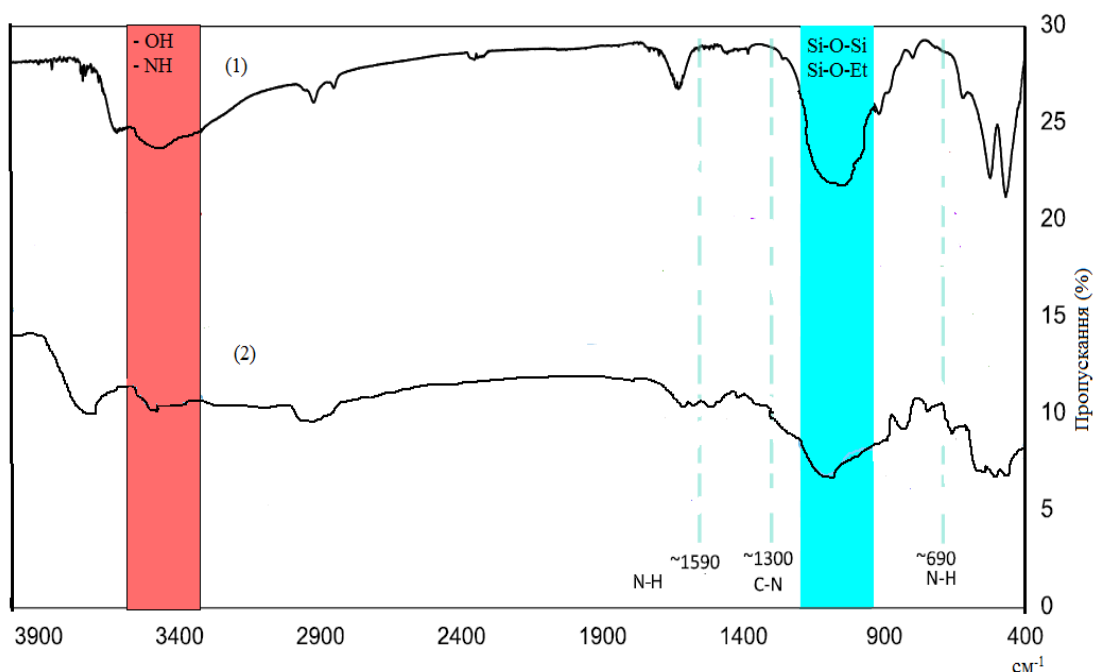


Рисунок 3.1 - ІЧ-спектри вихідного (1) та поверхнево-модифікованого монтморилоніту (2) (співвідношення  $\gamma$ -APTES: Na-Mt = 4,5 ммоль на 1 г глини)

В ІЧ – спектрі вихідного зразку глинистого мінералу (рис. 3.1) спостерігаються основні характеристичні полоси поглинання, які характерні для монтморилоніту: валентні ( $\nu_{\text{OH}}$  при  $3625 \text{ cm}^{-1}$ ) та деформаційні ( $\delta_{\text{AlAlOH}}$  при  $915 \text{ cm}^{-1}$  та  $\delta_{\text{AlMgOH}}$  на  $850 \text{ cm}^{-1}$ ) коливання структурних OH груп монтморилоніту. Інтенсивна полоса при  $1035 \text{ cm}^{-1}$  пов'язана з Si-O валентними коливаннями в тетраедричних сітках, а полоса при  $525 \text{ cm}^{-1}$  обумовлена відповідними деформаційними коливаннями. Поглинання при  $1630 \text{ cm}^{-1}$  відноситься до деформаційних коливань води в міжшаровому просторі мінералу. Після проведення хімічного модифікування в ІЧ спектрах фіксуються чітко виражені полоси при  $1560$ ,  $1300$  та  $690 \text{ cm}^{-1}$ , що відповідають асиметричним та симетричним валентним, а також деформаційним коливанням структурних груп N-H C-N Si-O-Si та Si-O-Et молекул 3-амінопропілтриетоксисилану, які сорбуються як на зовнішній поверхні частинок мінералу та в міжпакетному просторі [79].

### **Дослідження структури поверхнево – модифікованого монтморилоніту ( середовище толуол) методом ІЧ-спектроскопії**

Порівняльні спектри вихідного монтморилоніту та поверхнево-модифікованого монтморилоніту у середовищі полярного розчинника (толуол) представлені на рис. 3.2. В ІЧ – спектрі вихідного зразку глинистого мінералу спостерігаються основні характеристичні полоси поглинання, які характерні для монтморилоніту. Після модифікування поверхні на спектрах спостерігаються полоси, які підтверджують проходження ковалентного зв'язування молекул 3-амінопропілтриетоксисилану з функціональними групами поверхні монтморилоніту.

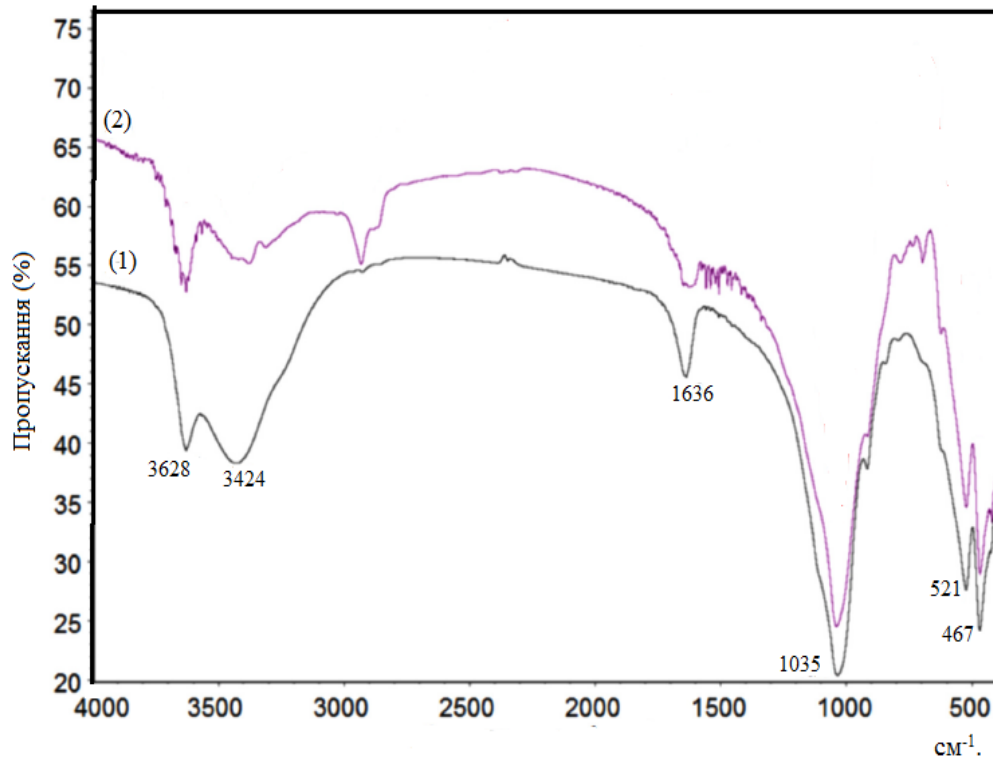


Рисунок 3.2 - ІЧ-спектри вихідного (1) та поверхнево-модифікованого монтморилоніту в толуолі (2)

ІЧ-смуги на рівні  $2935$  і  $2875\text{ см}^{-1}$  відповідають за асиметричні та симетричні коливання метиленові групи ( $\text{CH}_2$ ) АПТЕС, а смуги на рівні  $3380$  і  $3313\text{ см}^{-1}$  відповідають за асиметричне та симетричне коливання групи  $\text{NH}_2$  АПТЕС. Піки при  $1558$ ,  $1457$  та  $1400\text{ см}^{-1}$  відповідають деформаційним коливанням N-H, Si-C та C-N груп модифікатора відповідно. Деформаційні піки C-N при  $1508$ ,  $1475$  та  $697\text{ см}^{-1}$  відповідають за інтеркаляцію молекул АПТЕС у міжшаровий простір монтморилоніту. Крім цього, втрата інтенсивності при  $3624$  і  $918\text{ см}^{-1}$ , деформаційних смуг структурних гідроксилів підтверджують прищеплення молекул АПТЕС на ОН- групи глинистого мінералу [80].

**Дослідження структури поверхнево – модифікованого монтморилоніту (спиртово-водне середовище) методом рентгено-фазового аналізу (РФА)**

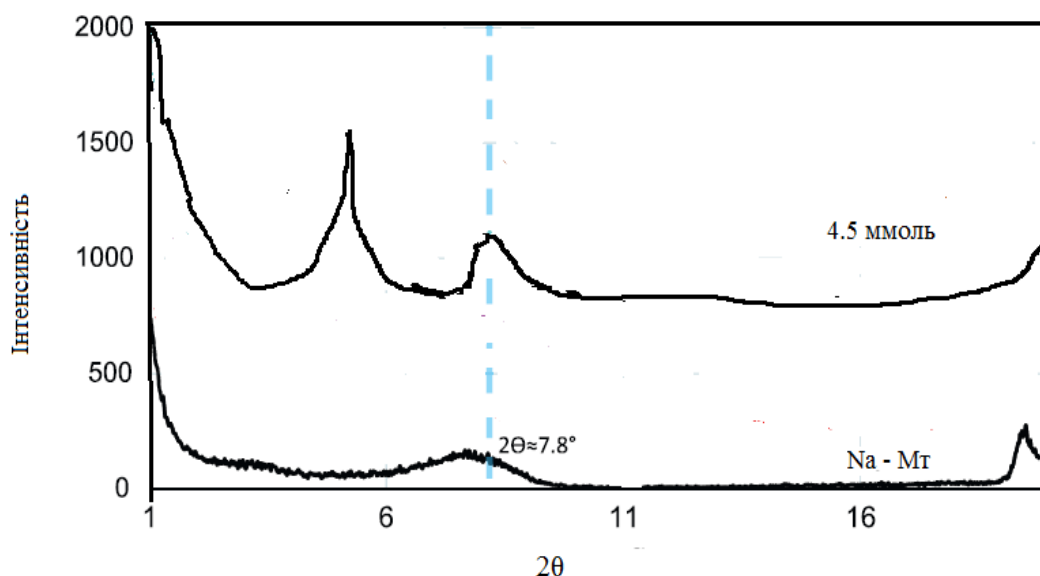


Рисунок 3.3 – Дифрактограми вихідного та поверхнево-модифікованого монтморилоніту

На рис.3.3 показані дифрактограми рентгенівського випромінювання вихідного та поверхнево-модифікованого Na-МТ з концентрацією  $\gamma$ -APTES 4,5 ммоль на 1 г глини. Як видно з рисунку при  $7,8^\circ$  спостерігається пік який є характерним для вихідного Na - МТ. На дифрактограмі модифікованого шаруватого силікату інтенсивність при даному тета підвищується, що вказує на проходження інтеркаляції молекул 3-амінопропілтриетоксисилану у між пакетний простір [81, 82].

### **Дослідження структури поверхнево – модифікованого монтморилоніту (у середовищі толуолу) методом рентгено-фазового аналізу (РФА)**

На рис. 3.4 показані дифрактограми для вихідного та поверхнево - модифікованого монтморилоніту у толуолі.

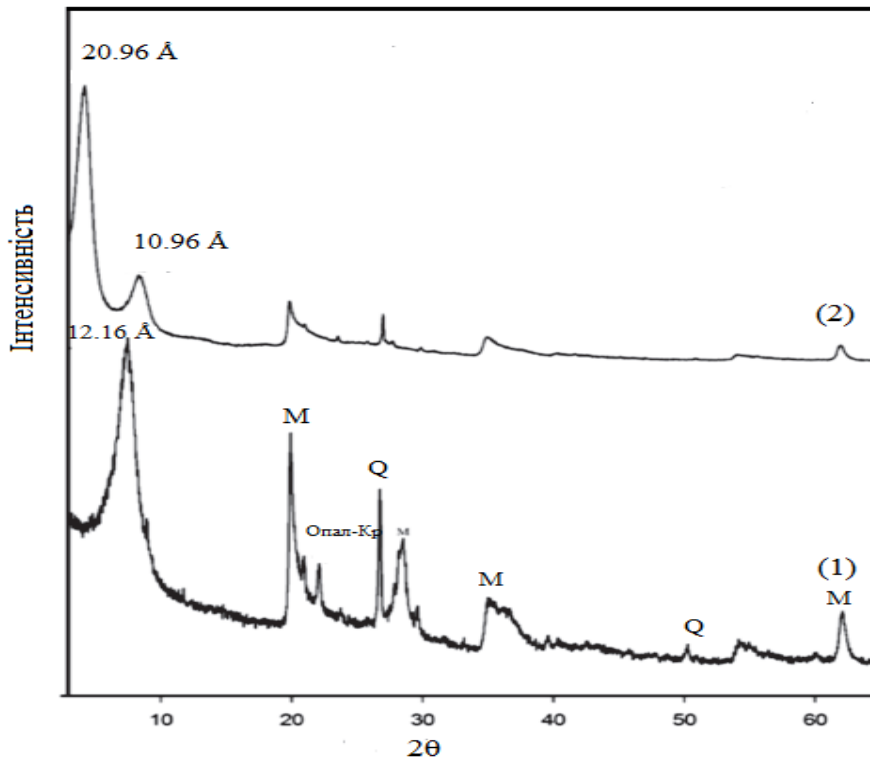


Рисунок 3.4 - Дифрактограми вихідного (1) та поверхнево-модифікованого монтморилоніту в толуолі (2)

Піки при  $22,05^\circ$ ,  $26,71^\circ$  і  $50,18^\circ$  ( $2\theta$ ) відповідно до кварцу (Q), який міститься як домішка в монтморилоніті. Пік, розташований на рівні  $12,16$  ( $2\theta$ ) вказує, що глинистий мінерал в натрій-формі. На розташування молекул АРТЕС в міжшаровому просторі монтморилоніту, вказує інтенсивний пік з відстанню  $20,96 \text{ \AA}$ , що відповідає новоутвореній дифракції. Крім того, дифракційний пік, що відноситься до площини  $d_{002}$  АРТЕС-S спостерігається при  $8,08^\circ$  ( $2\theta$ ) з відстанями  $10,96 \text{ \AA}$ . Як правило, процес прищеплення молекул в міжшаровому просторі мінералу приводять до значної зміни відстані між шарами. За даними літератури, товщина тетраедрично-октаедричного-тетраедричного шару -  $9,70 \text{ \AA}$  та висота амінопіропільної групи молекула АРТЕС становить приблизно  $6,0 \text{ \AA}$ , що підтверджує проходження процесу інтеркаляції молекул модифікатора АРТЕС в міжплощинний простір монтморилоніту [82].

## Дослідження структури поверхнево – модифікованого палигорськіту ( середовище толуол) методом ІЧ-спектроскопії

На рис. 3.5 представлені ІЧ – спектри природного та поверхнево-модифікованого палигорськіту.

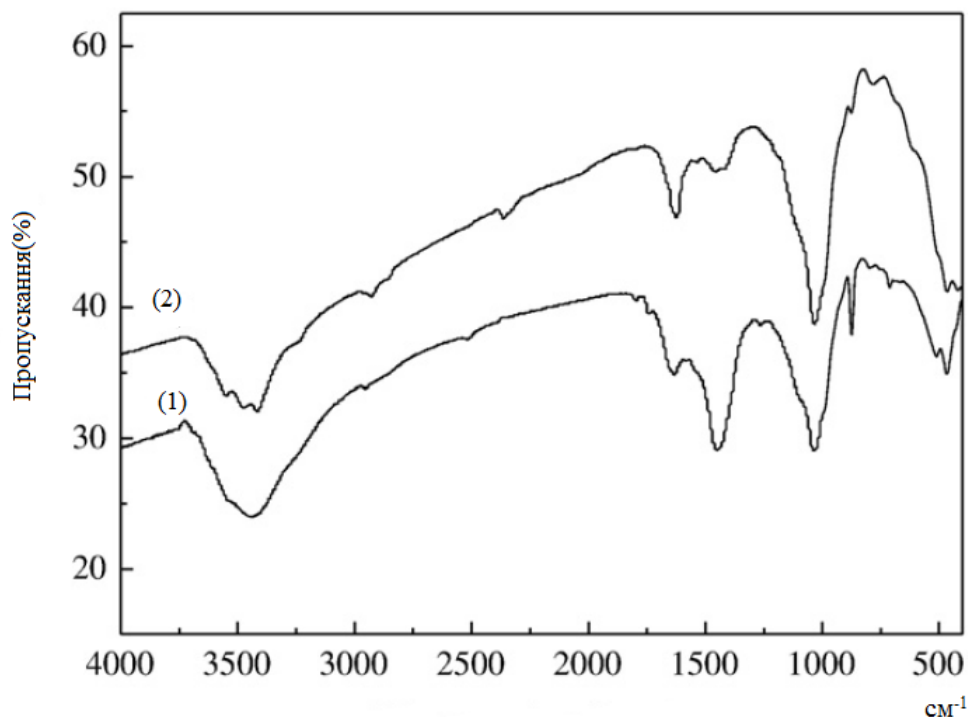


Рисунок 3.5 - ІЧ-спектри вихідного (1) та поверхнево-модифікованого палигорськіту (2)

На спектрі (1) спостерігаються смуги поглинання, які є характерними для природного палигорськіту. Після модифікування (2) з'являються нові смуги при 3479 та 3410 см<sup>-1</sup>, які відповідають симетричним і асиметричним коливанням аміногруп АПТЕС, що підтверджує хімічну взаємодію молекул модифікатора з ОН - групами палигорськіту. Смуга поглинання при 2930 см<sup>-1</sup> відповідає коливанням С-Н та СН<sub>2</sub> груп АРТЕС, що вказує на проходження хімічного модифікування поверхні палигорськіту молекулами АПТЕС [83].

**Дослідження структури поверхнево – модифікованого палигорськіту (у середовищі толуолу) методом рентгено-фазового аналізу (РФА)**

На рис. 3.6 представлені дифрактограми вихідного та поверхнево-модифікованого палигорськіту.

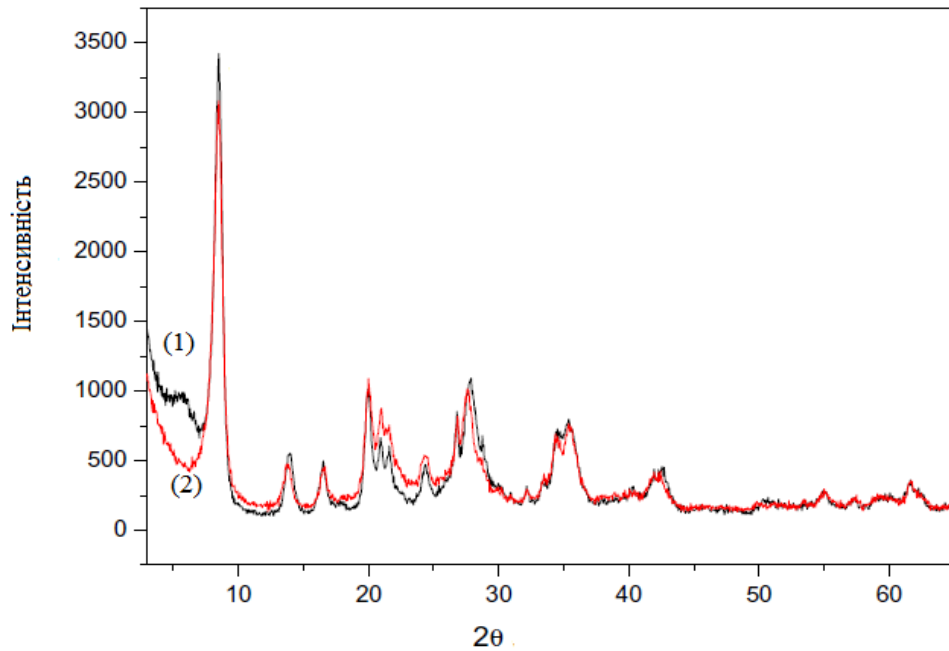


Рисунок 3.6 – Дифрактограми вихідного (1) та поверхнево-модифікованого палигорськіту в толуолі (2)

Як можна показати з рис. 3.6 (крива 1) палигорськіт містить незначну кількість домішок, таких як кварц і іліт, які були повністю видалені під час процесу очищення. Модифікація поверхні палигорськіту молекулами  $\gamma$ -АРТЕС не привела до значних змін у структурі мінералу (крива 2). Таким чином, структура палигорськіту були збережена після прищеплення аміносилану.

## РОЗДІЛ 4

### СОРБЦІЯ СПОЛУК $\text{Co}^{2+}$ ТА МЕТИЛЕНОВОГО БЛАКИТНОГО КОМПОЗИЦІЙНИМИ МАТЕРІАЛАМИ НА ОСНОВІ ПОВЕРХНЕВО-МОДИФІКОВАНИХ СИЛІКАТІВ

#### 4.1 Очищення вод від іонів $\text{Co}^{2+}$ з використанням поверхнево – модифікованих шаруватих силікатів

При очищенні великих об'ємів вод, забруднених іонами важких металів, особливу роль мають економічні аспекти пропонованих технологій. Суттєві переваги повинні мати технології водоочищення з використанням матеріалів на основі дешевої та доступної сировини.

Останнім часом для очищення різних типів забруднених вод все більшого застосування знаходять неорганічні сорбенти, які мають певні переваги над синтетичними органічними іонообмінниками. Низька вартість та доступність природних сорбуючих матеріалів, зокрема, глинистих мінералів, достатня механічна міцність та хімічна стійкість обумовлює перспективність застосування цих матеріалів в технології очищення вод.

Аналіз структури глинистих мінералів дозволяє якісно оцінити природу активних центрів, які можуть знаходитись як на базальних, так і на бічних гранях кристалів. До них відносяться: атоми кисню тетраедричної сітки; активні центри, обумовлені наявністю нестехіометричних ізоморфних заміщень в октаедричних чи тетраедричних сітках; обмінні катіони; гідроксильні групи кислотного та основного характеру; активні центри, обумовлені наявністю різноманітних дефектів кристалічної структури силікатів та ін.

Іонообмінні реакції на бокових гранях шаруватих силікатів відіграють значну роль в процесах сорбційного очищення вод від одно- та двозарядних іонів металів.

Синтез композиційних матеріалів на основі поверхнево-модифікованих щаруватих силікатів відкриває значні перспективи у розробці ефективних технологій очищення вод, забруднених іонами важких металів.

Сорбційну здатність синтезованих матеріалів щодо важких металів було вивчено на прикладі іонів кобальту(II). В табл. 4.1 – 4.3 представлені вихідні дані для побудови ізотерм сорбції іонів кобальту на вихідному та модифікованих зразках монтморилоніту у спиртово-водному середовищі та толуолі відповідно, а на рис. 4.1 представлені ізотерми сорбції сполук Co(II) як композиційними матеріалами на основі поверхнево-модифікованого монтморилоніту, так і природним глинистом мінералом.

Таблиця 4.1 - Вихідні дані для побудови ізотерми сорбції іонів  $Co^{2+}$  на Na-монтморилоніті

Свих., мкмоль/дм <sup>3</sup>	Ср, мкмоль/дм <sup>3</sup>	а, мкмоль/г
50	8.4	20.8
100	19	40.5
200	42	76.0
300	86	107.0
400	139	134.6
500	183	158.5
600	244	183.0
650	283	195.0
700	325	205.0
800	380	210.0

Таблиця 4.2 - Вихідні дані для побудови ізотерми сорбції іонів  $\text{Co}^{2+}$  на  $\gamma$  - монтморилоніті (спитрово-водне середовище)

Свих., мкмоль/дм <sup>3</sup>	Ср, мкмоль/дм <sup>3</sup>	а, мкмоль/г
50	11.4	19.3
100	19.6	40.2
200	79.0	68.3
400	216.0	92.0
600	320.0	95.0
800	460.0	97.5

Таблиця 4.3 - Вихідні дані для побудови ізотерми сорбції іонів  $\text{Co}^{2+}$  на  $\gamma$  – монтморилоніті в толуолі

Свих., мкмоль/дм <sup>3</sup>	Ср, мкмоль/дм <sup>3</sup>	а, мкмоль/г
200	17	91.4
300	57	121.5
400	123	138.5
600	270	165.0
700	355	172.5
800	387	175.4

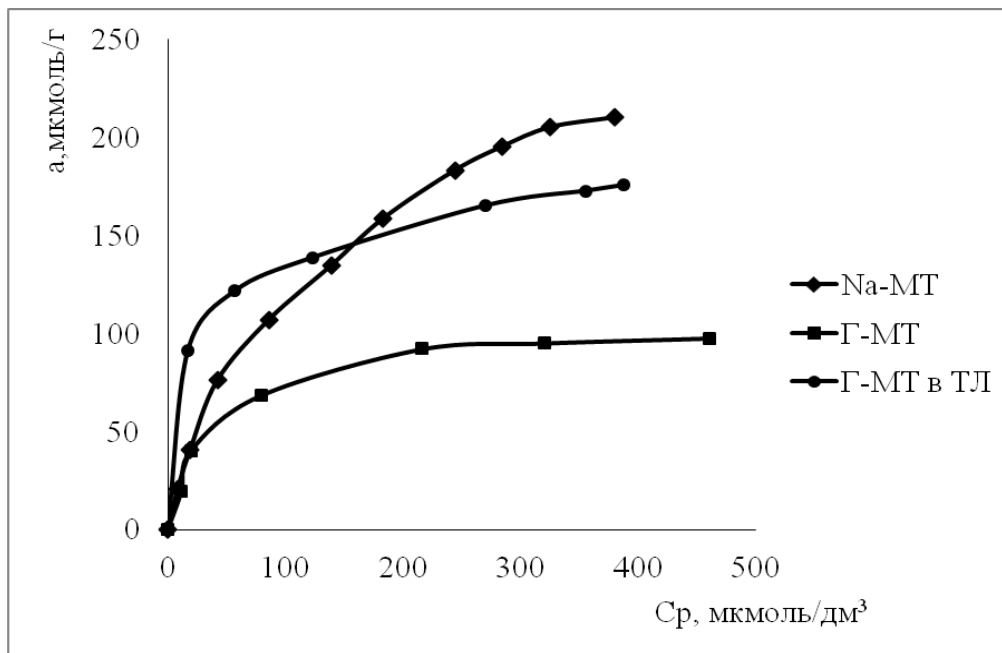


Рисунок 4.1 - Ізотерми сорбції  $\text{Co}^{2+}$  на вихідному та поверхнево-модифікованих зразках монтморилоніту (pH = 6)

Одержані дані вказують на те, що на сорбційну здатність іонів кобальту поверхнево-модифікованими композитами на основі монтморилоніту впливає середовище, в якому їх синтезували (розчинник – полярний (розчин етилового спирту) чи неполярний (толуол)). Так, при вихідній концентрації кобальту 50 – 400 мкмоль/дм<sup>3</sup> спостерігається наступне: найвищу сорбційну здатність має зразок, синтезований в толуолі. Проте, вже при підвищенні вихідної концентрації іонів кобальту в розчині при даних умовах проведення експерименту максимальну величину сорбції має вихідний монтморилоніт (205 мкмоль/г). Менші величини сорбції іонів кобальту на зразку, синтезованому у розчині спирту (максимальна величина адсорбції становить 95 мкмоль/г) у порівнянні з одержаним матеріалом у толуолі (175 мкмоль/г відповідно) обумовлено різними механізмами проходження процесу модифікування. Відомо, що у полярному розчиннику відбуваються спочатку процеси гідролізу молекул модифікатора (3-амінопропілтроетоксисилану), а потім проходять конденсація та полімеризацією АПТЕС. В результаті цього утворюються об'ємні

розгалуджені структури, які при проходженні хімічної реакції між ОН-групами на поверхні монтморилоніту та 3-амінопропілтриетоксисиланом можуть блокувати доступ іонів кобальту до активних центрів на поверхні монтморилоніту та в міжшаровому просторі мінералу. Крім того у водному середовищі відбувається гідратація поверхні шаруватого силікату, що перешкодає доступу молекул модифікатора до функціональних ОН-груп бічної поверхні монтморилоніту.

Крім того, за рахунок проведеноного хімічного модифікування на поверхні і в міжшаровому просторі монтморилоніту з використанням АПТЕС з'являються реакційно здатні аміногрупи, які за рахунок неподіленої пари електронів молекули азоту можуть утворювати донорно-акценторні зв'язки з іонами важких металів, які здатні до реакцій комплексоутворення. Цим також пояснюється підвищення сорбційна здатність хімічно-модифікованих зразків.

В табл. 4.4 – 4.6 представлені вихідні дані для побудови ізотерм сорбції іонів кобальту на вихідному та модифікованих зразках палигорськіту у спиртово-водному середовищі та толуолі відповідно, а на рис. 4.2 представлені ізотерми сорбції сполук Со(II) як композиційними матеріалами на основі поверхнево-модифікованого палигорськіту, так і природним глинистом мінералом.

Таблиця 4.4 - Вихідні дані для побудови ізотерми сорбції іонів  $Co^{2+}$  на На-палигорськіті

Свих., мкмоль/дм <sup>3</sup>	Ср, мкмоль/дм <sup>3</sup>	а, мкмоль/г
50	10.39	19.8
100	22.2	38.9
200	80.0	65.0
300	137.5	81.25
400	214.0	93.0
600	350.0	107.0
700	470.0	115.0
800	550.0	117.0

Таблиця 4.5 - Вихідні дані для побудови ізотерми сорбції іонів Со на  $\gamma$  – палигорськіті (спиртово-водне середовище)

Свих., мкмоль/дм <sup>3</sup>	Ср, мкмоль/дм <sup>3</sup>	а, мкмоль/г
50	2.3	23.8
100	7.5	83.0
200	43.0	131.6
400	207.0	188.4
600	420.0	205.0
800	530.0	206.5

Таблиця 4.6 - Вихідні дані для побудови ізотерми сорбції іонів  $Co$  на  $\gamma$  – палигорськиті в толуолі

Свих., мкмоль/дм <sup>3</sup>	Ср, мкмоль/дм <sup>3</sup>	а, мкмоль/г
50	0.5	24.7
100	4.0	48.0
200	25.0	87.5
300	81.0	109.5
400	157.0	121.5
600	290.0	137.0
700	405.0	148.0
800	450.0	150.0
850	527.0	152.0

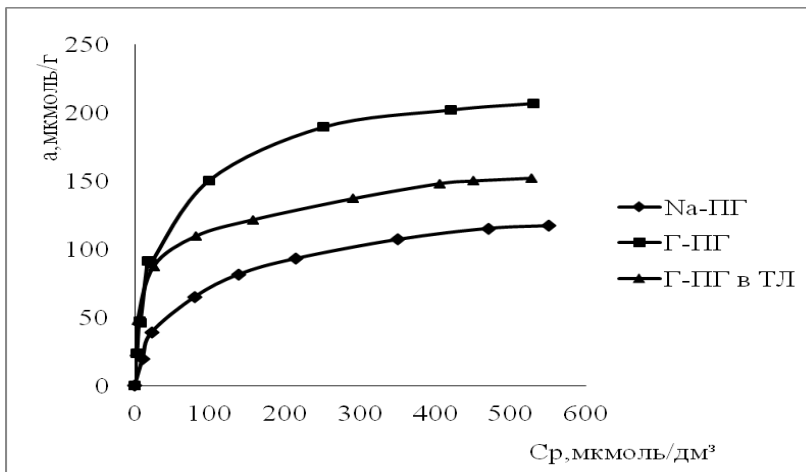


Рисунок 4.2 - Ізотерми сорбції  $Co^{2+}$  на вихідному та поверхнево-модифікованих зразках палигорськиту (рН=6)

Одержані експериментальні дані вказують на те, що сорбційна здатність синтезованих композиційних матеріалів на основі палигорськиту щодо іонів кобальту також залежить від середовища, в якому отримували зразки. Проте, на відміну від монтморилоніту, поверхнево-модифіковані

матеріали, одержані в полярноту середовищі (розчин спирту) мають вищі величини максимальної сорбції, ніж ті, що синтезовані в толуолі – 205 мкмоль/г та 150 мкмоль/г відповідно. Це може бути обумовлене тим, що механізм хімічного зв'язування молекул АПТЕС з поверхнею шарувато-стрічкового мінералу палигорськіту відрізняються від такого для монтморилоніту, що пов'язано з різною їх структурою. Крім того, шаруватого силікату монтморилоніту можлива інтеркаляція молекул модифікатора АПТЕС в міжшаровий простір, що приводить до збільшення кількості нових центрів сорбції на його поверхні.

Аналогічно, як і у випадку з монтморилонітом, найвищі значення сорбції іонів кобальту спостерігаються для вихідного палигорськіту. Проте, одержані матеріали є ефективними при очищенні стічних вод від невисоких концентрацій металу за рахунок наявності аміногруп, які здатні до утворення комплексних сполук з кобальтом та іншими здатними до донорно-акцепторних зв'язків елементів.

#### **4.2 Очищення вод від метиленового блакитного з використанням поверхнево – модифікованих шаруватих силікатів**

В роботі було досліджено фізико-хімічні особливості вилучення органічних катіонних барвників на прикладі метиленового блакитного із вод з використанням композиційних матеріалів на основі поверхнево-модифікованих шаруватих силікатів.

В табл. 4.7 – 4.9 представлені вихідні дані для побудови ізотерм сорбції метиленово блакитного на вихідному та модифікованих зразках монтморилоніту у спиртово-водному середовищі та толуолі відповідно, а на рис. 4.3 представлені ізотерми сорбції метиленового блакитного як композиційними матеріалами на основі поверхнево-модифікованого монтморилоніту, так і природним глинистом мінералом.

Таблиця 4.7 - Вихідні дані для побудови ізотерми сорбції метиленового блакитного на Na- монтморилоніті

Свих, мг/г	Ср, мг/дм <sup>3</sup>	а, мг/г
25	2.1	11.4
50	3.1	23.4
100	2.9	48.5
200	3.0	98.5
300	0.3	149.8
400	4.0	199.8
500	20.0	235.0
600	68.0	257.0
650	101.5	260.0
700	148.0	261.0
750	222.0	263.0
800	343.6	265.0

Таблиця 4.8 - Вихідні дані для побудови ізотерми сорбції метиленового блакитного на  $\gamma$ -монтморилоніті (спиртово-водне середовище)

Свих,мг/г	Ср,мг/дм <sup>3</sup>	а, мг/г
25	0.166	12.4
50	0.189	24.9
100	0.433	49.8
200	49.0	75.5
300	132.0	84.0
400	234.0	83.0
500	333.0	83.5
600	380.0	87.0

Таблиця 4.9 - Вихідні дані для побудови ізотерми сорбції метиленового блакитного на  $\gamma$ -монтморилоніті (толуол)

Свих,мг/г	Ср, мг/дм <sup>3</sup>	а, мг/г
25	0.119	12.44
50	0.099	24.95
100	0.133	49.93
200	0.166	99.9
300	1.109	149.45
400	21.9	189.05
500	91.75	204.12
600	181.5	209.25
650	223.0	212.0
700	350.0	218.0

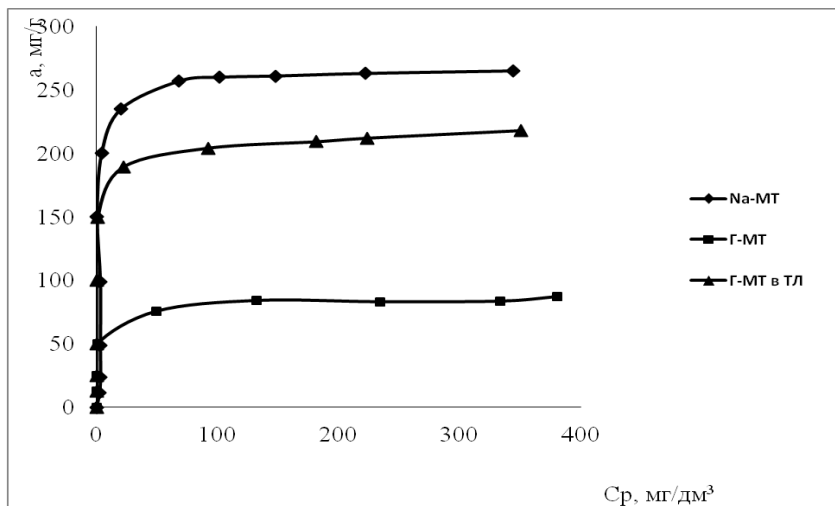


Рисунок 4.3 - Ізотерми сорбції метиленового блакитного на вихідному та поверхнево-модифікованих зразках монтморилоніту

Одержані експериментальні дані вказують на те, що сорбційна здатність синтезованих композиційних матеріалів залежить від середовища, в якому отримували зразки. Так, величина максимальної сорбції метиленового

блакитного на композиті, одержаному в толуолі значно перевищує таку для матеріалу, синтезованому у спиртово-водному середовищі і становить 210 та 87 мг/г сорбенту відповідно. Це обумовлено тим, що у полярному розчиннику (розчині етилового спирту) відбуваються процеси гідролізу молекул модифікатора (3-амінопропілтроетоксисилану) з подальшою їх конденсацією та полімеризацією. В результаті цього утворюються розгалужені структури, які при поверхневій модифікації (проходженні хімічної реакції між ОН-групами на поверхні монтморилоніту і АПТЕС) глинистого мінералу можуть блокувати доступ іонів метиленового блакитного до активних центрів на поверхні та в міжшаровому просторі. Крім того у середовищі, де є молекули води (як в даному випадку) відбувається гідратація поверхні шаруватого силікату, що перешкодає доступу молекул модифікатора до функціональних ОН-груп бічної поверхні монтморилоніту.

При цьому слід відмітити, що синтезовані матеріали мають високу спорідненість до катіонних барвників у діапазоні вихідних концентрацій (25 - 50 мг/дм<sup>3</sup>), на що вказує «крутизна» ізотерм (високі значення величин сорбції та низька рівноважна концентрація, «близькість до осі ординат»).

Незважаючи на те, що найвищі значення сорбції метиленового блакитного спостерігаються для вихідного монтморилоніту, одержані матеріали є перспективними при очищенні стічних вод від невисоких концентрацій барвників за рахунок наявності нових активних центрів на поверхні природного глинистого мінералу в результаті хімічного модифікування, що дозволить видаляти із вод як катіонні, так і аніонні органічні барвники.

В табл. 4.10 – 4.12 представлені вихідні дані для побудови ізотерм сорбції метиленово блакитного на вихідному та модифікованих зразках палигорськіту у спиртово-водному середовищі та толуолі відповідно, а на

рис. 4.4 представлені ізотерми сорбції метиленового блакитного як композиційними матеріалами на основі поверхнево-модифікованого палигорськіту, так і природним глинистим мінералом.

Таблиця 4.10 - Вихідні дані для побудови ізотерми сорбції метиленового блакитного на Na- палигорськіті

Свих,мг/г	Ср, мг/дм <sup>3</sup>	а, мг/г
25	1.708	11.64
50	2.808	23.59
100	3.330	48.33
200	0.373	99.81
400	39.050	180.47
600	204.190	197.90
700	340.0	203.40

Таблиця 4.11 - Вихідні дані для побудови ізотерми сорбції метиленового блакитного на γ-палигорськіті (спиртово-водне середовище)

Свих,мг/г	Ср, мг/дм <sup>3</sup>	а, мг/г
25	0.083	12.46
50	0.136	24.93
100	0.649	49.67
200	52.45	73.77
400	233.10	91.0
600	373.0	110.6

Таблиця 4.12 - Вихідні дані для побудови ізотерми сорбції метиленового блакитного на  $\gamma$ -палигорськіті (толуол)

Свих,мг/г	Ср,мг/дм <sup>3</sup>	а, мг/г
25	0.196	12.4
50	0.176	24.9
100	0.219	49.9
200	11.5	94.3
300	75.75	112.1
400	165.0	117.5
500	236.0	123.0
600	346.0	127.0

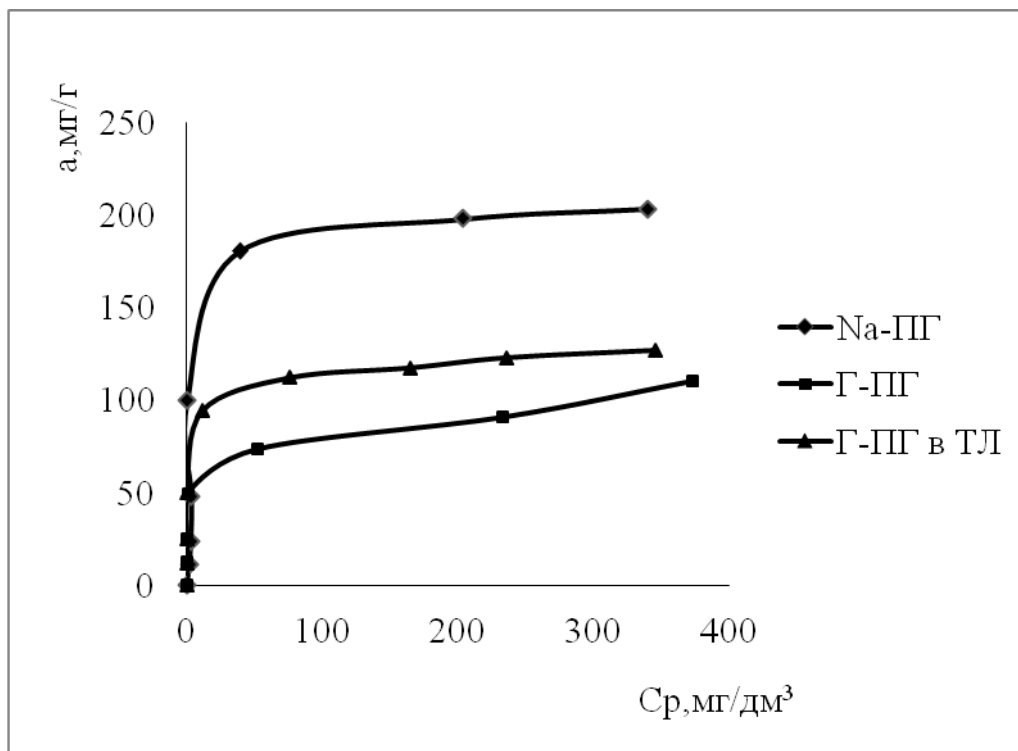


Рисунок 4.4 - Ізотерми сорбції метиленового блакитного на вихідному та поверхнево-модифікованих зразках палигорськіту

Одержані експериментальні дані вказують на те, що сорбційна здатність синтезованих композиційних матеріалів на основі палигорськіту таж залежить від середовища, в якому отримували зразки. Так, величина максимальної сорбції метиленового блакитного на композиті, одержаному в толуолі перевищує таку для матеріалу, синтезованому у спиртово-водному середовищі і становить 127 та 110 мг/г сорбенту відповідно. Проте ці величини відрізняються незначн. Це вказує на те, що при модифікації поверхні палигорськіту молекулами АПТЕС утворюються нові композиційні сорбційні матеріали, властивості яких відрізняються від таких для монтморилоніту. Це пов'язано із різною кристалохімічною структурою цих мінералів. У монтморилоніта можлива інтеркаляція молекул модифікатора в міжшаровий простір, що збільшує кількість нових активних центрів сорбції на його поверхні.

При цьому слід відмітити, що синтезовані матеріали на основі палигорськіту таж мають високу спорідненість до катіонних барвників у діапазоні вихідних концентрацій (25 -50 мг/дм<sup>3</sup>), на що таж вказує «крутизна» ізотерм (високі значення величин сорбції та низька рівноважна концентрація, «близькість до осі ординат»).

Аналогічно, як і у випадку з монтморилонітом, найвищі значення сорбції метиленового блакитного спостерігаються для вихідного палигорськіту. Проте, одержані матеріали є ефективними при очищенні стічних вод від невисоких концентрацій барвників за рахунок наявності нових активних центрів на поверхні природного глинистого мінералу.

### **4.3 Інноваційний менеджмент**

#### **Актуальність, основні характеристики та суть розробки**

Природні силікатні матеріали широко застосовуються, як дешеві сорбенти для вилучення з забруднених вод різноманітних токсикантів.

Розробка та реалізація ефективних та економічно обґрунтованих методів видалення каніонів  $\text{Co(IV)}$  та органічних барвників (метиленовий блакитний) важливий і складний процес.

Природні глинисті мінерали самі проявляють високу сорбційну здатність, але це не надає універсальності даним матеріалам. Сорбційна властивість шаруватих силікатів (каолініту, монтморилоніту, палигорськіту та ін.) викликає величезний науковий та практичний інтерес, оскільки вони можуть ефективно очищати забруднену воду від різноманітних речовин. Глинисті мінерали розрізняються за кристалохімічним складом та розміром часток. Для них є характерною висока дисперсність та іонообмінна ємність. Саме тому в даній роботі було обрано глинисті матеріали – монтморилоніт та палигорськіт, які мають високу здатність до іонного обміну, тобто до заміни частини обмінних іонів на поверхні та в кристалічній решітці на іони, що надходять із розчину.

Для покращення сорбційних характеристик природних глинистих мінералів проводять модифікування їх поверхні. Його можна проводити різними методами, впливаючи при цьому на властивості природного силікату: проводити термічну та гідротермальну обробки, модифікувати поверхнево-активними речовинами, модифікування високо реакційноздатним нанорозмірним залізом, модифікування в електромагнітному полі високої частоти, золь-гель технологія, хімічне модифікування із використанням кремнійорганічних сполук та ін.

Хімічне модифікування дозволяє розробити матеріал, який матиме високу адсорбційну та селективну здатність по відношенню до іонів важких металів та органічних барвників.

Актуальність роботи полягає в необхідності розробки сучасних високоефективних та одночасно дешевих сорбентів для їх широкого застосування при вилученні важких металів та барвників із водних систем.

### **Порівняння зі світовими аналогами**

В процесі виконання роботи отримані ефективні адсорбенти з унікальними властивостями, які проявляють високу адсорбційну здатність щодо важких металів та органічних барвників. Дана науково-дослідна розробка знаходиться на рівні світових аналогів. Економічна доцільність та дешевизна розробки дозволяє подальшого просування продукту на ринок, впровадження та реалізації адсорбенту.

Практична цінність отриманих результатів визначається тим, що розроблені сорбенти мають підвищену селективність до іонів кобальту, що дозволить очищати забруднені води до рівнів ГДК і нижче. Розроблені адсорбенти є конкурентноспроможними завдяки високій ефективності та невисокій собівартості.

#### **Галузі в яких можуть бути реалізовані результати розробок**

Розроблені адсорбенти призначені для застосування при очищенні водних систем від різноманітних токсикантів як неорганічного походження (іони важких металів), так і органічного (катионні барвники).

## ВИСНОВКИ

Проведено аналітичний огляд наукової літератури щодо методів хімічного модифікування шаруватих силікатів та застосування композиційних матеріалів на основі дисперсій глинистих мінералів для очищення вод, забруднених важкими металами та органічними барвниками, відмічені їх недоліки та переваги.

Одержано композиційні матеріали на основі поверхнево-модифікованих силікатів у полярному та неполярному розчинниках та досліджено їх структуру.

Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено проходження хімічної реакції між функціональними групами на поверхні шаруватих силікатів (монтморилоніту та палигорськіту) і кремнійорганічною сполукою - триамінопропілтриетоксисиланом.

Досліджено фізико-хімічні особливості видалення іонів важких металів (кобальту) із вод з використанням одержаних хімічно-модифікованих шаруватих силікатів.

Встановлено, що сорбційна здатність синтезованих матеріалів залежить від типу розчинника, в якому проводилось хімічне модифікування. Так, величини сорбції іонів кобальту вищі для сорбентів, одержаних в толуолі, ніж для тих, які отримані в розчині етилового спирту – 175 та 97 мкмоль/г для монтморилоніту.

Показано, що матеріали на основі палигорськіту, одержані в полярному середовищі мають вищі величини максимальної сорбції, ніж ті, що синтезовані в толуолі – 205 мкмоль/г та 150 мкмоль/г відповідно.

Встановлено, що силікатний матеріал, синтезований у неполярному розчиннику (толуолі) проявляє вищу сорбційну здатність по відношенню до катіонних барвників (метиленового блакитного). Так, величина максимальної сорбції органічного барвника на модифікованому у толуолі

монтморилоніті складає 218 мг/г, а на палигорськіті – 127 мг/г, що значно перевищує такі для модифікованих зразків у полярному (спиртово-водному) середовищі: 87 мг/г та 110 мг/г відповідно.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Bergaya F. Handbook of Clay Science / F. Bergaya, B.K. Theng, G. Lagaly. – London: Elsevier, 2006. – 1246 p.
2. Тарасевич Ю.И., Сивалов Е.Г. Изучение ИК-спектров воды, адсорбированной синтетическим фтормонтмориллонитом // Укр. хим. журнал.- 1986.- №9.- с. 943 – 949.
3. Химическая технология керамики / Под ред. проф. И.Я Гузмана. — М.: Стройматериалы, 2003. — 496 с.
4. Тарасевич Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах/ Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. – К.: «Наукова думка», 1975. – 352 с.
5. Galan E. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays// Clay Minerals. – 1996. – Vol. 31. – P. 443-453
6. Haydn H. Murray Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview Applied Clay Science 17 (2000) 207-221
7. Мала гірнича енциклопедія. В 3-х т. / За ред. В. С. Білецького. — Донецьк: «Донбас», 2004.
8. Наседкин В.В., Боева Н.М. Кристаллохимические исследования нескольких образцов палыгорскита различного генезиса кристаллография, 2009, 54, № 5, с. 930-947.
9. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды / Тарасевич Ю.И.- Киев, Наук.думка,1981. – 208 с.
10. Большая техническая энциклопедия, том 4, Режим доступа: <http://www.ai08.org/index.php>.
11. Овчаренко Ф.Д., Куковский Е.Г., Ничипоренко С. П. Коллоидная химия палыгорскита. Киев: Изд-во. АН УССР, 1963. 98 с.
12. Корнілович Б.Ю. Фізична хімія кремнезему і нанодисперсних силікатів / Б.Ю. Корнілович, О.Р. Андрієвська, М.М. Племянніков, Л.М. Спасьонова.- К.: Освіта України, 2013. – 176 с..

13. Фізична хімія дисперсних мінералів / Під ред. Ф.Д. Овчаренко. – К., 1997. – 128 с.
14. Stathi P. Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation / P. Stathi, K. Litina, D. Gournis [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – 316. – P. 298 – 309.
15. Chutia P. Adsorption of As(V) on surfactant-modified natural zeolites / P. Chutia, S. Kato, T. Kojima, S. Satokawa // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – 162. – P. 204 – 211.
16. Xi Y. Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption / Y. Xi, M. Mallavarapu, R. Naidu // *Appl. Clay Sci.* – 2010. – 48. – P. 92 – 96.
17. Majdan M. Characterization of uranium(VI) sorption by organobentonite / M. Majdan, S. Pikus, A. Gajowiak [et al.] // *Applied Surface Science.* – 2010. – 256. – P. 5416 – 5421.
18. Sprynskyy M. The separation of uranium ions by natural and modified diatomite from aqueous solution / M. Sprynskyy, I. Kovalchuk, B. Buszewski // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – 181. – P. 700 – 707.].
19. Yun H. Adsorption behavior of Cr(VI) on organic-modified rectorite / H. Yun, Ma Xiaoyan, Liang Guozheng [et al.] // *Chemical Engineering Journal.* – 2008. – 138. – P. 187 – 193.
20. Vazquez A. Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination / A. Vazquez, M. López, G. Kortaberria [et al.] // *Applied Clay Science.* – 2008. – 41. – P. 24 – 36.
21. Liu Yun Adsorption of copper and lead in aqueous solution onto bentonite modified by 4'-methylbenzo-15-crown-5 / Liu Yun, Shen Xing, Xian Qiming [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2006. – B137. – P. 1149 – 1155.

- 22.Корнилович Б.Ю. Структура и поверхностные свойства механохимически активизированных силикатов и карбонатов / Б.Ю. Корнилович. – К.: Наук. думка, 1994. – 128 с.
- 23.Хелаль А.А. Сорбция радионуклидов из водных растворов на керамике / А.А. Хелаль, М.И. Ахмад, С.М. Халифа, Х.Ф. Али // Радиохимия. – 2006. – 48. – № 4. – С. 352 – 356.
- 24.Dousova B. Modified aluminosilicates as low-cost sorbents of As (III) from anoxic groundwater / B. Dousova, L. Fuitova, T. Grygar [et al.] // J. Hazard. Mater. – 2009. – 165. – P.134 – 140.
- 25.Matthes W. Sorption of Heavy-metal Cations by Al and Zr-Hydroxyintercalated and Pillared Bentonite / W. Matthes, F.W. Madsen, G. Kahr // Clays and Clay Minerals. – 1999. – Vol. 47. – 5. – P. 617 – 629.
26. Пилипенко І.В. Очищення забруднених вод від сполук Cr та U з використанням стовпчастих Al- і Al/Fe-глин / І.В. Пилипенко, І.А. Ковальчук, Б.Ю. Корнілович // Доповіді НАН України. – 2014. – № 9. – С. 97 – 103.
- 27.Catalano J.G. Uranyl adsorption onto montmorillonite: Evaluation of binding sites and carbonate complexation / J.G. Catalano, G.E. Brown // Geochimica Cosmochimica Acta. – 2005. – 69. – P. 2995 – 3005.
- 28.Тимошенко Т.Г. Очистка радиоактивно загрязненных вод от  $^{90}\text{Sr}$  и U(VI) ферритным методом / Тимошенко Т.Г., Пшинко Г.Н., Корнилович Б.Ю. [и др.] // Химия и технология воды. – 2007. – 29, № 5. – С. 449 – 461.
- 29.Oliveira Luiz C.A. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water / Luiz C.A. Oliveira, V.R.A. Rios Rachel, Jose' D. Fabris [et al.] // Applied Clay Science. – 2003. – 22. – P. 169 – 177
- 30.Garg Vijayendra K. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water / K. Garg Vijayendra, M. Lagoa Rochel // Applied Clay Science. – 2003. – 22. – P. 169 – 177

31. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах / Под ред. В.В. Стрелко. – К.: Наук. думка, 2008. – 304 с.
32. Cheng Gu Synthesis of highly reactive subnano-sized zero-valent iron using smectite clay templates / Cheng Gu, Hanzhong Jia, Hui Li [et al.] // *Environmental Science & Technology*. – 2010. – Vol. 44. – P. 4258 – 4263
33. Yin W. Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: the effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions / W. Yin, J. Wu, P. Li [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2012. – 184. – P. 198 – 204.
34. Sherman M. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-valent Iron / M. Sherman, John G. Darab, Thomas E. Mallouk // *Envir. Sci. & Technol.* – 2000. – V. 34. – P. 2564 – 2569.
35. Kuen-Song Lin Fine structure characterization of zero-valent iron nanoparticles for decontamination of nitrites and nitrates in wastewater and groundwater / Kuen-Song Lin, Ni-Bin Chang, Tien-Deng Chuang // *Sci. Technol. Advan. Mater.* – 2008. – Vol. 9. – P. 1 – 9
36. Yunfei Xi Reduction and adsorption of  $Pb^{2+}$  in aqueous solution by nano-zero-valent iron – A SEM, TEM and XPS study / Yunfei Xi, Megharaj Mallavarapu, Ravendra Naidu // *Materials Research Bulletin*. – 2010. – Vol. 45. – P. 1361 – 1367.
37. Rahmani A.R. Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions by Adsorption onto Synthetic Nano Size ZeroValent Iron (nZVI) / A.R. Rahmani, M.T. Samadi, R. Noroozi // *World Academy of Science, Engineering and Technology*. – 2011. – Vol. 74. – P. 80 – 83.
38. Yuan-Pang Sun A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles / Yuan-Pang Sun, Xiao-Qin Li, Wei-Xian Zhang [et al.] // *Colloids and Surfaces*. – 2007. – Vol. 308. – P. 60 – 66.

39. Fenglian Fu The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review / Fenglian Fu, Dionysios D. Dionysiou, Hong Liu // *J. Hazard. Mater.* – 2014. – 267. – P. 194 – 205.
40. ЫЗЫМ 3. Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  ions / 3. ЫЗЫМ, T. Shahwan, A.E. Eroplu [et al.] // *Applied Clay Science.* – 2009. – 43. – P. 172 – 181.
41. Xin Zhang Removal of Pb(II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron / Xin Zhang, Shen Lin, Xiao-Qiao Lu [et al.] // *Chem. Engin. J.* – 2010. – Vol. 163. – P. 243 – 248.
42. Fan M. Synthesis, characterization and size control of zerovalent iron nanoparticles anchored on montmorillonite / M. Fan, P. Yuan, T. Chen [et al.] // *Chinese Science Bulletin.* – 2010. – Vol. 55. – P. 1092 - 1099.
43. Shahwan T. Synthesis and characterization of bentonite/iron nanoparticles and their application as adsorbent of cobalt ions / T. Shahwan, Ç. Üzümlü, A. E. Eroğlu, I. Lieberwirth // *Applied Clay Science.* – 2010. – Vol. 47. – P. 257 – 262.
44. Zheng-xian Chen Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron / Zheng-xian Chen, Xiaoying Jin, Zuliang Chen [et al.] // *J. Colloid Inter. Sci.* – 2011. – 363. – P. 601 – 607.
45. Zhaohui Li Enhanced Reduction of Chromate and PCE by Pelletized Surfactant-Modified Zeolite/ Zerovalent Iron / Zhaohui Li, H. Kirk Jones, Robert S. Bowman // *Environ. Sci. & Technol.* – 1999. – Vol. 33. – P. 4326 – 4330.
46. Zhihua Pang Debromination of decabromodiphenyl ether by organo-montmorillonite supported nanoscale zero-valent iron: Preparation, characterization and influence factors / Zhihua Pang, Mengyue Yan, Xiaoshan Jia [et al.] // *J. Environ. Sci.* – 2014. – Vol. 26. – P. 483 – 491.

47. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии./Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Химия, 1986.-248 с.
48. Неймарк И.Е. Силикагель, его получение, свойства и применение/ И.Е. Неймарк, Р.Ю.Шейфайн. – Киев: Наук. думка, 1973. – 200 с.
49. Ласкорин Б.Н. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии/ Б.Н.Ласкорин, В.В. Стрелко, Д.Н.Стражеско, В.Н. Денисов. – М.:Атомиздат,1977.-304 с.
50. Химия поверхности кремнезема/Под.ред. А.А.Чуйко. – Киев: УкрИНТЭИ, 2001.- Ч.1. – 736 с.
51. Kickelbick G. Hybrid materials. Synthesis, characterization, and application/Edited by G. Kickelbick. Weinheim: Wiley – VCH Verlag GmbH.2007.- 498 p.
52. Boch P. Ceramic materials: processes, properties and applications/ Edited by P.Boch and J. – C. Niepse. – Chippenham, Wiltshire: Antony Rowe Ltd,2006. – 573 p.
53. Шабанова Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема/ Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. – М.: Академкнига, 2004. – 208 с.
54. De Yong K.P. Syntesis of solid catalysts/ Edited by K.P. de Yong – Weinheim: Wiley – VCH vergal GmbH, 2009. – 401 p
55. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния/Под.ред.А.А.Чуйко. – Киев: Наук.думка,2003. 416с.
56. Merhari L. Hybrid nanocomposites for nanotechnology. Electronic, optical,magnetic and biomedical applications/ Edited by L.Merhari. New York: Springer.2009. = 847p
57. Хайнике Г. Трибохимия/Г.Хайнике. – М.: Мир,1987. – 584 с.
58. Тарасевич Ю.И. Поверхностные явления на дисперсных материалах/ Ю.И. Тарасевич. Киев: Наук.думка,2011. – 390 с

59. Linna Su a,b, Qi Tao, Hongping He, Jianxi Zhu, Peng Yuan, Runliang Zhu  
Silylation of montmorillonite surfaces: Dependence on solvent nature //  
Journal of Colloid and Interface Science. 2013. – V. 91 - P 16–20.
60. Maisa A. Moreira, Katia J. Ciuffi, Vicente Rives, Miguel A. Vicente, Raquel  
Trujillano, Antonio Gil, Sophia A. Korili, Emerson H. de Faria Effect of  
chemical modification of palygorskite and sepiolite by 3-  
aminopropyltriethoxysilane on adsorption of cationic and anionic dyes//  
Applied Clay Science. – 2016. – V. 135. – P.23-30
61. Ailian Xue, Shouyong Zhou, Yijiang Zhao, Xiaoping Lu, Pingfang Han  
Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by silylated  
palygorskite// Applied Clay Science. – 2010. – V. 148. – P.638-640
62. Georgia Balomenou, Panagiota Stathi, Apostolos Enotiadis.  
Physicochemical study of amino-functionalized organosilicon cubes  
intercalated in montmorillonite clay: H-binding and metal uptake//Journal of  
Colloid and Interface Science. – 2008. – V. 326. – P. 74-83.
63. Asli Erdem, Talal Shahwan, , Ahmet E. Eroglu Synthesis of aminopropyl  
triethoxysilane-functionalized silica and its application in speciation studies  
of vanadium(IV) and vanadium(V)// Chemical Engineering Journal. – 2011.  
– V.174. – P.76-85.
64. Mihaela Muresanu, Aurora Reiss, Viorica Parvulescu, Vasile Hulea  
Modified SBA-15 mesoporous silica for heavy metal ions remediation//  
Chemosphere. – 2008. – V. 73. – P.1499-1504
65. Ozkan Demirbas,, Mahir Alkan, Mehmet Dogan , Yasemin Turhan, Hilmi  
Namli, Pinar Turan Electrokinetic and adsorption properties of sepiolite  
modified by 3-aminopropyltriethoxysilane.// Fresenius Environmental  
Bulletin. – 2007. – V. 16. – P. 1377-1386.
66. Васильев Н.Г. Активные центры поверхности природных слоистых  
силикатов. Синтез и физико-химические свойства неорганических и

- углеродных сорбентов / Н.Г. Васильев, В.В. Гончарук. - К.: Наук. думка, 1986. – с. 55 – 72.
- 67.R. Peñ a-Alonso Ж F. Rubio Ж , J. L. Oteo. Study of the hydrolysis and condensation of *c*-Aminopropyltriethoxysilane by FT-IR spectroscopy. Journal of Materials Science January 2007. – V.42. – P.595–603.
- 68.Asgari M., Abouelmagd A., Sundarraj U. Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay and its effect on rheological and mechanical properties of HDPE/clay nanocomposites // Applied Clay Science. – 2017. – V. 146. – P. 439-448
- 69.Ailian Xue, Shouyong Zhou, Yijiang Zhao, Xiaoping Lu, Pingfang Han Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by silylated palygorskite // Applied Clay Science. - 2016. – V. 48. – P. 638-640
- 70.Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты) / Под ред. В.А. Франк-Каменского. – Л.: Недра, 1983. – 359 с.
- 71.Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов – М.: Изд. Моск. Ун-та, 1976. – 232 с.
- 72.ASTM. Diffraction Data Card File. – Philadelphia.: American Society for Testing Materials. – 1980.
- 73.Crystal structures of clay minerals and their X-ray indentification / Brindley G.W., Brown G. – London: Miner. Soc., 1980. – 496 p.
- 74.Уэллс А. Структурная неорганическая химия / А. Уэллс. – М.: Мир, 1988. – Т. 3. – 564 с.
- 75.Minerals in soil environments / Eds J. B. Dixon, S.B. Weed. – Wiscontsin: Soil Science Society of America, 1989. – 1244 p.
- 76.Shmeide K. Interaction of uranium (VI) with various modified and unmodified natural and synthetic humic substances studied by EXAFS and FTIR-spectroscopy / K. Shmeide, S. Sachs, M. Bubner [et al] // Inorg. Chim. Acta. – 2003. – Vol. 351 – P. 133 – 140.

77. Грег С. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
78. Марченко З. Фотометрическое определение элементов / З. Марченко. – М.: Мир, 1971. – 547 с
79. Mohammad Asgari, Ahmed Abouelmagd, Uttandaraman Sundararaj. Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay and its effect on rheological and mechanical properties of HDPE/clay nanocomposites. // *Applied Clay Science* / - 2017. V. 146. – P. 439–448.
80. Cihan Topcu, Sema Caglar, Bulent Caglar. [et al] Characterization of a hybrid-smectite nanomaterial formed by immobilizing of N-pyridin-2-ylmethylsuccinamic acid onto (3-aminopropyl)triethoxysilane modified smectite and its potentiometric sensor application. // *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. – 2016. - V. 7. - P .45-56
81. Maisa A. Moreira , Katia J. Ciuffi , Vicente Rives. Effect of chemical modification of palygorskite and sepiolite by 3aminopropyltriethoxysilane on adsorption of cationic and anionic dyes // *Applied Clay Science*. - 2017. –V. 135 – P. 394–404.
82. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты) / Под ред. В.А. Франк-Каменского. – Л.: Недра, 1983. – 359 с.
83. Ailian Xue , Yijiang Zhao , Xiaoping Lu. Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by silylated palygorskite // *Applied Clay Science*. - 2010. - V. 48. – P. 638–640.