

УДК 53.082.36:531.755

А.Я. Ганзюк, О.І. Стремецький*Хмельницький національний університет, Україна***ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНО - АДСОРБЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК САПОНІТОВИХ ГЛИН, МОДИФІКОВАНИХ АМІНАМИ**

З метою збільшення сорбційної здатності сапонітових глин проведено модифікацію їх поверхні з використанням аліфатичних і ароматичних амінів. Утворений органо-неорганічний сорбційний матеріал на основі сапоніту, і модифікований саме етилендіаміном показав найвищі результати сорбційної здатності по відношенню до барвників як катіонного, так і аніонного типів. Досліджено параметри пористої структури природного і модифікованого амінами сапоніту методом низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту: $S_{\text{нпт}}$ за БЕТ природного сапоніту дорівнює $47 \text{ м}^2/\text{г}$, а модифікованого етилендіаміном - $66 \text{ м}^2/\text{г}$, об'єм пор зменшується від $0,1336$ до $0,1103 \text{ см}^3/\text{г}$, і, їх діаметр відповідно від $55,99$ до $33,29 \text{ А}^\circ$. Проведені дослідження фізико-хімічних та адсорбційних властивостей природних і модифікованих форм сапонітових глин показали доцільність його застосування в якості сорбенту для очищення стічних вод від органічних сполук, а саме барвників катіонного та аніонного типів. При цьому його перевагами є дешевизна, доступність, нескладна технологія модифікування, висока вибірковість, можливість проведення простої та ефективної регенерації.

Ключові слова: глинистий мінерал, аміни, інфрачервона спектроскопія, структурно-адсорбційні характеристики, барвники.

A. Hanyuk, O. Stremetsky**THE STUDY OF STRUCTURAL AND ADSORPTION CHARACTERISTICS OF SAPONITE GLINES MODIFIED BY AMINES**

In order to increase the sorption capacity of saponite clays the modification of their surface has been carried out using aliphatic and aromatic amines. An organo-inorganic sorption material was created on the basis of the saponite. Modified by the ethylenediamine it showed the highest level of sorption ability in relation to dyes of cationic and anionic types. Using the method of low-temperature adsorption/desorption of nitrogen the parameters of the porous structure of natural and modified saponite amines have been analysed. As a result S of BET of a natural saponite is $47 \text{ m}^2 / \text{g}$, and modified by the ethylene diamine - $66 \text{ m}^2 / \text{g}$, pore volume decreases from 0.1336 to $0.1103 \text{ cm}^3 / \text{g}$, and their diameter fluctuates from 55.99 to $33.29, \text{ A}^\circ$ respectively. Studies of physicochemical and adsorption properties of natural and modified forms of saponite clays have shown the feasibility of its use as a sorbent for purifying sewage from organic compounds, namely dye carriers of cationic and anionic types. Its advantages are cheapness, affordability, simple technology of modification, high selectivity, and the possibility of simple and efficient regeneration.

Key words: clay minerals, amines, infrared spectroscopy, structural-adsorption characteristics, dyes.

А.Я. Ганзюк, А.И. Стремецкий**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-АДСОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК САПОНИТОВЫХ ГЛИН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АМИНАМИ**

С целью увеличения сорбционной способности сапонитовых глин проведена модификация их поверхности с использованием алифатических и ароматических аминов. Образованный органо-неорганический сорбционный материал на основе сапонита, и модифицированный именно этилендиаминном показал высокие результаты сорбционной способности по отношению к красителям как катионного, так и анионного типов. Исследованы параметры пористой структуры природного и модифицированного аминами сапонита методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота: Суд.по БЭТ природного сапонита равна $47 \text{ м}^2/\text{г}$, а модифицированного этилендиаминном - $66 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор уменьшается от $0,1336$ до $0,1103 \text{ см}^3/\text{г}$, и их диаметр соответственно от $55,99$ до $33,29 \text{ А}^\circ$. Проведенные исследования физико-химических и адсорбционных свойств природных и модифицированных форм сапонитовых глин показали целесообразность его применения в качестве сорбента для очистки сточных вод от органических соединений, а именно красителей катионного и анионного типов. При этом его преимуществами являются дешевизна, доступность, несложная технология модифицирования, высокая избирательность, возможность проведения простой и эффективной регенерации.

Ключевые слова: глинистый минерал, амины, инфракрасная спектроскопия, структурно-адсорбционные характеристики, красители.

В умовах зростаючої уваги до питань здоров'я та екології все більш актуальною стає проблема збереження навколишнього середовища, а також його відновлення на основі широкомасштабного використання дешевої, доступної, ефективної та екологічно чистої сировини, яка сприяє поглинанню різних шкідливих і токсичних речовин, а також може бути використана як ефективний сорбційний матеріал для виведення радіонуклідів і токсинів з організму. Одним з таких природних утворень є сапонітові глини Ташківського родовища, до хімічного складу яких входять (мас. %) : SiO_2 -52,594; Fe_2O_3 -17,007; Al_2O_3 -14,978; MgO -9,301; CaO -3,767; TiO_2 -1,639; MnO_2 -0,349; SO_2 -0,156; V_2O_5 -0,126; CuO -0,0328; ZnO -0,0263; ZrO_2 -0,0188 [15].

Саме тому актуальним є використання природних сорбентів, які здатні приймати участь в очищенні забруднених вод від колоїдно-, молекулярно- і йонно- розчинених речовин. Практично ми маємо на місцевому рівні величезні поклади природних мінералів з високими сорбційними, іонообмінними, каталітичними і фільтраційними властивостями [2-4].

Мета роботи – вивчення доцільності використання ароматичних і аліфатичних амінів у якості модифікаторів поверхні сапонітових глин з метою збільшення їх сорбційної здатності.

Об'єктом дослідження є процес формування пористої структури природного глинистого матеріалу до та після його модифікації амінами.

Предметом дослідження є глинистий мінерал сапоніт Ташківського родовища Хмельницької області.

Матеріали та методи

Зразки сапоніту

Сапоніт готували шляхом дроблення кускового природного мінералу в фарфоровій ступці, просіювали через сито з розмірами комірки 0,2 мм із нержавіючої сталі. Природний сапоніт у вигляді порошку зберігали при нормальній температурі $20 \pm 2^\circ\text{C}$ і відносній вологості $\varphi = 65\%$. Модифікацію сапонітів, в основі якої лежить принцип іонного обміну проводили таким чином: 0,6 г аміну змішували з 0,6 мл концентрованої хлоридної кислоти (37%) і 20 мл води. Отриманий розчин добавляли до 50 мл водної суспензії, яка містила 1,5 г природного глинистого мінералу. Концентрація амінів в даному розчині була менша за наважку мінералу в 2,5 рази. Отриману суміш ретельно перемішували при 80°C . Через 1 год осад відфільтровували і багаторазово промивали холодною і гарячою водою, а потім висушували. Також у роботі використовувались ароматичні (дифеніламін) і аліфатичні (диетиламін, етилендіамін) аміни.

Дифеніламін ((N-феніл)-анілін) – вторинний ароматичний амін, речовина з формулою $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, молярна маса якого дорівнює 169,23 г/моль. Безбарвні кристали, що темніють на світлі; температура плавлення від 54°C до 55°C , температура кипіння 302°C . Легко розчинний у діетиловому ефірі, бензолі, ацетоні, чотирихлористому вуглеці, не розчинний у холодній воді. Розчинність при 25°C в 100 г етанолу – 44 г, метанолу – 57,5 г, води – 0,03 г.

Етилендіамін ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_2$) – рідина без кольору з запахом аміаку, випаровується при контакті з вологим повітрям. $t_{\text{кип}} = 116,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = 8,5^\circ\text{C}$, щільність $0,899 \text{ г/см}^3$ (20°C); етилендіамін добре розчиняється у воді (з розігріванням розчину), етанолі, гірше – в ефірі, розчиняється в бензолі та інших вуглеводнях. Є сильним лугом.

Диетиламін ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$) – вторинний амін, похідне аміаку, в молекулі якого два атоми водню заміщені метильними радикалами. Газ з різким неприємним запахом, легко зріджується при охолодженні в безбарвну рідину.

Для вивчення кінетики сорбції та процесів адсорбції сапоніту у природному і модифікованому видах використано наступні класи барвників: метиленовий блакитний, що носять катіонний характер, і добре асоційований барвник прямий яскраво-оранжевий. Формули барвників наведено на рисунках 1 та 2:

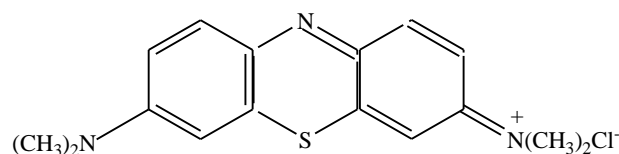


Рис. 1. – Структурна формула метиленового блакитного

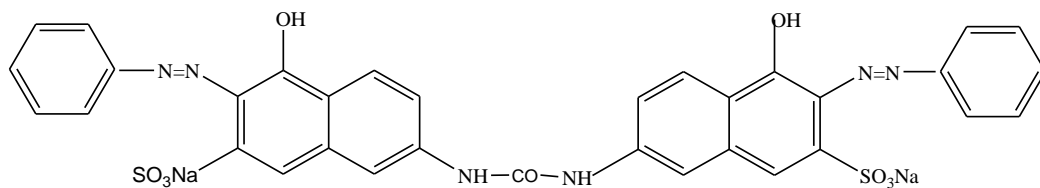


Рис. 2 – Структурна формула прямого яскраво-оранжевого

Скануюча електронна мікроскопія (SEM)

Структуру і морфологію поверхні природного і модифікованого зразків сапоніту було досліджено за допомогою скануючої електронної мікроскопії з сфокусованим іонним променем (SEM / FIB Quanta 200 3D FEG).

Рентгенофлуоресцентна спектроскопія

Елементний склад природного сапоніту досліджували на енергодисперсійному рентгенофлуоресцентному спектрометрі CEP-01, за допомогою аналізатора EXPERT 3L. Розшифровка спектрів здійснювалась в програмі Elva X 2.9.5.

Метод низькотемпературної адсорбції азоту

Параметри пористої структури - питома поверхня(S), загальний об'єм (V_{total}), об'єм мікропор (V_{mic}) та мезопор (V_{mes}), діаметр пор (D), розподіл пор за розмірами сапонітових глин встановлено на основі отриманих ізотерм низькотемпературної (77K) адсорбції/десорбції парів азоту. Дослідження адсорбції азоту проведені на газовому сорбційному аналізаторі Autosorb – 6B версії 3.0 Quantachrome Instruments (Corp., NOVA 2200 E). Зразки попередньо дегазували у вакуумі при 453 K протягом 20 годин.

ІЧ спектроскопія

Зразки змішували з попередньо прожареним KBr (spectroscopy, «Aldrich») у співвідношенні зразок/KBr дорівнює 1:40. ІЧ спектри пропускання записували на спектрометрі «Shimadzu FTIR» (Японія) в області від 4000 cm^{-1} до 400 cm^{-1} . Для обробки спектрів використовували програмне забезпечення фірми-постачальника. ІЧ спектри відбиття в цій області записували з використанням пристрою «SMART Collector» при роздільній здатності 8 cm^{-1} [3].

Результати досліджень

Елементний склад природного сапоніту отриманий за допомогою енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного методу наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Хімічний склад сапонітової породи Ташківського родовища (мас. %)

Зразок	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂	MnO ₂	V ₂ O ₅	CuO	ZnO	ZrO ₂	SO ₂
Сапоніт природний	52,594	17,007	14,978	9,301	3,767	1,639	0,349	0,126	0,032	0,026	0,018	0,156

Слід зазначити, що дана сапонітова порода характеризується значним вмістом заліза. При чому іони Fe^{n+} можуть бути присутні як у міжшаровому просторі у вигляді обмінних катіонів, в структурній формі у вигляді ізоморфних заміщень, так і у вигляді мінеральних домішок оксиду заліза [13, 15]. Відповідно до [14] обмінні катіони Na^+ , K^+ та Ca^{2+} містяться у міжшаровому просторі та катіони Mg^{2+} і Al^{3+} зафіксовані в структурній решітці сапоніту.

Як відомо обробка глин мінеральними кислотами середніх концентрацій (2-4Н) призводить до вимивання із міжшарового простору обмінних катіонів (Na^+ , Ca^{2+}) та катіонів октаедричної решітки (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}), при цьому розвпорядковує алюмокремнієві пакети в базальному напрямку, не порушуючи структуру алюмосилікатних шарів, значно розвиваючи поровий простір, збільшуючи питому поверхню [4, 11,13].

На електронно-мікроскопічних знімках (Рис.3) зображено характерну морфологію для даного глинистого мінералу, яка представлена шаруватою структурою у вигляді ізометричних тонко дисперсних плитчастих частинок. Для зразка природного сапоніту характерна структура більш аморфно-желеподібної маси, після модифікації спостерігається розшарування на пластинки

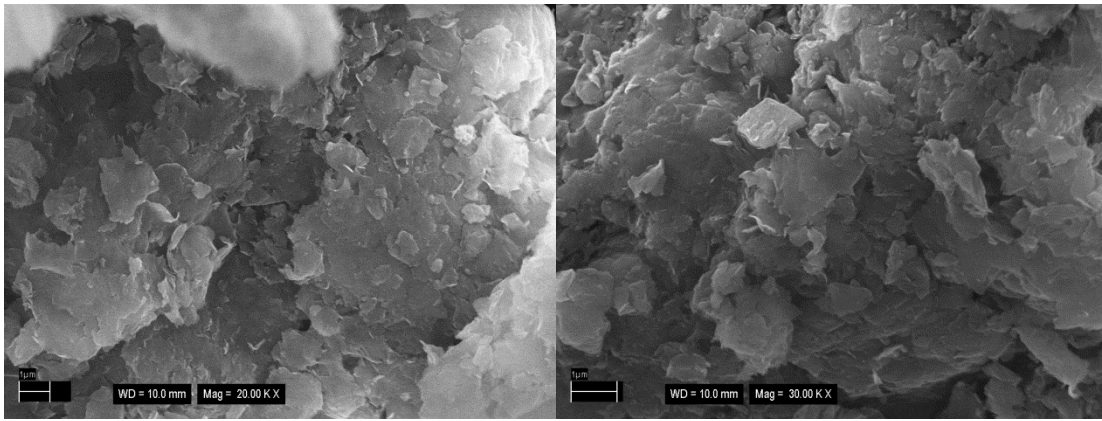


Рис. 3. – Мікрофотографія СЕМ зразка сапоніту: а) природний; б) модифікований диметиламіном

На рисунку 4 приведено ІЧ спектри природного і модифікованого етилендіаміном сапоніту

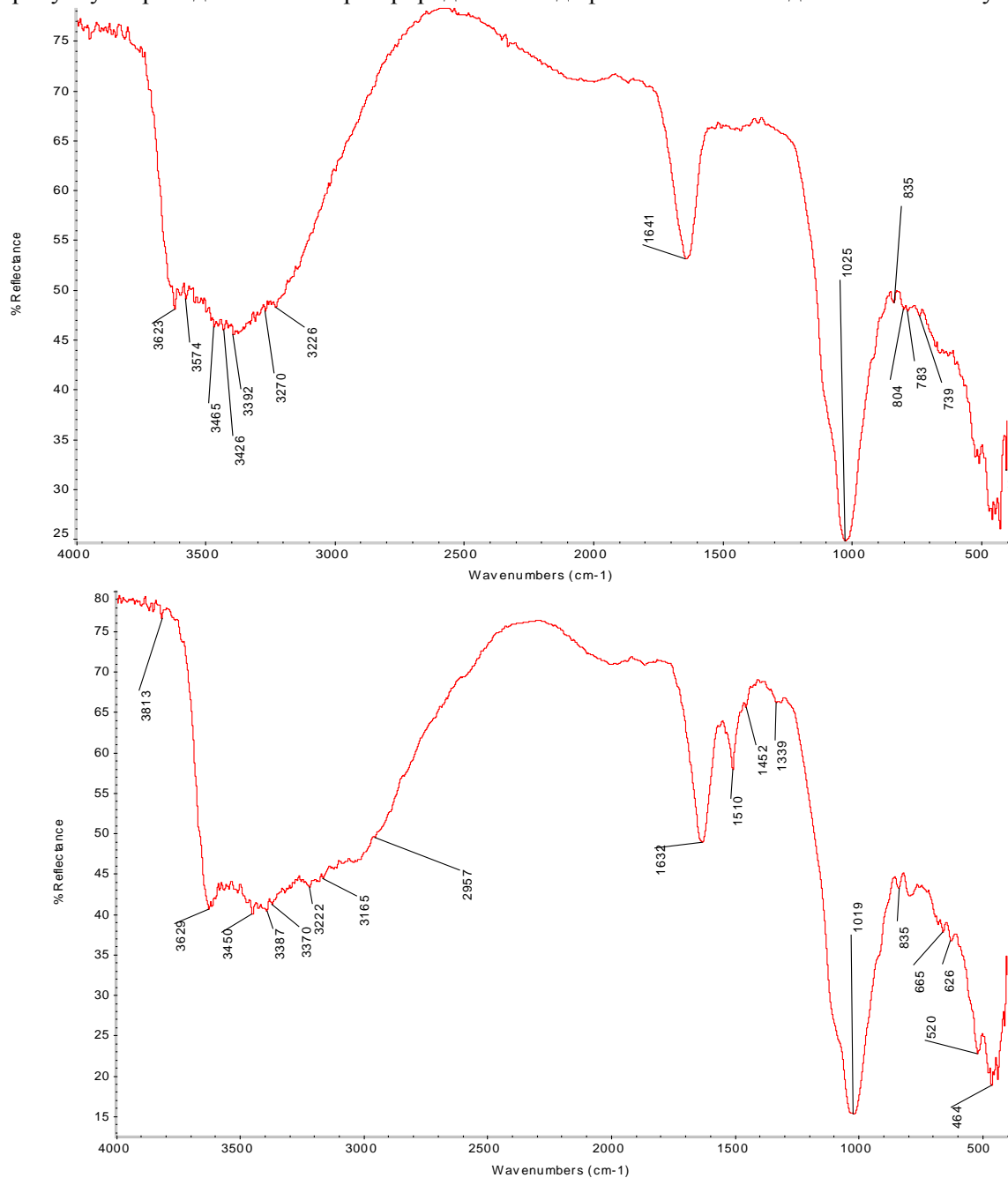


Рис. 4. ІЧ спектри природного сапоніту і модифікованого етилендіаміном

Вміст адсорбованої води можна визначити по смузі 1630 см^{-1} , отже при активації в сапоніті відбувається зменшення смуги деформаційних коливань молекул сорбованої води, що вказує на видалення відповідної кількості гідрофільних домішок. Смуга поглинання 1020 см^{-1} характеризує симетричні коливання Si-O-Al валентних груп. Наявність в ІЧ-спектрі модифікованого етилендіаміном зразка глини широкої смуги поглинання середньої інтенсивності при її довжині 1200 см^{-1} вказує на присутність валентних аліфатичних амінів, а смуги інтенсивністю 3630 см^{-1} на валентні коливання O-H вільних груп.

На рисунку 5 наведені результати адсорбції барвника прямого яскраво-оранжевого на природному сапоніті та модифікованому дифеніламіном. Результати досліджень показують, що рівновага настає практично при концентрації розчину $0,03\text{ ммоль/л}$. Максимальна адсорбція складає $0,0815\text{ ммоль/г}$, або $61,94\text{ г}$ барвника на 1 кг модифікованого сапоніту.

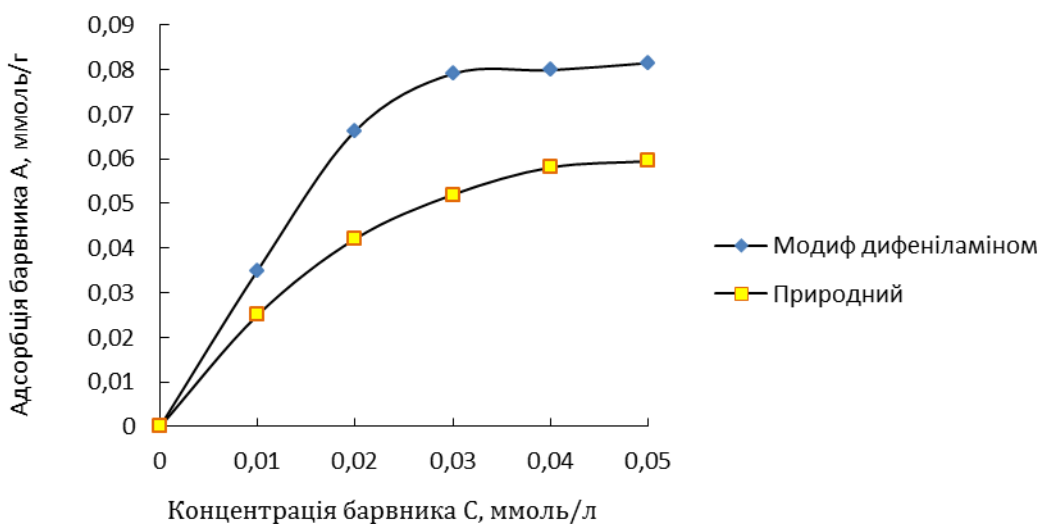


Рис. 5. – Адсорбція барвника прямого яскраво-оранжевого на природному сапоніті та модифікованому дифеніламіном

В таблиці 2 наведені дані щодо адсорбції сапонітової глини, модифікованої дифеніламіном (барвник метиленовий блакитний).

Таблиця 2

Адсорбція барвника метиленового блакитного сапонітом, модифікованим дифеніламіном

№ колби	C_0 , ммоль/л	C_K , ммоль/л	ΔC , ммоль/л	$A_{\text{барв.}}$, ммоль/г
1	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,01	0,0005	0,0095	0,0473
3	0,02	0,0007	0,0193	0,0963
4	0,03	0,0031	0,0269	0,1489
5	0,04	0,0066	0,0334	0,1796
6	0,05	0,0052	0,0448	0,1800

На рисунку 5 представлено результати адсорбції барвника метиленового блакитного на сапоніті природному та модифікованому дифеніламіном. Результати досліджень показують, що рівновага настає практично при концентрації розчину $0,04\text{ ммоль/л}$. Максимальна адсорбція дорівнює $0,1800\text{ ммоль/г}$ або $67,23\text{ г/кг}$ модифікованого сапоніту.

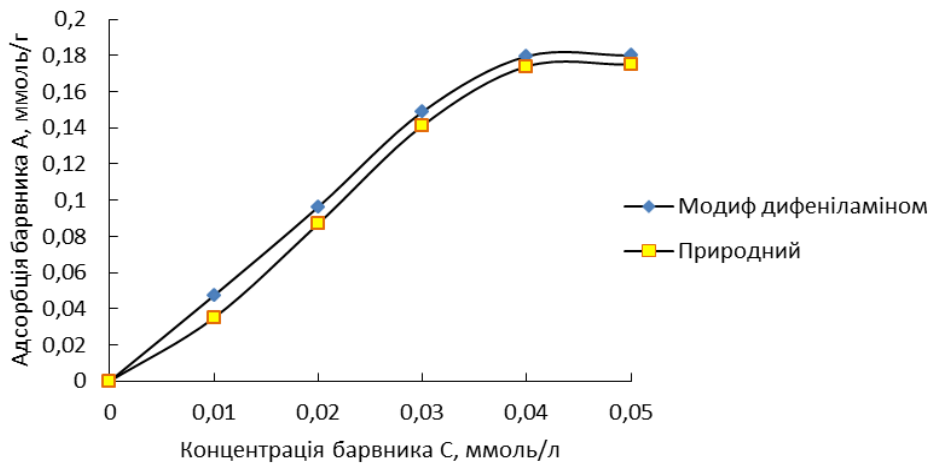


Рис. 5 – Адсорбція барвника метиленового блакитного на сапоніті природному та модифікованому дифеніламіном

Варто зауважити, що проводити модифікацію сапонітової глини ароматичним аміном було складно та екологічно недоцільно, так як, дифеніламін речовина токсична. Після модифікації сапоніт змінив забарвлення з коричневого на зелене, а після сушіння при $T=80^{\circ}\text{C}$ він став чорного кольору і виділив неприємний запах, можливо, незафіксованого дифеніламіну. Так як, модифікація дифеніламіном проводилась в присутності концентрованої хлоридної кислоти, в результаті якої утворювалися кристали комплексної солі, які і були наявні в модифікованому сапоніті. Незважаючи на те, що дифеніламін є отруйною речовиною дана частина експериментальної роботи була проведена виключно з наукової точки зору, щоб переконатись про закономірність зростання основних властивостей аліфатичних і ароматичних амінів. Отриманий сорбційний матеріал, який модифікований дифеніламіном характеризувався високою плавучістю. А цей показник, як відомо з літературних джерел є важливим при розробці нафтових сорбентів. І, на наш погляд, незважаючи на токсичність використаного ароматичного аміну, проводити дослідження з ним потрібно у напрямку зростання сорбційної здатності з використанням його у якості модифікатора сапонітових глин.

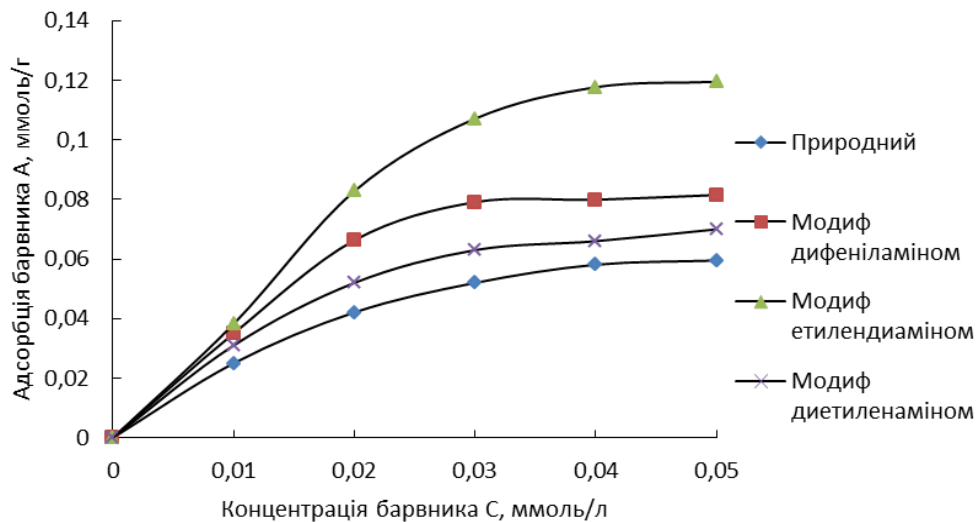


Рис. 6 – Порівняння адсорбції барвника прямого яскраво-оранжевого на сапоніті природному та модифікованому аліфатичними і ароматичними амінами

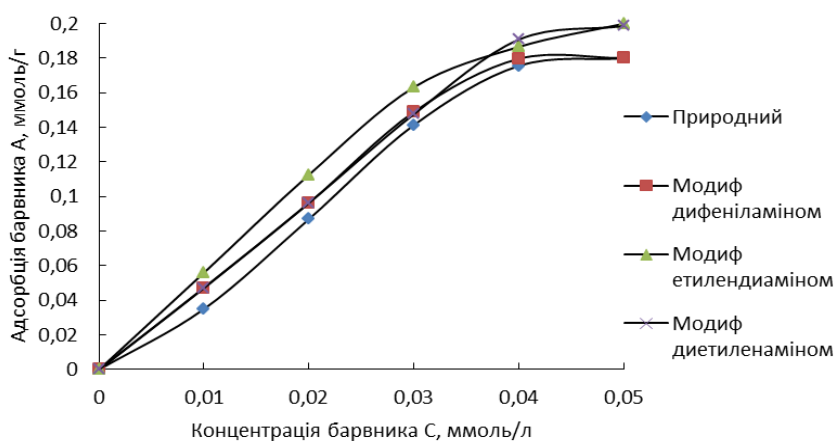


Рис. 7 – Порівняння адсорбції барвника метиленового блакитного на сапоніті природному та модифікованому аліфатичними і ароматичними амінами

Проведені дослідження показали, що природний сапоніт є ефективним сорбентом до органічних сполук катіонного типу, а щодо барвників аніонного типу, то спостерігається їх невисока адсорбція.

При проведенні модифікації ароматичними і аліфатичними амінами спостерігається підвищення сорбційної здатності по відношенню до барвників катіонного типу: сапоніт модифікований етилендіаміном характеризується зростанням сорбційної здатності в 2 рази, на відміну від диетиленаміну, сорбційна здатність якого зростає незначно. Така ж тенденція характерна для сорбційного матеріалу, модифікованого дифеніламіном. Утворений органо-неорганічний матеріал на основі сапоніту, і модифікований саме етилендіаміном показав найвищі результати сорбційної здатності по відношенню до барвників як катіонного, так і аніонного типу.

Досліджено кінетики адсорбції прямого яскраво-оранжевого на зразках природного сапоніту та модифікованого ароматичними і аліфатичними амінами. Вони свідчать про те, що цей природний мінерал не є ефективним сорбентом по відношенню до барвників, які дисоціюють по аніонному типу. При проведенні модифікації глинистого матеріалу спостерігається підвищення ступеня адсорбції барвників щонайбільше на 4,9%.

Так як приріст питомої адсорбції дещо відстає від приросту маси адсорбенту, то можна стверджувати, що сорбція має переважно поверхневий характер і розвивається за двома механізмами, розділеними в часі. В перші 10 та 30 хвилин молекули барвника займають вільні активні центри на поверхні сапонітової породи, після чого швидкість процесу знижується і починається адсорбція в порах мінералу, де і проходить до встановлення сорбційної рівноваги, для чого достатньо близько однієї години [5-9].

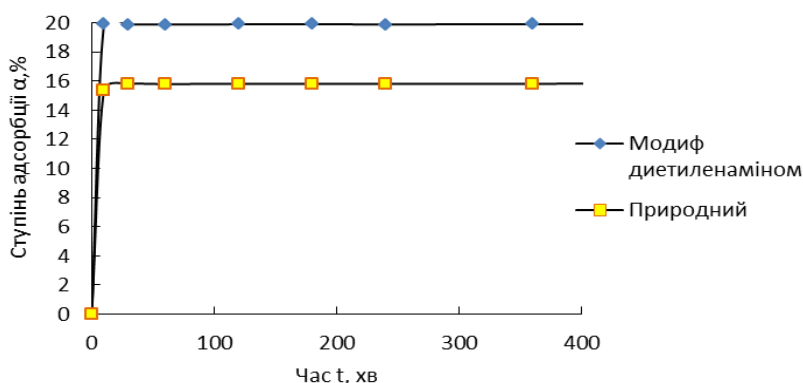


Рис. 8 – Кінетика адсорбції прямого яскраво-оранжевого на сапоніті природному та модифікованого диетиленаміном

Переважає більшість неорганічних і органічних матеріалів, речовин і компонентів володіє тією чи іншою ступенем гігроскопічності, тобто мають властивість поглинати (сорбувати) водяні

пари з повітря. Для всіх пористих матеріалів існує певна залежність між кількістю поглинутої ним води (так званої гігроскопічної вологості) і відносною вологістю навколишнього повітря [10-12].

Дослідження вологовмісту природного сорбенту були проведені відповідно до ГОСТ 3594.11-93 «Глины формовочные огнеупорные. Метод определения влаги порошкообразных глин». Результати досліджень зображені у вигляді діаграми на рисунку 1.28.

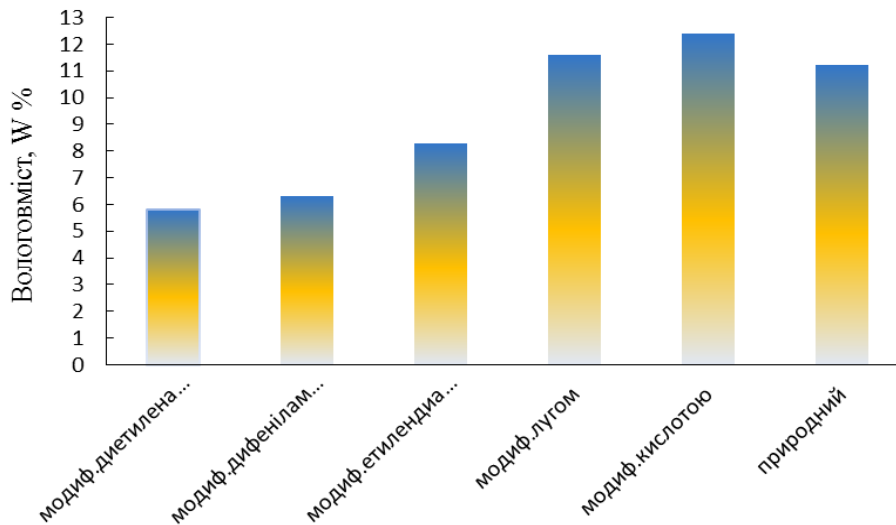


Рис. 9 – Вологовміст природних і модифікованих форм сапонітових глин

Дослідження залежності вологовмісту сорбційних матеріалів від відносної вологості повітря показали цікаві та неочікувані результати, суть яких полягає в наступному: вологовміст сапонітів, модифікованих сульфатною кислотою зріс незначно до 2%, активованих лугом - практично не змінився, зате, модифікованих дифеніламіном і діетиленаміном зменшився на 50%. Модифікація подільської глини Ташківського родовища етилендіаміном призвела до зменшення вологовмісту до 35%. Активація кислотою призводить до її взаємодії з оксидами, що входять в склад сапоніту; при цьому утворюються солі які вимиваються з глини залишаючи за собою місце або мезо- та макропори, куди проникають різні поллютанти, а також вода. Можливо, за рахунок руйнівної дії кислоти відбувається зростання як сорбційної здатності природного мінералу, так і його вологовмісту. Обробка сапонітових глин ароматичними і аліфатичними амінами призвела до того, що відбулася адсорбція тільки на зовнішній поверхні частинок мінералу, що призвело до їх склеювання. Можливо, це і є причиною різкого зменшення вологовмісту матеріалу, з одночасним створенням органо-мінерального гідрофобного сорбційного матеріалу, який містить меншу кількість сорбційної води.

Параметри пористої структури природного та модифікованого амінами сапоніту досліджували з використанням методу низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту. Дослідження адсорбційних характеристик модифікованого сапоніту здійснювали за ізотермами адсорбції/десорбції по азоту. Питома поверхня визначалась із використанням методу BET в області ізотерми, обмеженої діапазоном відносних тисків P/P_0 від 0,05 до 0,35 та за методом DFT, який базується на теорії функціоналу густини. Метод ВІН був використаний для визначення загального об'єму мезопор, діаметру пор, розподілу мікропор за розмірами, об'єму мікропор $V_{mic,t}$, зовнішньої площі поверхні $S_{ext,t}$, площі поверхні мікропор $S_{mic,t}$.

Загальний об'єм пор розраховували шляхом перетворення обсягу адсорбованого азоту при $P/P_s = 0,99$ до об'єму рідкого адсорбату. Вихідною моделлю для всіх подальших розрахунків є ізотерми сорбції зразків, тобто залежність кількості рівномірно адсорбованого зразком азоту від відносного тиску азоту P/P_0 , де P і P_0 – тиск пари адсорбату (азоту) і тиск його насиченої пари при 77 К. Отримані ізотерми для різних зразків сапоніту є якісно подібні між собою і відносяться до IV типу згідно з класифікацією, представленою Brunauer, Deming, Deming and Teller (BDDT). Ізотерми проявляють гістерезис, який згідно класифікації IUPAC [14-15] належить до типу H3, зазвичай, пов'язують з порами, що складаються із плоскопаралельних шарів. Форми ізотерм вказують на наявність пор двох типів – мікро і мезопор у досліджуваному глинистому мінералі. Показники питомої поверхні, об'єму пор та їх діаметру наведені в таблицях 3-5:

Таблиця 1

Питома поверхня природних і модифікованих зразків сапонітової глини

Проба	Питома поверхня S, м ² /г						
	БЕТ	ВН ad/de	ДН ad/de	t _{ext}	t _{mic}	DR	DFT
1 Природний	47	22,37/ 68,50	22,74/ 70,24	31,14	16,57	78,50	47,16
2 H ₂ SO ₄ 25%	177	24,45/71,87	71,87/ 24,89	38,55	139,3	215,5	189,8
3 Етилендіамін	66	19,54/49,25	19,90/ 50,42	27,60	38,69	73,11	75,48
4 NaOH	46	20,14/55,54	20,49/ 57,01	27,92	18,06	50,20	47,32

Таблиця 2

Об'єм пор природних і модифікованих зразків сапонітової глини

Проба	Об'єм пор V, см ³ /г							
	total	ВН ad/de	ДН ad/de	t _{mic}	DR	HK	SF	DFT
1 Природний	0,1336	0,1198/ 0,1414	0,1165/ 0,1389	0,0084	0,0280	0,028	0,021	0,117
2 H ₂ SO ₄ 25%	0,2012	0,1304/ 0,1518	0,1268/ 0,1490	0,0624	0,0766	0,086	0,076	0,175
3 Етилендіамін	0,1103	0,0869/ 0,0988	0,0847/ 0,0969	0,0185	0,0259	0,0358	0,029	0,096
4 NaOH	0,1200	0,106/ 0,122	0,103/ 0,120	0,0094	0,0178	0,0268	0,021	0,104

Таблиця 3

Діаметр пор природних і модифікованих зразків сапонітової глини

Проба	Діаметр пор, А°								
	Aver	ВН ad/de	ДН ad/de	DR	DA	HK	SF	DFT	
1 Природний	55,99	15,46/21,43	15,46/21,43	11,68	8,7	2,158	3,784	26,42	
2 H ₂ SO ₄ 25%	22,62	15,39/21,44	15,39/21,41	9,302	8,4	2,158	2,261	7,160	
3 Етилендіамін	33,29	15,41/21,41	15,41/21,41	7,729	7,8	2,158	2,261	26,42	
4 NaOH	52,21	15,45/21,38	15,45/21,38	7,273	7,8	2,158	2,261	26,42	

Досліджено параметри пористої структури природного та модифікованого сапоніту методом низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту : S_{пит.} за БЕТ природного зразка дорівнює 47 м²/г, а модифікованого етилендіаміном - 66 м²/г, об'єм пор зменшується від 0,1336 до 0,1103 см³/г, і, їх діаметр відповідно від 55,99 до 33,29 А°. Тобто сапоніт являє собою мікро-мезопористий сорбційний матеріал.

Висновки

Таким чином, при модифікації сапонітових глин ароматичними і аліфатичними амінами спостерігається підвищення сорбційної здатності по відношенню до барвників катіонного типу: сапоніт модифікований етилендіаміном характеризується зростанням сорбційної здатності в 2 рази, на відміну від диетиленаміну, сорбційна здатність якого зростає незначно. Така ж тенденція

характерна для сорбційного матеріалу, модифікованого дифеніламіном. Утворений органо-неорганічний сорбційний матеріал на основі сапоніту, і модифікований саме етилендіаміном показав найвищі результати сорбційної здатності по відношенню до барвників як катіонного, так і аніонного типу. Визначено, що на кінетичних кривих можна виділити дві ділянки з різною швидкістю адсорбції, яка різко зростає на першій ділянці на протязі 10 та 20 хвилин за лінійним законом, що пов'язано з взаємодією між барвником і поверхнею сорбційного матеріалу за допомогою сил електростатичного притягування, а потім процес адсорбції уповільнюється. Так як приріст питомої адсорбції дещо відстає від приросту маси адсорбенту, то можна стверджувати, що сорбція має переважно поверхневий характер і розвивається за двома механізмами, розділеними в часі.

Дослідження залежності вологовмісту сорбційних матеріалів від відносної вологості повітря показали цікаві та неочікувані результати, суть яких полягає в наступному: вологовміст сапонітів, модифікованих сульфатною кислотою зріс незначно до 2%, активованих лугом - практично не змінився, зате, модифікованих дифеніламіном і диетиленаміном зменшився на 50%. Модифікація подільської глини Ташківського родовища етилендіаміном призвела загалом до зменшення вологовмісту до 35%. Затє питома поверхня зростає, а об'єм і діаметр пор зменшуються.

1. Рудь В.Д. Порошкові фільтруючі матеріали на основі природних мінералів / В.Д. Рудь, С.В. Храпатий, Н.М. Гулієва // Наукові нотатки: Міжвуз. зб. (за напрямом «Інженерна механіка»). – 2013. – Вип. 42. – С. 224 – 227.
2. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды / Ю.И. Тарасевич - К: Наукова думка. – 1981. – 208 с.
3. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М. : Изд. иностранной литературы, 1963 – 590 с.
4. Финевич В.П. Композиционные наноматериалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов / В.П. Финевич Н.А. Аллерт Т.Р. Карпова В.П. Дуплякин // Рос. хим.ж. им. Д.И. Менделеева. – 2007. – Вып. 4 – С. 70 – 74.
5. AGGARWAL V. Triazine adsorption by saponite and beidellite clay minerals /Vaneet Aggarwal, Hui Li, and Brian J. Teppen // J. Environmental Toxicology and Chemistry. USA. –2006. –Vol. 25.–No. 2.– P. 392–399.
6. Breen Ch. Characterization and Catalytic Activity of Acid-Treated, Size-Fractionated Smectites / Breen Ch., Deeba Zahoor F., Madejova J., Komadel P. // J. Phys. Chem. American Chemical Society. –1997. – Vol. 101. – No. 27. – P324 -331.
7. Brigatti M.F. Structures and mineralogy of clay minerals /M.F. Brigatti , B.E. Galan, K.G. Theng // Handbook of Clay Science. – Elsevier Ltd. Developments in Clay Science. – 2006. – Vol. 1.–P.19-86.
8. Dmitrenko Yu. A. Estimation of Saponite Sorptive Properties with Regard to Fluoride Ions / Yu. A. Dmitrenko, A. V. Mamchenko, and N. I. Shpilevaya // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2012. – Vol.34 – No. 6. – P.271–276.
9. Dmitrenko Yu. A. Sorption of Hydrochloric Acid with Saponite / Yu. A. Dmitrenko and A. V. Mamchenko //Journal of Superhard Materials. Allerton Press, Inc. – 2013. – Vol. 35 – No. 1. – P. 15–22.
10. IUPAC/ IUPAC manual of symbols and terminology // Pure Appl. Chem. – 1972 –Vol 31–578 p.
11. Jozefaciuk G. Effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals / G.Jozefaciuk G. Bowanko // Clays and Clay Minerals. – 2002. –Vol. 50. – No. 6–P. 771–783.
12. Ганзюк А. Я. Дослідження сорбційних процесів на природному і кислотно активованому сапоніті / А. Я. Ганзюк, О. І. Кулаков // Вісник Хмельницького національного університету. – 2009. – № 2. – С. 85-90.
13. Ogorodova L. P. Calorimetric Determination of the Enthalpy of Formation of Natural Saponite /L. P. Ogorodova, I. A. Kiseleva, L. V. Mel'chakova, M. F. Vigasina, V. V. Krupskaya and V. V. Sud'in // Geochemistry International. Pleiades Publishing, Ltd. – 2015. – Vol. 53. – No. 7 –P. 617–623.
14. Tarasevich, Yu.I. The Composition and Thermal Resistance of Hydrates of Exchange Cations of Saponite / Yu.I. Tarasevich, V.E. Polyakova, Z.G. Ivanova, M.Yu.Trifonova // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2011.– Vol. 33. – No. 4. – P. 381–391.
15. Сокол Г. М. Структурна модифікація сапонітових глин кислотною обробкою / Міжвузівський збірник наукових праць “Наукові нотатки” Луцький національний технічний університет. – Луцьк, 2017. – № 56. – С. 149–153

Стаття надійшла до редакції 08.06.2018