

Механизм инверсии сорбционных свойств монтмориллонита катионным поверхностно- активным веществом

Т. В. Конькова, А. П. Рысев, Е. В. Мищенко

Органо-минеральные производные монтмориллонита, модифицированного солями четвертичных аммониевых соединений являются перспективными адсорбентами для очистки сточных вод от тяжёлых металлов в анионной форме, а также анионных красителей и пестицидов. Расширены представления о механизме адсорбции анионов, на примере монтмориллонита, модифицированного катионным поверхностно-активным веществом (ПАВ) — хлоридом дидецилдиметиламмония. Высокая скорость адсорбции анионов хрома, появление адсорбционной способности только при перезарядке поверхности, а также зависимость величины адсорбции от pH, в том числе для pH-независимых нитрат-анионов свидетельствуют, что существенный вклад в адсорбцию анионов вносят силанольные и алюмоильные группы на боковой поверхности алюмосиликатных слоёв минерала. Механизм инверсии сорбционных свойств монтмориллонита заключается в перераспределении доступности различных видов адсорбционных центров поверхности для адсорбтива. Внутренняя отрицательно заряженная поверхность экранируется двойным слоем молекул ПАВ, блокирующих межслоевое пространство, которые не способны к гидратации, что препятствует расслаиванию минерала в водной среде.

Ключевые слова: монтмориллонит, анионообменный сорбент, катионное поверхностно-активное вещество.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-1-13-20

Введение

Монтмориллонит — слоистый минерал с расширяющейся структурной ячейкой, самый распространённый в природе амфотерный ионообменник. Его катионообменная способность связана с перманентным отрицательным зарядом алюмосиликатных слоёв, обусловленным изоморфными замещениями в O-сетке минерала. Обменные межслоевые катионы, восстанавливающие электронейтральность структуры, слабо удерживаются поверхностью и могут замещаться другими катионами.

С другой стороны, на боковых гранях алюмосиликатных слоёв находятся так называемые “терминальные” алюмоильные и силанольные группы, которые способны нести как отрицательный, так и положительный заряд в зависимости от pH среды. Несмотря на то, что поверхность боковых граней

не превышает 7 – 9 % поверхности частицы, они могут быть потенциальными центрами адсорбции анионов [1, 2].

Из-за способности межслоевых катионов к гидратации, в водной среде частицы минерала расслаиваются на элементарные алюмосиликатные слои или их небольшие агрегаты, в зависимости от условий и типа межслоевого катиона. Фактически внутренняя отрицательно заряженная поверхность монтмориллонита, становится наружной отрицательно заряженной поверхностью его частиц. Как результат — монтмориллонит в водной среде практически не обладает адсорбционной способностью в отношении анионов, из-за их электростатического отталкивания от поверхности минерала. Электрокинетический потенциал частиц монтмориллонита является отрицательной величиной даже в кислой среде [3 – 5].

Известны и применяются на практике методы модифицирования поверхности монтмориллонита при помощи катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ), приводящие к развитию адсорбционной способности в отношении анионов, которые основаны на замещении межслоевых неорганических катионов минерала на сверх эквивалентное количество органических катионов солей четвертичных аммониевых оснований. Например, монтмориллонит, модифицированный бромидом цетилтриметиламмония [6] приобретал способность адсорбировать анионные красители, а в случае модифицирования бромидом дидодецилдиметиламмония [7], хлоридом цетилпиридиния [8] или бромидом гексадецилтриметиламмония [9] адсорбировал молибдат-, хромат- и вольфрамат-анионы.

Предполагается, что адсорбция анионов происходит по механизму анионного обмена между раствором и молекулами ПАВ, закреплёнными на внутренней поверхности минерала [10], а также вследствие образования в межслоевом пространстве монтмориллонита дополнительных центров положительного заряда, служащих центрами адсорбции анионов [11]. Зависимость величины адсорбции от pH среды в [8, 9, 12] связывают с формой существования анионов в растворе, однако причины селективной адсорбции разных форм аниона не указывают. Таким образом, монтмориллонит рассматривают лишь как инертный носитель свойств органического модификатора. Однако, критическое ухудшение текстурных характеристик модифицированного материала, быстрая кинетика процесса адсорбции неорганических анионов, появление адсорбционной способности к ним только при перезарядке поверхности частиц свидетельствуют о том, что адсорбция анионов происходит на наружной поверхности частиц модифицированного монтмориллонита, а не в его межслоевом пространстве, блокированном двойным слоем молекул модификатора.

Цель данной работы — расширение представлений о механизме адсорбции анионов на монтмориллоните, модифицированном катионным поверхностно-активным веществом с учётом вклада активных центров на поверхности самого минерала.

Методики экспериментов

Объект исследования — глина Таганского месторождения (Восточный карьер, 14 горизонт), с 90 % содержанием монтмориллонита. Катионообменная ёмкость минерала была измерена при помощи адсорбции этилендиаминовых

комплексов меди $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ [13] и составила 41 ммоль/100 г.

Для модифицирования минерала использовали катионное ПАВ — хлорид дидецилдиметиламмония ($\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{ClN}$), критическая концентрация мицеллообразования которого была измерена методом прямой кондуктометрии, по излому на графике зависимости $\chi = f(\ln c)$, и составила 1,12 г/л.

Для модифицирования монтмориллонита были приготовлены два раствора с одинаковым содержанием ПАВ, равным удвоенному значению катионообменной ёмкости минерала, для образования двойного слоя молекул в межслоевом пространстве монтмориллонита, но с различной концентрацией — ниже (образец А) и выше (образец Б) критической концентрации мицеллообразования, соответственно. Суспензию монтмориллонита в растворе ПАВ интенсивно перемешивали в течение 4 ч при 60 °С, а затем выдерживали ещё на 1 сутки для завершения обменной реакции. Твёрдую фазу отделяли от раствора центрифугированием и многократно промывали дистиллированной водой до отрицательной хлорсеребряной пробы. Модифицированный монтмориллонит сушили в течение 12 ч при 70 °С.

Текстурные параметры синтезированных материалов были вычислены на основе изотерм адсорбции азота, полученных при 77 К на аппарате Nova1200e (Quantachrome, USA). Удельная поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$) образцов и исходного монтмориллонита были определены по методу Брунауэра – Эммета – Тейлор (БЭТ); объём микропор (V_m) — по уравнению Дубинина – Радужкевича; суммарный объём мезо- и микропор (V_s) — по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,995.

Электрокинетический потенциал поверхности частиц измеряли методом электрофореза на приборе ZetasizerNano (MALVERN Instruments, Великобритания) в водной суспензии с концентрацией твёрдой фазы 0,5 г/л.

Инфракрасные спектры образцов в диапазоне 4000 – 400 см^{-1} были получены на приборе Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc., USA). Разрешающая способность — 4 см^{-1} , скорость зеркала — 0,6329 $\text{см}/\text{с}$, количество сканирований — 32.

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

Анализ жидкой фазы после разделения суспензии модифицированного монтмориллонита в воде,

с концентрацией твёрдой фазы 5 г/л, на содержание дидецилдиметиламмония хлорида осуществляли методом ультрафиолетовой спектрофотометрии, в диапазоне 190 – 300 нм, на приборе СФ-2000.

Адсорбционные исследования с оксоанионами Cr (VI) в качестве адсорбтива выполнял с использованием растворов дихромата калия. Концентрацию оксоанионов Cr (VI) определяли спектрофотометрически по поглощению окрашенного комплекса хрома с 1,5-дифенилкарбазидом при 540 нм [14]. Адсорбцию нитрат-анионов проводили с использованием раствора нитрата калия. Концентрацию нитратов в растворе определяли спектрофотометрически при 204 нм. pH растворов регулировали путем добавления 1 н растворов HCl и NaOH.

Результаты и их обсуждение

Модифицирование исходного монтмориллонита хлоридом дидецилдиметиламмония было подтверждено данными инфракрасной спектроскопии (рис. 1).

На спектрах модифицированного монтмориллонита, помимо характерной для данного минерала комбинации полос соответствующих колебаниям структурных элементов алюмосиликатного каркаса и воды, наблюдается появление полос при 2965 и 2877 см^{-1} соответствующих валентным асимметричным и симметричным колебаниям групп CH_3 органического модификатора, а также полосы при 1488 см^{-1} соответствующей деформационным колебаниям этих же групп [15 – 17]. Интенсивности указанных колебаний у образца Б несколько выше, чем у образца А, что может быть связано с формой существования ПАВ в модифицирующем растворе. При концентрации хлорида дидецилдиметиламмо-

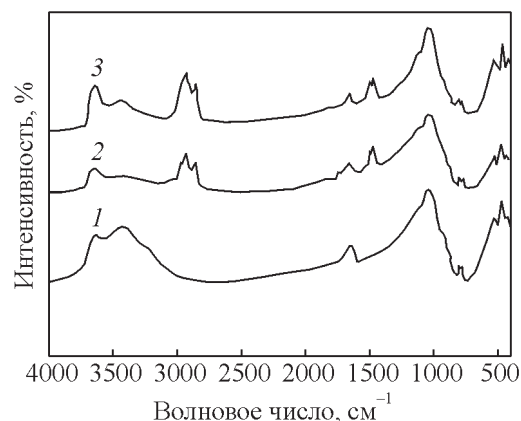


Рис. 1. Инфракрасные спектры исходного монтмориллонита (1) и двух модифицированных образцов: 2 — А, 3 — Б.

Fig. 1. IR-spectra of untreated (1) and modified montmorillonite samples: 2 — А, 3 — Б.

ния в растворе выше критической концентрации мицеллообразования он, вероятно, адсорбируется поверхностью монтмориллонита в форме мицелл.

Данные элементного анализа образцов (табл. 1) подтверждают факт образования двойного слоя молекул ПАВ в межслоевом пространстве минерала, поскольку содержание углерода в модифицированных образцах увеличилось на величину, соответствующую содержанию углерода в двукратном избытке дидецилдиметиламмония хлорида по отношению к катионо-обменной ёмкости минерала. Отсутствие в модифицированных образцах обменных межслоевых катионов ($\text{Ca} + \text{Na}$) является подтверждением, что катионообменная реакция полностью завершилась.

Таблица 1

Элементный состав исходного монтмориллонита и модифицированных образцов

Element analysis of untreated and modified montmorillonite samples							
Содержание элементов, масс. %							
Исходный монтмориллонит							
C	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe
4,88	56,73	0,52	1,53	7,86	24,21	0,89	3,39
Образец А							
C	O	Mg	Al	Si	Fe	Cl	
27,02	43,52	1,05	6,18	18,87	2,22	1,14	
Образец Б							
C	O	Mg	Al	Si	Fe	Cl	
27,94	42,86	0,96	6,09	18,58	2,17	1,40	

Table 1

Текстуальные характеристики исходного монтмориллонита и модифицированных образцов

Table 2

Textural properties of untreated and modified montmorillonite samples

Образец	Удельная поверхность, $S_{БЭТ}$, м ² /г	Суммарный объем мезо- и микропор, V_s , см ³ /г	Объем микропор, V_m , см ³ /г
Исходный монтмориллонит	73,6	0,075	0,035
Образец А	1,9	0,01	0,001
Образец Б	1,8	0,004	0,001

Текстуальные характеристики образцов (табл. 2) существенно уменьшились, причём этот эффект более выражен в случае образца Б, модифицированного мицеллярным раствором ПАВ. Ухудшение текстурных характеристик обусловлено блокированием межслоевого пространства монтмориллонита молекулами ПАВ в результате модифицирования [6].

Измерение электрокинетического потенциала показало, что результатом модифицирования является перезарядка поверхности монтмориллонита: ζ -потенциал исходного минерала = -23,8 мВ; ζ -потенциал образца А = +1,6 мВ, ζ -потенциал образца Б = +3,3 мВ.

Оба модифицированных образца приобрели адсорбционную способность в отношении оксоанионов Cr (VI) (рис. 2). Образец Б адсорбировал оксоанионы Cr (VI) в большей степени, чем образец А, в отличие от исходного монтмориллонита, на поверхности которого адсорбция отсутствовала. Таким образом, появление адсорбционной способности к анионам коррелирует с изменением знака

электрокинетического потенциала монтмориллонита с отрицательного на положительный, наблюдавшимся и в других работах. Молекулы ПАВ блокируют межслоевое пространство, ограничивая доступ к внутренней отрицательно заряженной поверхности минерала, а также препятствуют его расслаиванию в воде, в результате чего происходит перезарядка поверхности.

Исследования кинетики адсорбции оксоанионов Cr (VI) (рис. 3) показали, что примерно 75–78 % анионов адсорбировалось в течение первых 10 минут. Адсорбционное равновесие наступало в течение 30–40 минут. Высокая скорость адсорбции является доказательством протекания процесса на наружной поверхности частиц адсорбента, а не в его межслоевом пространстве, где массоперенос должен быть сильно затруднён вследствие значительного внутридиффузионного сопротивления.

Величина адсорбции анионов сильно зависела от величины рН, как у оксоанионов Cr (VI) (рис.

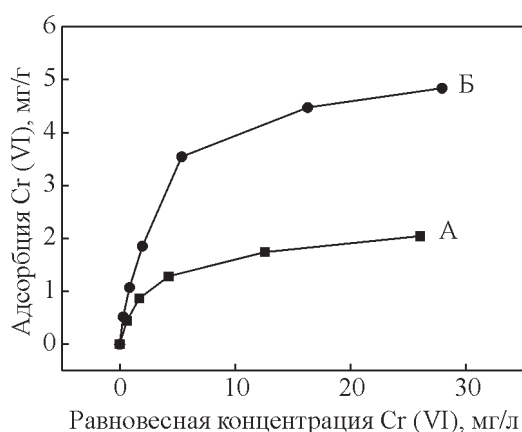


Рис. 2. Изотермы адсорбции оксоанионов Cr (VI) при 25 °С образцов.

Fig. 2. Adsorption isotherms (25 °C) of oxoanions Cr (VI) specimens.

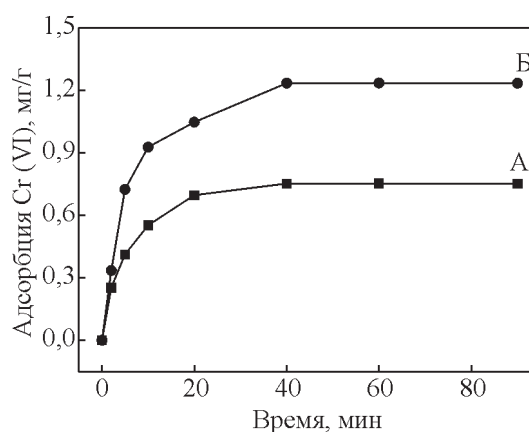


Рис. 3. Кинетика адсорбции оксоанионов Cr (VI) модифицированными образцами монтмориллонита.

Fig. 3. Kinetics of the oxoanions Cr (VI) adsorption specimens.

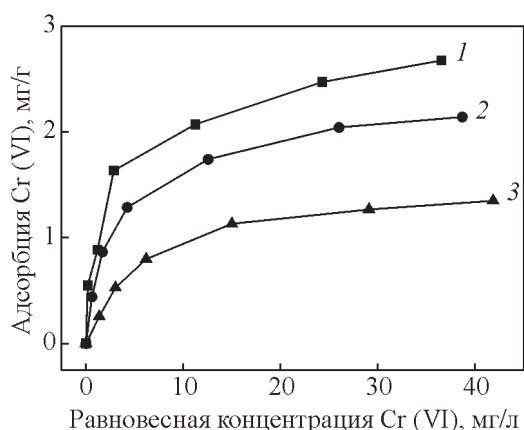


Рис. 4. Изотермы адсорбции оксоанионов Cr (VI) на образце А при различных значениях рН: 1 — 2, 2 — 7, 3 — 10.

Fig. 4. Adsorption isotherms of oxoanions Cr (VI) depending on pH: 1 — 2, 2 — 7, 3 — 10.

4), на форму существования которых в растворе влияет рН среды, так и у рН-независимых нитрат-ионов. В последнем случае, величина адсорбции на образце А составила: $q_{\text{pH}=7} = 1,08 \text{ мг } (\text{NO}_3^-)/\text{г}$; $q_{\text{pH}=2} = 1,76 \text{ мг } (\text{NO}_3^-)/\text{г}$. На образце Б: $q_{\text{pH}=7} = 1,94 \text{ мг } (\text{NO}_3^-)/\text{г}$; $q_{\text{pH}=2} = 2,42 \text{ мг } (\text{NO}_3^-)/\text{г}$. При рН = 11 модифицированный монтмориллонит нитрат-анионы не адсорбировал.

Следовательно, рН-зависимость величины адсорбции неорганических анионов на модифицированном катионным ПАВ монтмориллоните нельзя связывать лишь с формой существования аниона в растворе. Зависимость адсорбции от рН может быть связана с протонированием силанольных и алюмоильных групп на боковой поверхности алюмосиликатных слоёв, которые являются единственными рН-зависимыми центрами в структуре минерала. Чем ниже величина рН, тем больше Si-OH/Al-OH групп несёт положительный заряд, и тем больше величина адсорбции. В щелочной среде становится значимой конкуренция между анионами адсорбтива и гидроксид-ионами. Это также свидетельствует в пользу адсорбции анионов на наружной поверхности адсорбента, а не в его межслоевом пространстве.

Данные элементного анализа образца А, до и после адсорбции оксоанионов Cr (VI) при рН = 7, показывают, что в составе модифицированного монтмориллонита появляется хром (5,74 масс. %), однако соотношение Si/Cl = 16,5 остаётся постоянным до и после адсорбции, что говорит об отсутствии анионо-

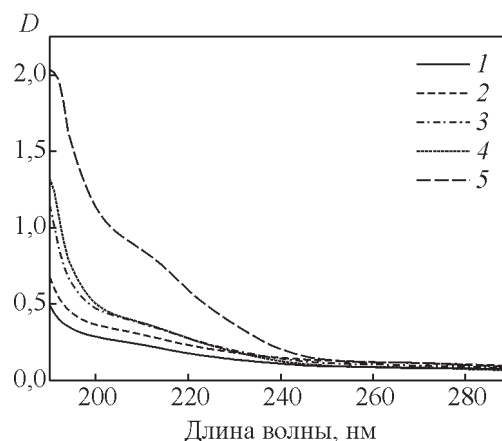


Рис. 5. Изменение УФ-спектров жидкой фазы после разделения суспензии образца А в воде во времени, ч: 1 — 2, 2 — 3, 3 — 4, 4 — 5, 5 — 24.

Fig. 5. The change UV-Vis spectra of supernatants separated from suspension of the sample А in water over time, h: 1 — 2, 2 — 3, 3 — 4, 4 — 5, 5 — 24.

обмена между раствором и молекулами ПАВ в межслоевом пространстве монтмориллонита.

Эти данные, однако, расходятся с представленными в работе [10], в которой было описано, что в растворе после адсорбции появляются галогенид-анионы в количестве эквивалентном адсорбированному анионному красителю Orange II. Однако, более вероятно, что за время наступления адсорбционного равновесия (5 ч), в случае адсорбции Orange II, происходит вымывание в раствор второго слоя ПАВ, чем и обусловлено появление в растворе галогенид-анионов. Время наступления адсорбционного равновесия в случае адсорбции оксоанионов Cr (VI) не превышает 40 мин, что недостаточно для разрушения минерально-органической структуры адсорбента. О вымывании в раствор молекул ПАВ, начиная со второго цикла адсорбции, сообщалось и ранее [9].

О нестабильности структуры модифицированного ПАВ монтмориллонита свидетельствуют УФ-спектры водной фазы после её отделения от адсорбента (рис. 5). После 2 часов контакта адсорбента с водой из него начинает вымываться ПАВ, чьи молекулы поглощают электромагнитное излучение в ближней УФ области. Следовательно, наличие в растворе галогенид-анионов может быть связано не с анионообменной реакцией, а с постепенным разрушением минерально-органической структуры адсорбента.

Можно предположить, что адсорбция анионов на модифицированном катионным ПАВ монтмо-

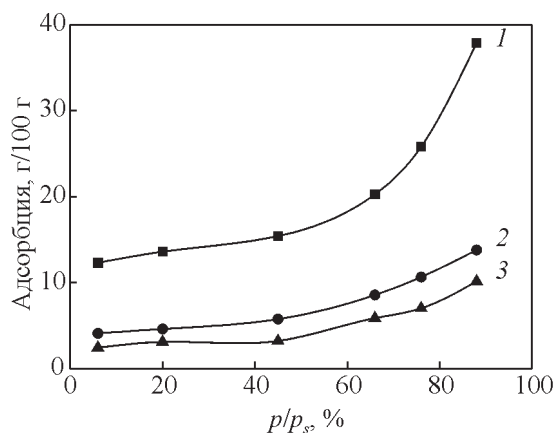


Рис. 6. Изотермы адсорбции паров воды 20 °С: 1 — монтмориллонит, 2 — образец А, 3 — образец Б.

Fig. 6. Water vapor adsorption isotherms: 1 — montmorillonite, 2 — sample A, 3 — sample B.

риллоните происходит последовательно по двум механизмам. В начальном периоде, при стабильной структуре адсорбента, адсорбция происходит на наружной поверхности минерала и обусловлена электростатическим взаимодействием анионов с алюмоиольными и силаноиольными группами в структуре самого монтмориллонита. Действие модификатора на этом этапе, кроме блокирования внутренней поверхности сводится к уменьшению расслаивания минерала вследствие его гидрофобизации, что подтверждается сравнением изотерм адсорбции паров воды, представленных на рис. 6. Скорость адсорбции на этом этапе высока, а величина адсорбции зависит от pH.

Во втором периоде, при нестабильной структуре адсорбента, который наступает в процессе постепенного вымывания ПАВ, в действие вступает описанный в [10] механизм анионообмена, который происходит вероятно не столько в межслоевом пространстве адсорбента, сколько на наружной поверхности деламинированных слоёв монтмориллонита, покрытых молекулами ПАВ.

Выводы

Появление у монтмориллонита, модифицированного солями четвертичных аммониевых оснований, способности адсорбировать анионы обусловлено: а) уменьшением доступа к внутренней отрицательно заряженной поверхности минерала, которая блокируется молекулами ПАВ, занимающими межслоевое пространство; б) уменьшением

расслаивания структуры, связанным с изменением характера модифицированного минерала с гидрофильного на гидрофобный.

Высокая скорость адсорбции анионов, pH-зависимость величины адсорбции, ее связь с величиной и знаком электрокинетического потенциала свидетельствуют, что процесс происходит на наружной боковой поверхности алюмосиликатных слоёв, терминальные алюмоиольные и силаноиольные группы которых выступают в качестве адсорбционных центров.

Для модифицирования монтмориллонита рекомендуется использовать раствор ПАВ с концентрацией выше критической концентрации мицеллообразования.

Литература

1. Scott M. Auerbach (ed). Handbook of layered materials. New York, Marcel Dekker Inc., 2004, 659 p.
2. Swapna Mukherjee (ed). The science of clays applications in industry, engineering and environment. Kolkata, Springer, 2013, 351 p.
3. Fil B.A., Özmetin C., Korkmaz M. Characterization and electrokinetic properties of montmorillonite. Bulgarian Chemical Communications, 2014, v. 46, no. 2, p. 258 – 263.
4. Avena M.J., Cabrol R., De Pauli C.P. Study of some physicochemical properties of pillared montmorillonites: acid-base potentiometric titrations and electrophoretic measurements. Clays and Clay Minerals, 1990, v. 38, no. 4, p. 356 – 362.
5. Su-Hsia Lin, Ruey-Shin Juang. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. Journal of Hazardous Materials, 2002, v. 92, p. 315 – 326.
6. Akl M.A., Youssef A.M., Al-Awadhi M.M. Adsorption of acid dyes onto bentonite and surfactant-modified bentonite, J Anal. Bioanal. Tech., 2013, v. 4, no. 4, doi: 10.4172/2155-9872.1000174.
7. Muir B., Andrunik D., Hyla J., Bajda T. The removal of molybdates and tungstates from aqueous solution by organo-smectites. Appl. Clay Sci., 2017, no. 136, p. 8 – 17.
8. Atia A.A. Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite. Applied Clay Science, 2008, no. 41, p. 73 – 84.
9. Krishna B.S., Murty D.S.R., Jai Prakash B.S. Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. Applied Clay Science, 2001, no. 20, p. 65 – 71.
10. Jianfeng M., Bingying Cuia, Dai J., Dinglong Li. Mechanism of adsorption of anionic dye from aqueous solutions onto organobentonite. Journal of Hazardous Materials, 2011, no. 186, p. 1758 – 1765.
11. Sarkara B., Yunfei Xia, Megharaja M., Gummuluru S.R., et al. Remediation of hexavalent chromium through adsorption by bentonite based Arquad® 2HT-75

- organoclays, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, no. 183, p. 87 – 97.
12. Boddu V.M., Abburi K., Talbott J.L., Smit E.D. Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, no. 37, p. 4449 – 4456.
 13. Ammann L., Bergaya F., Lagaly G. Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited, *Clay Minerals*, 2005, no. 40, p. 441 – 453.
 14. Arnold E.G., Lenores S.C., Andrew D.E. Standard methods for the examination of water and wastewater, Washington, DC, American Public Health Association, 1992, 541 p.
 15. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. М.: Химия, 1985, 232 с.
 16. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во Моск. Университета, 1977, 90 с.
 17. Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species, New York, Springer, Volume 1, 2014, 1733 p.
 6. Akl M.A., Youssef A.M., Al-Awadhi M.M. Adsorption of acid dyes onto bentonite and surfactant-modified bentonite. *J. Anal. Bioanal. Tech.*, 2013, vol. 4, no. 4, doi: 10.4172/2155-9872.1000174.
 7. Muir, B., Andrunik, D., Hyla, J., Bajda, T., The removal of molybdates and tungstates from aqueous solution by organo-smectites. *Appl. Clay Sci.*, 2017, no. 136, pp. 8 – 17.
 8. Atia Asem A. Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite. *Applied Clay Science*, 2008, no. 41, pp. 73 – 84.
 9. Krishna B.S., Murty D.S.R., Jai Prakash B.S. Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. *Applied Clay Science*, 2001, no. 20, pp. 65 – 71.
 10. Jianfeng M., Bingying Cuia, Dai J., Dinglong Li. Mechanism of adsorption of anionic dye from aqueous solutions onto organobentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, no. 186, pp. 1758 – 1765.
 11. Sarkara B., Yunfei Xia, Megharaja M., Gummuluru S.R., et al. Remediation of hexavalent chromium through adsorption by bentonite based Arquad® 2HT-75 organoclays. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, no. 183, pp. 87 – 97.
 12. Boddu V.M., Abburi K., Talbott J.L., Smit E.D. Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, no. 37, pp. 4449 – 4456.
 13. Ammann L., Bergaya F., Lagaly G. Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited. *Clay Minerals*, 2005, no. 40, pp. 441 – 453.
 14. Arnold E.G., Lenores S.C., Andrew D.E. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, DC, American Public Health Association, 1992, 541 p.
 15. Mironov V.A., Yankovsky S.A. *Spectroscopia v organicheskoj khimii* [Spectroscopy in organic chemistry], Moscow, Chemistry, 1985, 232 p.
 16. Plusnina I.I. *Infrakrasnye spektry mineralov* [Infrared spectra of minerals]. Moscow, Moscow University press, 1977, 90 p.
 17. Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species, New York, Springer, 2014, vol. 1, 1733 p.

References

*Статья поступила в редакцию — 28.06.2019 г.
после доработки — 11.07.2019 г.
принята к публикации — 12.07.2019 г.*

Конькова Татьяна Владимировна — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (г. Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев д. 20, к. 1), доктор технических наук, профессор, специалист в области гетерогенного катализа и жидкофазной адсорбции. E-mail: kontat@list.ru.

Рысев Антон Петрович — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (г. Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев д.20, к.1), аспирант, специализируется в области жидкофазной адсорбции. E-mail: zuril@inbox.ru.

Мищенко Екатерина Валерьевна — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, кафедра наноматериалов и нанотехнологии (г. Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев д.20, к.1), магистр, специализируется в области синтеза наноструктурных материалов. E-mail: mishchenkoek@list.ru.

Mechanism of montmorillonite sorption properties inversion by cation surfactant

T. V. Kon'kova, A.P. Rysev, E.V. Mishchenko

Organo-mineral derivatives of montmorillonite, which are modified by quaternary alkyl-ammonium salts, are the prospective adsorbents for water treatment. They can adsorb heavy metal anions, as well as anion dyes and pesticides. In present investigation the understanding of the mechanism of the anion adsorption has been expanded. The montmorillonite treated by the didecyldimethylammonium chloride cation surfactant has been investigated. The high rate of chromate oxoanion adsorption, the relationship between the ability to adsorb anions and the elektrokinetic potential sign and the pH-dependence of adsorption suggests anions are adsorbed onto silanol and aluminol groups of the aluminosilicate layer edge surface. The re-distribution of access to various types of mineral surface is the mechanism of inversion of the adsorption ability. The inner negative charged surface is screened by the double layer of the surfactant molecules, which are blocked interlayer space. The surfactant cations are not hydrated. As a result, the montmorillonite is not delaminated in aqua medium.

Keywords: montmorillonite, anion-exchange adsorbent, cation surfactant.

Kon'kova Tatiana — D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Moscow, 125840, ul. Geroev Panfilovtsev 20/1), Dr Sci (Eng), professor, Department of inorganic substances technology and electrochemical process, specialist in the field of heterogeneous catalysis and adsorption. E-mail: kontat@list.ru.

Rysev Anton — D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Moscow, 125840, ul. Geroev Panfilovtsev 20/1), postgraduate student, Department of inorganic substances technology and electrochemical process. E-mail: zuril@inbox.ru.

Mishchenko Ekaterina — D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Moscow, 125840, ul. Geroev Panfilovtsev 20/1), master, Department of nanomaterials and nanotechnology. E-mail: mishchenkoek@list.ru.