

УДК 53.082.36:531.755

DOI 10.36910/775.24153966.2022.73.10

А.Я. Ганзюк, М.С. Красевська

Хмельницький національний університет

**ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ КАТІОН ЗАМЩЕНИХ ФОРМ САПОНІТОВИХ ГЛИН**

Досліджено вплив процесу модифікації сапонітової глини солями одновалентних катіонів, її гранулювання та сорбційні властивості отриманих гранульованих алюмосилікатів. Встановлено, що режим модифікації та параметри гранулювання зберігають сорбційні характеристики природних смектинових мінералів по відношенню до вуглеводневих сумішей. Показано, що вирішення задачі вибору методу і умов модифікації та гранулювання дозволить отримати механічно міцні і хімічно стійкі матеріали, які доцільно використати у якості фільтруючої загрузки для очищення нафтопродуктів та для їх депарафінізації. Оцінено сапонітові зразки глини за допомогою СЕМ мікроскопії, проведено рентгенофазовий та рентгенофлуорисцентний аналізи, ІЧ-спектроскопію.

*Ключові слова:* глинистий мінерал сапоніт, модифікація, гранулят, вуглеводнева суміш, октанове число.

Ганзюк А.Я., Краевская М.С.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КАТИОН ЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМ САПОНИТОВЫХ ГЛИН**

Исследовано влияние процесса модификации сапонитовой глины солями одновалентных катионов, их гранулирование и сорбционные свойства полученных гранулированных алюмосиликатов. Установлено, что режим модификации и параметры гранулирования сохраняют сорбционные характеристики природных смектиновых минералов по отношению к углеводородным смесям. Показано, что решение задачи выбора метода, условий модификации и гранулирования позволит получить механически прочные и химически стойкие материалы, которые целесообразно использовать в качестве фильтрующей загрузки для очистки нефтепродуктов и их депарафинизации. Оценены сапонитовые образцы глины с помощью СЭМ микроскопии, проведен рентгенофазовый и рентгенофлуорисцентный анализы, ИК-спектроскопия.

*Ключевые слова:* глинистый минерал сапонит, модификация, гранулят, углеводородная смесь, октановое число.

A. Hanzjuk, M. Kraevskaya

**THE INVESTIGATION OF SORPTION CAPACITY OF SUBSTITUTED FORMS OF SAPONITE CLAYS**

The influence of the process of modification of saponite clays with salts of monovalent cations, its granulation and sorption properties of the obtained granular aluminosilicates are investigated. It is established that the modification mode and granulation parameters retain the sorption characteristics of natural smectite minerals in relation to hydrocarbon mixtures. It is shown that solving the problem of choosing the method and conditions of modification and granulation will allow to obtain mechanically robust and chemically stable materials, which should be used as a filter load for purification of petroleum products and for their dewaxing. Saponite clay samples were evaluated by SEM microscopy, X-ray phase and X-ray fluorescence analyzes. Moreover, IR spectroscopy was performed.

*Keywords:* saponite clay mineral, modification, granulate, hydrocarbon mixture, octane number.

**Постановка проблеми.** Сучасна екологічна ситуація характеризується значною кількістю викидів та скидів у навколишнє середовище, що утворюються в різних галузях промисловості та сільського господарства, а також посилюється розширенням номенклатури поллютантів та збільшенням їх концентрацій. Все це формує складний комплекс екологічних проблем, наслідком яких є забруднення атмосферного повітря, погіршення стану природних водоем і деградація екосистем в цілому. Важливим фактором зменшення негативного впливу промисловості на довкілля є використання водо- та газоочисних технологій, здатних забезпечувати надійне вилучення небезпечних забруднюючих речовин за допомогою ефективних матеріалів. Серед них важливу роль відіграють адсорбенти, що використовуються на різних стадіях очищення промислових стічних вод та газових викидів. Процес сорбції є одним з ефективних методів видалення широкого спектру забруднюючих речовин (важкі метали, барвники, органічні сполуки тощо), проте поширення його використання часто обмежується економічними чинниками. Найбільш відомим та дослідженим сорбентом багатьох поллютантів є активоване вугілля, ефективність якого залежить від типу вуглецевого матеріалу, характеру забруднюючої речовини тощо. Водночас, активоване вугілля є досить дорогим матеріалом у сорбційних циклах; так, його вартість в залежності від сировини, технології, країни виробника коливається в межах від 1,5 до 20\$ США за кг. В той же час інші матеріали із сорбційними властивостями, такі як летка зола, торф, фулерові землі, оксиди мангану, бентоніти та інші мають вартість на рівні від 0,03 до 0,12\$ США за кг [1]. Отже, подальший розвиток технологій повинен бути спрямований на пошуки відносно ефективного, легкодоступного та недорогого матеріалу-сорбенту. Серед дешевих сорбентів глинисті мінерали займають одну з провідних позицій. Найбільше з багатьох природних алюмосилікатів застосовуються бентонітові (монтморилонітові) глини. На території України виявлено близько 100 родовищ бентонітових глин усіх генетичних типів. Хмельницька область – це єдиний регіон України, де розвідані поклади саме сапонітових глин з унікальними властивостями. Поклади Хмельницької групи сапонітів складають 100 млн т, найбільш розвідані Ташківське і Варварівське родовища, які мають запаси близько 60 млн т [2–3]. Попередні дослідження показали, що сапоніти володіють поліфункціональними адсорбційними

властивостями і можуть бути використані для очищення від іонних і молекулярних забруднень. Проте через фрагментарність наукових досліджень вони не знайшли широкого застосування у практиці очистки. Найбільша кількість забруднень антропогенного походження попадає в атмосферу в результаті спалювання різних видів палива, основу якого складають органічні речовини – нафта і нафтопродукти, кам'яне і буре вугілля, пальні сланці, газ, дрова, торф. Великі промислові центри створюють надфонову концентрацію зважених часток, окислів сірки й азоту, окису вуглецю на десятки та сотні кілометрів навколо себе. У великих містах і поблизу автомагістралей основне джерело забруднення приземних шарів повітря – автотранспорт. На нього приходить 90% угарного газу, що взагалі викидається в атмосферу.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Вихлопні гази дають одну третю вуглекислого газу, що викидається в повітря, сприяють утворенню парникового ефекту, який викликає глобальне потепління. Летючі органічні речовини, такі як поліароматичні вуглеводні та бензол, викликають утворення смогів. Викиди вуглеводнів є наслідком не повного згорання палива. Це можуть бути гази чи тверді частинки. Бензен (що потрапляє у атмосферу з вихлопами та випарами з бензобаків та бензоколонок під час заправки автомобілів) може викликати рак легень та респіраторні захворювання [4–7]. Серед методів, які успішно використовуються для очищення вуглеводневих сумішей, найбільш перспективним є сорбційна очистка на основі природних сорбентів. Це пов'язано, по-перше, з дешевизною і доступністю природних мінералів, що дозволяє їх одноразово використовувати, по-друге, природні алюмосилікати, на відміну від смол, характеризуються підвищеною вибірковістю, як до катіонів металів, так і до органічних барвників, парафінів, ароматичних сполук. Але, незважаючи на вище наведені переваги, природні алюмосилікати мають невисоку сорбційну ємність і недостатню механічну міцність, а тому їх фільтраційні характеристики низькі, і використання у динамічному режимі при високих навантаженнях є складним.

**Постановка завдання.** Таким чином, дослідження властивостей та наукове обґрунтування технології одержання універсальних сорбентів на основі природного мінералу сапоніту шляхом його модифікації є актуальною проблемою у природоохоронній галузі та раціональному природокористуванні. Кінцевим етапом досліджень є встановлення придатності сорбентів для конкретного технологічного процесу.

**Мета роботи:** модифікувати смектитову глину солями  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , оцінити поверхню глинистого мінералу за допомогою СЕМ, ІЧ-спектроскопії, рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу.

**Предмет дослідження:** технології активації та модифікації смектитової глини, фізико-хімічні та адсорбційні властивості катіон заміщених сапонітових глин.

**Об'єкт дослідження:** природний та катіон заміщений сапоніт.

**Матеріали та методи:** загально-наукові (аналіз, синтез), лабораторно-інструментальні (ІЧ-спектроскопія, рентгеноструктурний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, елементний аналіз), статистичні. Результати одержаних експериментальних даних оцінювали з використанням прикладних програм MS Office–2016 Excel, Magallanes.

**Викладення основного матеріалу.**

У побуті під терміном «глина» розуміють землистий матеріал з розміром часток не більше 1 мкм і високим вмістом глинистих мінералів, який здатний давати пастоподібні маси різної консистенції. Залежно від переважаючого мінералу, конкретну глинисту породу відносять до того чи іншого типу. Так, монтморилоніт є основним мінералом бентонітових глин та відбілюючих земель (гумбрин, асканіт тощо). Окрему групу природних глин складають кремнеземисті породи – діатоміти, трепел, опоки. Природні глинисті адсорбенти є полімінеральними високодисперсними системами зі складним хімічним складом, що коливається в широких межах. Склад відбілюючих глин:  $\text{SiO}_2$  – від 40 % до 72 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – від 5 % до 33 %;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – від 1,2 % до 15 %;  $\text{CaO}$  – до 7 %;  $\text{MgO}$  – до 8 %; оксидів лужних та інших металів – від 4 % до 15 %, а також вода. Склад діатомітових земель, трепелів, опок:  $\text{SiO}_2$  – від 75 % до 90 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – від 1,5 % до 9 %; решта – оксиди Fe, Ca, Mg, K та інших металів, а також вода [4–5].

Увагу спеціалістів все більше привертають природні сорбенти, які потенційно спроможні брати участь в очищенні забруднених водоймищ від колоїдно-, молекулярно- й іонно-розчинених речовин. Завдяки пористій структурі та високорозвиненій поверхні такі мінеральні сорбенти здатні селективно вилучати з водних розчинів різні речовини, що робить можливим їх використання для потреб різних галузей промисловості [6]. Економічна доцільність їх застосування у різних технологічних процесах зумовлюється також існуванням ефективних методів регулювання їхньої геометричної структури та хімічної природи поверхні, наявністю в Україні великих промислових родовищ і невисокою вартістю глинистих мінералів. Заміна катіонів, що входять до складу монтморилоніту, на катіони великих розмірів призводить до «розкриття» міжшарового простору, який стає доступним для молекул вуглеводнів. Так, введення катіонів  $\text{K}^+$ ,

$\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$  в решітку пижевського монтморилоніту збільшує адсорбційну ємність цього мінералу по н-гексану в 1,5 рази, а –  $\text{Cs}^+$  – в 4,5 рази. Сорбенти на основі сапонітової глини є дешевими і водночас ефективними відносно органічних забруднювачів, барвників, іонів важких металів. Проте сапонітова глина як сорбент широко не використовується через складність її видалення з води після процесу сорбції [8–9]. Для усунення цієї проблеми частинки глини можуть бути модифіковані магнетитом, що надасть змогу легко видалити їх із води магнітною сепарацією. У роботі [10] розроблено магнітокеровані сорбенти на основі сапоніту і магнетиту за різними схемами, представлено їх характеристику та вибір конструкції магнітного модуля.

Встановлено, що модифікація сапоніту магнетитом (2% від маси) за допомогою методу просочування надає змогу одержати мезопористі сорбенти з високими сорбційними та магнітними властивостями. Отримана адсорбційна ємність магнітокерованих сорбентів для всіх типів барвників (аніонних, катіонних і неіоногенних) становила в 1,5 - 2,5 разів більше, ніж для нативного сапоніту. Тобто, модифікація сапоніту магнетитом не тільки збільшує його магнітні властивості, але й покращує сорбційно-структурні характеристики. Магнітокерований сорбент, отриманий способом просочування, є більш ефективним при видаленні барвників із низько концентрованих розчинів. Найбільш ефективно магнітокерований сорбент видаляється в пірамідальному магнітному модулі. Як відомо, природні мінеральні сорбенти є ефективними обмінниками катіонів. Для підвищення їх сорбційної ємності по відношенню, наприклад, до органічних сполук, які дисоціюють по аніонному типу, необхідно змінити знак заряду їх поверхні. Досягти цього можна, якщо сформувати гідрооксокомплекси алюмінію або заліза на поверхні природних мінеральних сорбентів (ПМС). Для цього треба мати методику проведення роботи по зміні знаку заряду на поверхні ПМС та дослідити адсорбційні властивості сорбенту по відношенню до типових аніон-, катіоноактивних і неіоногенних органічних сполук. Обмін катіонів відбувається в еквівалентних кількостях і є оберненим. Поглинання катіонів із розчину тим сильніше, чим вища валентність катіону і проходить активніше з ростом їх концентрації в розчині [7–9].

Процес обміну іонів посилюється із ростом рН розчину. Обмін іонів виражається рівнянням ізотерми Г. Вігнера, В. Ротмунда, М. Ієні, Е.Н. Гапону, Б.Н. Нікольського. Величина і швидкість обміну іонів залежать від природи обмінних катіонів, структури глин, їх дисперсності, концентрації солей, часу взаємодії, температури, а також від природи аніона, з яким зв'язаний катіон. Тепловий ефект обмінної реакції може бути як позитивний, так і негативний. Із збільшенням атомної маси катіонів теплота поглинання збільшується. Таким чином, нашою задачею було проведення дослідження впливу розчинів солей деяких одновалентних катіонів на стан поверхні сапоніту, можливості підвищення його сорбційних властивостей щодо вуглеводневих сумішей. У роботі використано сапоніт у вигляді куска мінералу, добутого з Ташківського родовища Славутського району, Хмельницької області, при чому пробу взято усереднену з різних місць та глибини покладів. Очищений мінерал просіювали через сита різних діаметрів і для роботи в подальшому обрали сапоніт розміром 1 мм. Всі катіонні форми сапонітів готували шляхом обробки 0,5 нормальними розчинами:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ , при перемішуванні на протязі години, при  $20^\circ\text{C}$ . Зразки модифікованої глини відмивали та висушували при температурі  $100^\circ\text{C}$ . Вологу глинисту масу (вміст вологи становив 20%) гранулювали на побутовому грануляторі ТКМ – 100. Гранули спікали при температурі  $400^\circ\text{C}$  протягом 2 годин. Витримали при кімнатній температурі і подрібнили для отримання мікро гранул меншого розміру, які використовували як фільтруючу загрузку у концентраційні патрони.

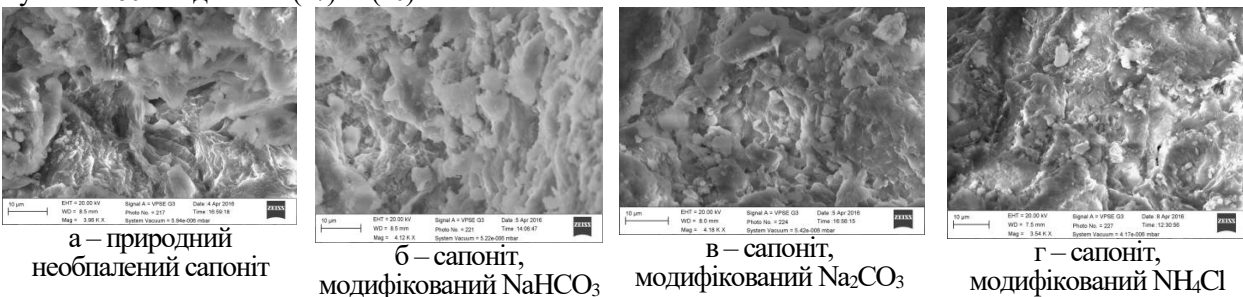
Мелений сапонітовий концентрат використали у якості вихідної сировини. Співвідношення між сапонітом і рідкою складовою (розчини солей –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) підбирали експериментально, для того, щоб забезпечити достатню пластичність і формуючу здатність суміші. Тобто масовий вміст рідкої складової (W) підтримували на рівні 35%. Після додавання модифікатора масу перемішували на протязі часу достатнього для повної гомогенізації (10 – 15 хв). Ступінь однорідності підготовленої суміші суттєво впливає на властивості кінцевого продукту. На стадії формоутворення отримали напівфабрикат, продавлюючи підготовлену масу через філь'єри методом екструзії. Цей метод найбільш простий, економічний, забезпечує отримання достатньо пористих і міцних гранул. Наступним етапом є сушіння напівфабрикату і обпалювання. Сушіння необхідне для фіксації форми гранул, а обпалювання перетворює напівфабрикат у готовий продукт, у результаті якого має місце зміцнення і ущільнення сорбційного матеріалу. Сушіння проводили при  $100^\circ\text{C}$  на протязі 2 годин, а обпалювання при  $400^\circ\text{C}$ , так як при  $T > 400^\circ\text{C}$  у результаті видавлення конституційної вологи відбувається стискання міжшарового простору, що призводить до зменшення сорбційної ємності сапоніту. Обпалені гранули подрібнили, додатково просіяли і використали для подальших досліджень, а саме для визначення зміни поверхні після модифікації за допомогою методу СЕМ.

Метод електронної мікроскопії дозволяє вивчити топографію і морфології поверхні, особливості мікрогеометрії, розмір частинок і пор, що входять до складу зразка, мінеральний склад і кристалічну структуру об'єкта.

Він встановлює співвідношення різних структурних елементів, що дозволяє стверджувати про стійкість мінералу до розчинення, гідратації та сорбційної здатності поверхні. На електронно-мікроскопічних знімках (рис. 1) зображено морфологію природного сапоніту та зразків глини, модифікованої солями одновалентних катіонів, а саме  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  та  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Вона представлена структурою у вигляді пластинчастих шарів. М'яка активація, у результаті якої відбувся іонний обмін в розчинах солей, не змінює основний структурний мотив досліджуваного матеріалу, його упаковку та розміри первинних частинок. При цьому відбувається тільки модифікація поверхні частинок глини. На рисунках, наведених нижче, зберігається морфологія поверхні сапонітової глини у вигляді пластин (для природної глини), щільно упакованих. Після модифікації солями одновалентних катіонів, масивні пластини подрібнюються на уламки різної довжини та різних поперечних розмірів.

Таким чином, високо дозволяюча здатність електронної мікроскопії визначає ступінь досконалості кристалографічних граней мікро кристалів, набір простих і складних форм і взаємну орієнтацію кристалів та пор. Дифракційні криві, що були зняті методом порошкової рентгенівської дифракції в області малих кутів, представлені на рисунках 2 – 5.

На дифрактограмі (рис.2) зразку природного необпаленого сапоніту присутні три виражених максимуми значення кута  $2\theta$  від  $20^\circ$  до  $40^\circ$  з індексами (25), (27) і (30) та два середніх піка при значеннях кута  $2\theta = 60^\circ$  з індексами (17) та (20).



а – природний необпалений сапоніт

б – сапоніт, модифікований  $\text{NaHCO}_3$

в – сапоніт, модифікований  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

г – сапоніт, модифікований  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Рис.1. – Мікрофотографії зразків сапонітів

На дифрактограмі (рис. 4) зразка сапоніту, модифікованого  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – три максимуми значення кута  $2\theta$  від  $20^\circ$  до  $40^\circ$  з індексами (30), (38) і (33) та середній при значенні кута  $60^\circ$  з індексом (20). На рисунку 5 зразка сапоніту, модифікованого  $\text{NH}_4\text{Cl}$  наявні чотири виражених піка значення кута  $2\theta$  від  $20^\circ$  до  $60^\circ$  з індексами (18), (19), (20) і (17). Загалом, після модифікації солями одновалентних катіонів структура глини стала частково аморфною.

На рисунку 3 зразка сапоніту, модифікованого  $\text{NaHCO}_3$  наявні три виражених максимуми значення кута  $2\theta$  від  $20^\circ$  до  $40^\circ$  з індексами (30) і (33) та два середніх при значеннях кута  $55^\circ$  і  $60^\circ$  з індексами (15) і (20).

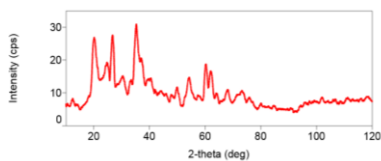


Рис. 2. – Дифрактограма зразка природнього необпаленого сапоніту

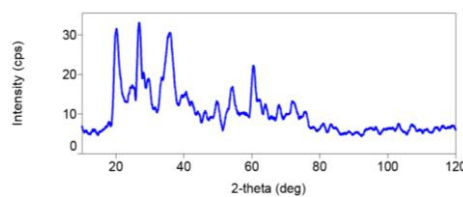


Рис. 3. – Дифрактограма зразка сапоніту, модифікованого  $\text{NaHCO}_3$

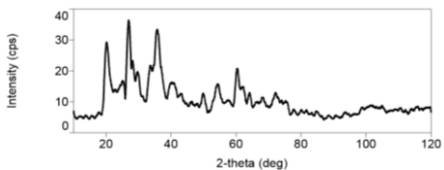


Рис. 4. – Дифрактограма зразка сапоніту, модифікованого  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

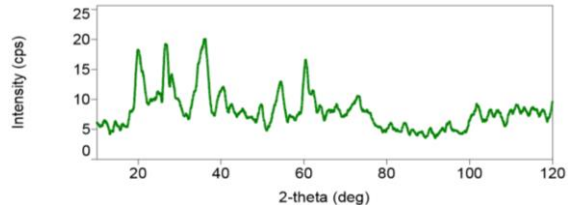


Рис. 5. – Дифрактограма зразка сапоніту, модифікованого  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Рентгенофлуоресцентний аналіз – метод аналізу спектрів флюоресценції елементів, при адсорбції високоенергетичного випромінювання. Один із сучасних спектроскопічних методів дослідження речовини з метою отримання його елементного складу, тобто його елементного аналізу. Завдяки цьому методу аналізу досліджено чотири зразка смектитової глини: природний та модифіковані солями  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Результати наведені у таблицях 3.1 – 3.4. Таким чином, результати рентгенофлуорисцентного аналізу показали, що у всіх зразках сапонітових глин найбільший вміст  $\text{SiO}_2$ , і становить в середньому 49%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 14%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 25%.

ІЧ спектри мінералу сапоніту є його індивідуальною характеристикою. Він представляє собою набір смуг поглинання і залежить від маси і взаємного розміщення іонів в кристалі, а також від характеру між- і внутрішньо іонних взаємодій.

Табл. 1.

**Елементний склад, вміст оксидів у зразках природної та катіон заміщених смектитових глин ( мас. %)**

Зразок	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Mn	Fe	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	MgO
Сапоніт природний	45,403	4,778	8,345	23,677	2,441	1,092	0,163	14,100	13,862	2,235	23,737	0,287	49,518	1,949	8,875
модифікований $\text{NaHCO}_3$	45,133	4,924	7,368	23,661	1,740	1,168	0,173	15,833	13,922	2,435	22,637	0,274	50,619	1,949	8,165
модифікований $\text{Na}_2\text{CO}_3$	44,691	5,281	6,988	22,868	1,436	1,137	0,187	17,355	13,203	2,010	24,813	0,296	48,921	1,896	8,758
модифікований $\text{NH}_4\text{Cl}$	44,720	5,085	7,640	22,478	1,297	1,134	0,202	18,578	14,435	26,562	8,433	0,320	48,087	2,163	8,689

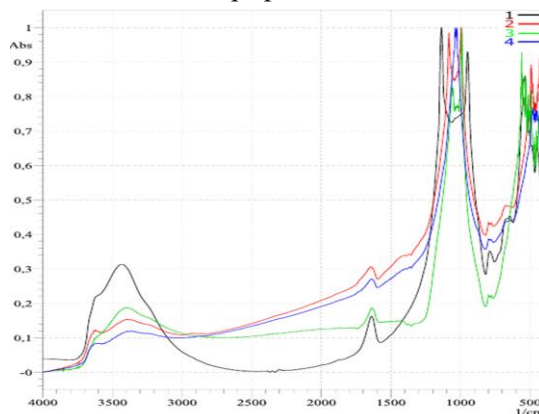
Чим міцніший зв'язок, а також, чим менші маси атомів, тим вища частота поглинання даного зв'язку, тобто, тим більше енергії потрібно затрати на його коливання. Активними в ІЧ спектрах є тільки ті коливання, в процесі яких змінюється дипольний момент молекули або складного іона. Для ідентифікації ІЧ спектрів потрібно знайти відповідність між положенням смуг поглинання і наявністю окремих структурних елементів. Результати ІЧ-спектроскопії наведені на рисунку 6. Наявність адсорбованої води визначено по смузі  $1639\text{ см}^{-1}$ ; таким чином, відбувається послаблення смуги деформаційних коливань молекул сорбованої води, що вказує на видалення відповідної кількості гідрофільних домішок. Наявність оксигено-кремнієвих ланцюгів - Si-O-Si- у структурі природного та модифікованого сапонітів доведена коливаннями з частотою від  $674\text{ см}^{-1}$  до  $780\text{ см}^{-1}$ , -O-Si-O- з частотою  $530 - 537\text{ см}^{-1}$ , а -Si-O- з частотою  $945 - 990\text{ см}^{-1}$  [11-15]. Ймовірно, при модифікації смектитових глин одновалентними катіон заміщеними солями відбуваються зміни у їх складі та структурі на фоні незначного збільшення гідрофобності поверхні матеріалу та зростання його пористості.

Таким чином, у роботі проведено критичний огляд літератури та патентний пошук згідно досліджуваної тематики, сформульовано актуальність та основні завдання, які потрібно виконати. Зміну поверхні смектитової глини, модифікованої одновалентними катіон заміщеними солями оцінено за допомогою СЕМ мікроскопії. Констатовано морфологію поверхні сапонітової глини у вигляді пластин, які щільно упаковані (для природної глини).

Після модифікації солями одновалентних катіонів, масивні пластини подрібнюються на уламки різної довжини та різних поперечних розмірів. Результати рентгенофазового аналізу довели, що після модифікації солями одновалентних катіонів сапонітова глина набуває аморфної структури, що доведено наявністю чотирьох виражених піка значення кута  $2\theta$  від  $20^\circ$  до  $60^\circ$  з індексами (18), (19), (20) і (17).

Результати рентгенофлуорисцентного аналізу показали, що у всіх зразках досліджуваних глин найбільший вміст  $\text{SiO}_2$  становить в середньому 49%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 14%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 25%.

При модифікації сапонітів одновалентними катіон заміщеними солями відбуваються зміни у складі та структурі смектиту на фоні незначного збільшення гідрофобності поверхні матеріалу та зростання його пористості: за допомогою ІЧ-спектроскопії ідентифікована наявність адсорбованої води, яку визначили по смузі  $1639\text{ см}^{-1}$ ; таким чином, відбувається послаблення смуги деформаційних коливань молекул сорбованої води, що вказує на видалення відповідної кількості гідрофільних домішок.



1 – природний сапоніт; 2 – сапоніт, модифікований  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 3 – сапоніт, модифікований  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 4 – сапоніт, модифікований  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

Рис.6. – ІЧ спектри природних та модифікованих форм сапонітових глин

**Список використаних джерел:**

1. Structural, Mineral and elemental composition features of iron-rich saponite clay from Tashkiv deposit (Ukraine) / H. Sokol, M. Sprynskyu, A. Ganzjuk та ін. // *Colloids and Interfaces*. – 2019. – №3. – P. 10.
2. Сокол Г. М. Отримання гідрофобних органомінеральних сорбційних матеріалів на основі сапоніту / Г. М. Сокол, А. Я. Ганзюк // *Наукові нотатки*. – 2017. – Вип. 58. – С. 288-294.
3. Сокол Г. М. Структурна модифікація сапонітових глин кислотною обробкою / Г. М. Сокол // *Наукові нотатки*. – 2017. – Вип. 56. – С. 149-153.
4. Ганзюк А. Модифікація сапонітових глин поверхнево-активними речовинами / А. Ганзюк, С. Карван, Г. Дейчук, Х. Ганзюк // *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. – 2015. – Вип. 56(1). – С. 1 Deichuk (Sokol) G. Organic-mineral sorption materials on the basis of saponite clay / G. Deichuk (Sokol), A. Ganzjuk, Ch. Ganzjuk // *Abstracts: Workshop with Nobel Prize Winner Professor Erwin Neher. Progress in biomedicine and neuromedicine*. Poland, Cracow, 21–23 June. – 2015. – P. 115-116.86-191.
5. Kratochvil D. Advances in the biosorption of heavy metals / D. Kratochvil, B. Volesky // *Trends. Biotechnol.* – 1998. – Vol. 16, No. 7. – P. 291.
6. Wilson M. *Rock-Forming Minerals, Sheet Silicates: Clay Minerals* / M. Wilson. – Bath : Geological Society, 2013. – 736 p.
7. Композиционные наноматериалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов / В. П. Финевич, Н. А. Аллерт, Т. Р. Карпова, В. П. Дуплякин // *Рос. хим. журн. им. Д. И. Менделеева*. – 2007. – Вып. 4 – С. 70-74.
8. Українські дисперсні мінерали в процесах очищення стічних вод / В. В. Співак, М. М. Бабчук, І. М. Астрелін, О. Ф. Алексєєв // *Збірник матеріалів II-го Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю [Електронний ресурс]*. – Режим доступу : <http://eco.com.ua/content/ukrainski-dispersni-minerali-v-protsesakh-ochishchennya-stichnikh-vod> (дата звернення 11.04.2019).
9. Gebretsadik F. B. Use of polymer as template in microwave synthesis of saponite. Study of several factors of influence / F. B. Gebretsadik, P. Salagre, Y. Cesteros // *Applied Clay Science*. – 2014. Vol. 87. – P. 170–178.
10. Khumchoo N. Formation of zinc oxide particles in cetyltrimethylammonium-smectites / N. Khumchoo et al // *Applied Clay Science*. – 2015. Vol. 105–106. – P. 236–242.
11. Trujillano R. Saponites containing divalent transition metal cations in octahedral positions — Exploration of synthesis possibilities using microwave radiation and NMR characterization / R. Trujillano, E. Rico, M. A. Vicente, V. Rives, I. Sobrados, J. Sanz // *Applied Clay Science*. – 2015. Vol. 115. – P. 24–29.
12. Дослідження процесів очищення нафтопродуктів за допомогою активованих смектитових глин / А. Я. Ганзюк, Д. М. Вишнеvsька, Н. Л. Похило [та ін.] // *Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки*. – 2019. – №1. – С. 82-90.
13. Стремєцький О. І. Дослідження корозії низьковуглецевих сталей у водних розчинах в присутності сапоніту / О. І. Стремєцький, Г. М. Сокол // *Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки*. – 2016. – № 5. – С. 38-42.
14. Ганзюк А. Модифікація сапонітових глин поверхнево-активними речовинами / А. Ганзюк, С. Карван, Г. Дейчук, Х. Ганзюк // *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. – 2015. – Вип. 56(1). – С. 186-191.
15. Дослідження процесів очищення нафтопродуктів за допомогою активованих смектитових глин / А. Я. Ганзюк, Д. М. Вишнеvsька, Н. Л. Похило [та ін.] // *Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки*. – 2019. – №1. – С. 82-90.