ЛИПЕЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

**

ГЛАЗУНОВА ИННА ВЛАДИМИРОВНА

АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КАОЛИНИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОРГАНОСИЛОКСАНАМИ

Специальность 02.00.04 - Физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Ю.Я. Филоненко

Липецк - 2003

****

[ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ 4](#bookmark1)

ВВЕДЕНИЕ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ 5

1. ПРИРОДНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ 10

* 1. Кристаллохимическое строение слоистых силикатов - минеральных

сорбентов 11

* 1. [Методы модифицирования минералов 19](#bookmark7)
		1. [Иммобилизация органических соединений 21](#bookmark8)
		2. [Модифицирование минеральных сорбентов полимерами 25](#bookmark10)
	2. [Классификация модифицированных кремнеземов 30](#bookmark11)
	3. Адсорбционные свойства слоистых силикатов, модифицированных

органическими соединениями 31

1. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО

ИССЛЕДОВАНИЯ 39

* 1. Характеристика объектов исследования 39
	2. [Модифицирование каолинита 43](#bookmark13)
	3. Элементный анализ на углерод 44
	4. [Инфракрасный спектральный анализ силикатов 45](#bookmark14)
	5. [Термографический анализ 46](#bookmark15)
	6. Методики определения адсорбционно - структурных характеристик

и физико - химических показателей модифицированного каолинита 46

* 1. Определение термодинамических характеристик адсорбции по

результатам газохроматографического удерживания 52

* 1. [Критерия разделения органических веществ 56](#bookmark18)
	2. [Адсорбция бензола из водного раствора 57](#bookmark20)
1. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИЦИРОВАНИЯ

КАОЛИНИТА ОРГАНОСИЛОКСАНАМИ 59

* 1. Влияние концентрации модификатора и продолжительности

модифицирования на плотность прививки 61

* 1. Исследование взаимодействия органосилоксанов с поверхностью

каолинита по результатам ИК-спектроскопии 72

* 1. Анализ способа имобилизации органосилоксанов

на поверхности каолинита 77

* 1. [Термографический анализ модифицированных сорбентов 79](#bookmark34)
	2. Исследование кинетических параметров процесса модифицирования 82
1. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННО - СТРУКТУРНЫХ

СВОЙСТВ КАОЛИНИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОРГАНОСИЛОКСАНАМИ 89

* 1. Адсорбционные характеристики модифицированного каолинита 89
	2. [Ионообменные свойства модифицированного каолинита 102](#bookmark49)
	3. [Газохроматографические свойства модифицированного каолинита... 105](#bookmark50)
		1. [Оценка селективности модифицированных адсорбентов 108](#bookmark51)
		2. [Термодинамические параметры адсорбции 115](#bookmark52)
		3. [Разделительная способность модифицированного каолинита 121](#bookmark54)
	4. [Адсорбция бензола из водного раствора 126](#bookmark55)

[ВЫВОДЫ 132](#bookmark56)

[СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 135](#bookmark57)

ПРИЛОЖЕНИЕ 155

**выводы**

* Исследованы закономерности модифицирования слоистого силиката као­линита органосилоксанами различного строения, определен химический состав и адсорбционно - структурные характеристики модифицирован­ной поверхности и установлено возможное использование модифициро­ванных адсорбентов в газохроматографическом анализе.
* Методом планирования полного факторного эксперимента получены ма­тематические зависимости плотности прививки органосилоксанов на по­верхности каолинита от условий процесса (продолжительности и концен­трации реагента). Установлено, что наибольшее влияние на плотность прививки оказывает продолжительность модифицирования.
* Решена многомерная задача при отсутствии ограничений для определе­ния оптимальных условий модифицирования каолинита, обеспечиваю­щих наибольшие значения плотности прививки: для гексаметилдисилок­еана - продолжительность 6 ч. 40 мин., концентрация реагента 3,24 моль/л; для октаметилтетрасилокеана - продолжительность 4 ч, 20 мин., концентрация - равнозначна в рассматриваемом интервале; для метилфе- нилциклотрисилоксана - продолжительность 6 ч. 26 мин., концентрация 1,32 моль/л.
* Изучена кинетика процесса модифицирования каолинита органосилокса­нами при оптимальных условиях. Кинетические кривые процесса описы­ваются математическим уравнением и характеризуются наличием экс­тремумов, геометрия которых обусловлена ассоциацией молекул органо­силоксанов. Определены параметры кинетического уравнения, характе­ризующие адсорбционную систему каолинит - модификатор.
* Методом ИК-спектроскопии установлены возможные взаимодействия ор­ганосилоксанов с активными центрами каолинита: гетеролитическое расщепление силоксановой связи органосилоксанов, образование коор­динационных соединений и водородной связи. При этом термическая ус­тойчивость модифицированных адсорбентов увеличивается до темпера­туры 623 - 743 К.
* Исследованы адсорбционно-структурные характеристики и ионообмен­ные свойства модифицированного каолинита. В результате гидрофобиза- ттии каолинита органосилоксанами наблюдается увеличение удельной по­верхности по толуолу в 1,5-2 раза, повышение полной обменной емкости в 2 раза, при этом уменьшается равновесная статическая активность по парам воды, объем и средний диаметр пор модифицированных адсорбен­тов. Установлено, что структура привитого слоя органосилоксанов ближе к «щеточной» модели, при которой углеводородные радикалы модифика­тора ориентированы параллельно друг другу и перпендикулярно поверх­ности каолинита, чем к «жидкостно-подобной».
* Изучены газохроматографические свойства модифицированного органо­силоксанами каолинита. Обосновано уменьшение удерживания органиче­ских соединений различных классов на модифицированном каолините по сравнению с исходным каолинитом. Экспериментально доказано, что применение модифицированного каолинита в газохроматографическом анализе обеспечивает высокие значения критериев разделения (в зависи­мости от разделяемых углеводородов они составляют 1,50 - 7,16).
* Проведен сравнительный анализ энергии адсорбционного взаимодейст­вия органических соединений с активными центрами поверхности моди­фицированных силикатов. Установлено, что наибольший вклад энергии специфического взаимодействия в общую теплоту адсорбции (9,23 - 13,96 кДж/моль) характерен для каолинита, модифицированного октаме- тилтетрасилоксаном (к-ОМТС) и обусловлен присутствием на поверхно­сти адсорбента остаточных гидроксильных групп каолинита. Уменьше­ние степени локализации молекул на модифицированных адсорбентах симбатно повышению плотности прививки модификаторов.

Показана возможность использования модифицированного органосилок- санами каолинита для извлечения микропримесей ароматических углево­дородов из водного раствора на примере бензола. Установлено, что при небольших концентрациях бензола модифицированный каолинит обеспе­чивает 100 % степень очистки водного раствора