

УДК 546.6

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
АДСОРБЕНТОВ “АЛЮМОСИЛИКАТ-НЕИОННОЕ ПАВ”  
В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВОДООЧИСТКИ**

*А.В. Косарев, О.В. Атаманова, Е.И. Тихомирова, М.В. Истрашкина*

Приведены результаты модельного исследования процесса модификации алюмосиликатов с помощью неионных ПАВ. Получены выражения для плотности вероятности состояния системы до и после модификации, а также термодинамических функций этого процесса – энтропии работы модификации. Установлен вид выражения для величины адсорбции модификатора на алюмосиликате как функции структурного фактора.

*Ключевые слова:* модель; адсорбент; поверхностно активное вещество.

---

**MODELING OF COMPOSITE STRUCTURES ADSORBENTS  
“ALUMINUM SILICATE – NON-IONIC SURFACTANTS”  
IN THE TASK IMPROVE WATER TREATMENT**

*A. V. Kosarev, O. V. Atamanova, E. I. Tikhomirova M. V. Istrashkina*

The results of model studies aluminosilicates modification process using non-ionic surfactants. The expressions for the probability density of the state of the system before and after the modification as well as the thermodynamic functions of the process - entropy modification work are come into. The type of expression for the magnitude of the adsorption modifier on silica-alumina as a function of the structure factor is established.

*Keywords:* model; an adsorbent; a surfactant.

Композиционные адсорбенты на основе природных алюмосиликатов, модифицированных добавками минеральных либо органических соединений в настоящее время – одно из эффективных средств водоочистки, что обуславливает их применение при решении ряда водохозяйственных задач.

Рядом авторов [1] были получены композиционные алюмосиликаты, модифицированные гексадециламином в качестве катионного поверхностно активного вещества (ПАВ) и триблоксополимером полиэтилен- и полипропиленоксидов в качестве неионного ПАВ. Эти материалы обладали высокой степенью мезопористости. Эта информация важна как для определения оптимального соотношения алюмосиликата и модификатора, соответствующих наибольшей адсорбционной емкости по отношению к водорастворимым адсорбтивам, так и для оценки параметров агрегационной устойчивости композиционного адсорбента [1]. В работе [2] были исследованы слоистые алюмосиликаты на основе каолинита и гидрослюда, модифици-

рованные добавками катионного ПАВ – бромида цетилпиридиния и установлено, что добавки данного модификатора приводят к увеличению адсорбционной активности данного алюмосиликата к неионогенным и анионным ПАВ, что объясняется образованием их ассоциатов на поверхности адсорбента. В работе [3] рассмотрен комплекс алюмосиликата с адсорбированным на нем неионным ПАВ – хитозаном. Методами порошковой рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, спектроскопии позитронной аннигиляции показано, что данный модификатор увеличивает адсорбционные свойства по отношению к катионным красителям и эндотоксинам. Ученые [4] синтезировали гибридные структуры путем органомодификации монтморрилонита с помощью катионного ПАВ-гуанидинаммония, обладающие адсорбционной активностью по отношению к катионам тяжелых металлов. В [5] рассмотрен синтезированный наноструктурированный адсорбент на основе бентонита, модифицированного последовательной ин-

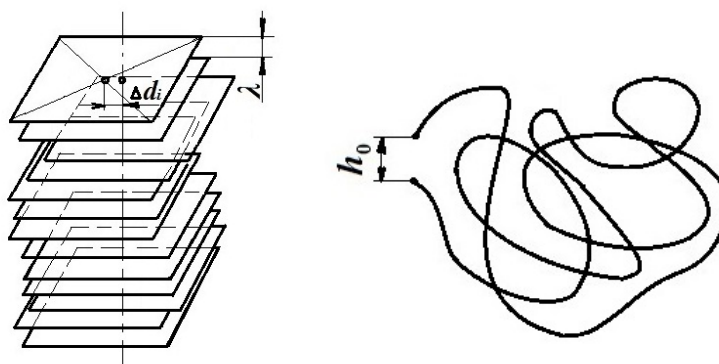


Рисунок 1 – Структура компонентов адсорбционной системы до модификации:  
 а – слоистая структура алюмосиликата, б – макромолекула неионного ПАВ

теркаляцией его слоистой структуры цетилтриметиламмоний бромидом и полиакриловой кислотой. При этом наблюдалось увеличение межслоевого расстояния в алюмосиликате, а молекулы модификатора ориентировались на поверхности слоистой структуры алюмосиликата таким образом, что функциональные группы цетилтриметиламмония и полиакриловой кислоты располагались вдоль этой поверхности. Показано, что такая система высокоэффективна в отношении адсорбции ионов тяжелых металлов из раствора. В работе [6] показано, что монтмориллонит, модифицированный в щелочной среде полиэтиленгликолем, связывается с ним за счет электростатических взаимодействий. Образующийся комплексный адсорбент эффективен в отношении удаления соединений U (VI) из водного раствора. Механизм модифицирования алюмосиликатов добавками поверхностно-активных полимерных модификаторов рассмотрен в [7]. В зависимости от структуры компонентов и условий синтеза выделяют три типа композиционных материалов. Традиционный микрокомпозит образуется в том случае, когда молекулы модификатора не проникают в слоевую структуру алюмосиликата, в котором частицы наполнителя сохраняют исходные размеры (несколько микрометров). Второй вариант модификации, интеркалированный композит, соответствует случаю, когда молекула модификатора проникают в межслоевое пространство алюмосиликата, вызывая увеличение этого расстояния и изменяя адсорбционную активность системы. Третий вариант модификации – эксфолированный нанокомпозит отвечает случаю, когда молекулы модификатора полностью разделяют частицы алюмосиликата так, что они полностью утрачивается упорядоченный характер системы [8, 9]. В работе [10] описан вид изотермы адсорбции аминов на модифицированном алюмосиликатном адсорбенте.

Вместе с тем, к настоящему времени недостаточно изучена проблема определения характеристик эффективности водоочистки, как функции структурных характеристик, определяющих взаимодействие компонентов модифицированного адсорбента.

Цель нашей работы – построить математическую модель, характеризующую влияние структурного фактора на изменение термодинамических характеристик алюмосиликатного адсорбента вследствие его модификации неионным ПАВ. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: а) с помощью подхода статистической термодинамики получить выражения для плотности вероятности состояния алюмосиликатной системы как функции ее структурных параметров; б) определить виды функций энтропии и работы модификации алюмосиликатного адсорбента неионным ПАВ; в) определить взаимосвязь структурных и термодинамических характеристик модифицированного адсорбента с величиной адсорбции неионного ПАВ на поверхности алюмосиликата.

Рассмотрим образец алюмосиликата, имеющего слоевую структуру. Пусть в единице объема  $dV$  такого образца содержится  $n$  частиц, упорядоченных с некоторым смещением относительно системы вертикальных осей, размещенных с периодом  $a$  вдоль грани образца (рисунок 1). Величина расстояния  $\Delta d_i$  между точкой сечения частицы осью и центром  $i$ -ой частицы задается соотношением:

$$\Delta d_i = \sqrt{(\Delta x_i)^2 + (\Delta y_i)^2 + (\Delta z_i)^2}, \quad (1)$$

где  $\Delta x_i$ ,  $\Delta y_i$ ,  $\Delta z_i$  – разности между координатами точки сечения  $i$ -ой частицы, осью и координатами центра частицы.

Тогда параметр  $\chi$ , характеризующий общее относительное отклонение всех  $n$  частиц, составляющих стопку, можно выразить так (рисунок 1):

$$\chi = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta d_i}{d}, \quad (2)$$

где  $d$  – расстояние между краем угла частицы и ее центром симметрии.

Пусть функция плотности распределения  $\chi$  в объеме материала имеет вид:

$$p_\chi = \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^{3/2} \sigma_a \sigma_b \sigma_c} \exp \left[ - \left( \left( \frac{\chi - \chi_a}{\sigma_a} \right)^2 + \left( \frac{\chi - \chi_b}{\sigma_b} \right)^2 + \left( \frac{\chi - \chi_c}{\sigma_c} \right)^2 \right) \right], \quad (3)$$

где

$$\chi_a = \frac{a}{\lambda}, \quad (4)$$

$$\chi_b = \frac{b}{\lambda} \quad (5)$$

$$\chi_c = \frac{c}{\lambda}. \quad (6)$$

Здесь  $a, b, c$  – линейные размеры образца;  $\lambda$  – расстояние между двумя частицами алюмосиликата в стопке;  $\sigma_a, \sigma_b, \sigma_c$  – дисперсия разброса значений  $\chi$  вокруг своего математического ожидания по направлениям  $a, b, c$  соответственно.

Плотность  $p_n$  вероятности взаимодействия  $n$  частиц в стопке составит:

$$p_n = n\chi \frac{d}{\lambda^2}. \quad (7)$$

Тогда плотность  $p_1$  вероятности состояния алюмосиликатной системы до модификации определяется соотношением:

$$p_1 = p_\chi p_n \quad (8)$$

а энтропия такой системы, согласно соотношению Больцмана, составит:

$$s_1 = k \ln p_1, \quad (9)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана.

Энтропия молекул ПАВ до модификации составит [11]:

$$ds_2 = k \frac{h_0^2}{h_{0\max}^2} \frac{dN}{N}, \quad (10)$$

где  $N$  – число молекул неионного ПАВ;  $h_0$  и  $h_{0\max}$  – среднее и максимально возможное расстояние между концами молекул неионного ПАВ.

С учетом выражений (8)–(10) получаем, что энтропия системы “алюмосиликат-неионное ПАВ” до модификации составляет:

$$s_1 + s_2 = k \ln p_\chi p_n + k \frac{h_0^2}{h_{0\max}^2} \ln N. \quad (11)$$

Рассмотрим теперь систему “алюмосиликат-неионное ПАВ” после модификации. Молекулы ПАВ при этом проникают в межслоевое пространство структуры алюмосиликата, модифицируя его структуру, так что образуются отдельные ассоциаты частиц алюмосиликата, окруженные молекула-

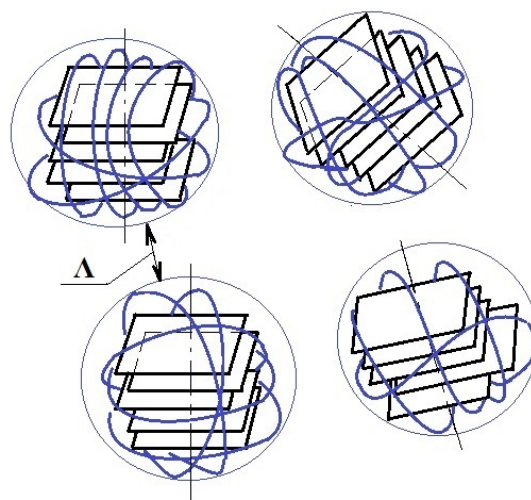


Рисунок 2 – Частицы микроструктурированного адсорбента “алюмосиликат-неионное ПАВ”

ми неионного ПАВ (рисунок 2). В таком случае величиной параметра порядка, характеризующей изменение структуры системы, является отношение  $\alpha$  расстояния между соседними частицами алюмосиликата до модификации ( $\lambda$ ) и после модификации ( $\Lambda$ ) неионным ПАВ (рисунок 2):

$$\alpha = \frac{\lambda}{\Lambda}, \quad (12)$$

Изменение величины плотности вероятности состояния как функции величины  $\alpha$  в процессе модификации структуры алюмосиликата неионным модификатором, характеризуется уравнением:

$$\frac{dp}{d\alpha} = -p_0, \quad (13)$$

где  $p_0$  – плотность вероятности алюмосиликатной системы до модификации.

Интегрирование соотношения (13) приводит к выражениям:

$$p = -p_0 \int d\alpha = p_0(1 - \alpha). \quad (14)$$

Тогда выражение для энтропии модифицированного алюмосиликата с учетом соотношений (9), (14) примет вид:

$$s_3 = k \ln p_0(1 - \alpha). \quad (15)$$

Энтропия  $s_4$  молекул ПАВ после модификации составит:

$$s_4 = -k \frac{h_{0\text{mod}}^2}{h_0^2} \ln n, \quad (16)$$

где величина  $n$  представляет собой число микро-частиц, образующихся в результате модификации:

$$n = N/N_m. \quad (17)$$

Здесь  $N_m$  – количество молекул модификатора, связанных с отдельным ассоциатом “алюмосили-

кат-неионное ПАВ”, образовавшемся вследствие расщепления исходной системы при ее модификации;  $N$  – общее количество молекул модификатора;  $h_{0mod}$  – среднее расстояние между концами молекулы неионного ПАВ в модифицированной системе. Эта величина характеризуется функцией распределения по числу частиц, составляющих микроагрегат, составляющих так, что выполняется соотношение:

$$\bar{n} = \int n f_n dN_m, \quad (18)$$

где  $f_n$  – функция нормального распределения величины  $n$  вокруг некоторого ее математического ожидания. С учетом выражений (15)–(16) получаем, что энтропия системы “алюмосиликат-неионное ПАВ” до модификации составляет:

$$s_3 + s_4 = k \ln p_0(1-\alpha) - k \frac{h_{0mod}^2}{h_0^2} \ln n. \quad (19)$$

Тогда изменение энтропии системы вследствие модификации  $\Delta S_m$  можно выразить следующим образом:

$$\Delta S_m = (s_3 + s_4) - (s_1 + s_2) \quad (20)$$

Подставляя соотношения (11) и (19) в (20), получаем:

$$\Delta S_m = k \ln \frac{p_0(1-\alpha)}{p_x p_n} - k \frac{h_{0mod}^2}{h_0^2} \ln n - k \frac{h_0^2}{h_{0max}^2} \ln N. \quad (21)$$

Тогда энтропия  $\Delta S_m$  модификации всего образца алюмосиликата составит:

$$\Delta S_m = N_A \int_0^V \Delta s_m dV, \quad (22)$$

где  $N_A$  – постоянная Авогадро.

В условиях равномерного заполнения объема алюмосиликата микроассоциатами “алюмосиликат-неионное ПАВ” одинакового размера соотношение (22) с учетом (21) имеет вид:

$$\Delta S_m = RV \left( \ln \frac{p_0(1-\alpha)}{p_x p_n} - \frac{h_{0mod}^2}{h_0^2} \ln n - \frac{h_0^2}{h_{0max}^2} \ln N \right), \quad (23)$$

где  $V$  – объем образца;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Величина работы модификации  $\Delta A_m$  в изохорно-изотермических условиях составит:

$$\Delta A_m = -T \Delta S_m, \quad (24)$$

где  $T$  – температура.

Работа в преобладании фактора понижения поверхностного натяжения в системе “алюмосиликат-неионное ПАВ” при взаимодействии данных компонентов близка к работе  $\Delta A$  адсорбции, описываемой соотношением [12]:

$$\frac{\Delta A}{\Delta v} = \frac{\Delta \sigma}{\Gamma}, \quad (25)$$

где  $\Delta v$  – количество адсорбированного неионного ПАВ;  $\Delta \sigma$  – изменение поверхностного натяжения при адсорбции,  $\Gamma$  – величина адсорбции, т. е. ко-

личество адсорбированного в расчете на единицу площади адсорбента.

Из соотношения (25) следует, что величина  $\Gamma$  может быть выражена соотношением:

$$\Gamma = \frac{\Delta \sigma \Delta v}{\Delta A}, \quad (26)$$

где величина  $\Delta A$  определяется с помощью соотношений (23)–(24).

Итак, разработанная модель учитывает роль структуры алюмосиликата и неионного ПАВ в формировании микрочастиц композиционного состава, образующихся при взаимодействии данных компонентов. Она предполагает формирование смешанных слоев “модификатор-адсорбат” в межслоевом пространстве алюмосиликата. Установлено, что величина адсорбции молекул данного модификатора на частицах алюмосиликата возрастает с увеличением расстояния между микрочастицами, а также с увеличением длины молекулы модификатора.

Предложенная модель актуальна для решения круга задач водопользования и промышленной экологии, связанной с очисткой промышленных вод от органических токсикантов.

#### Литература

1. Лысенко С.В. Свойства мезопористых алюмосиликатов, полученных с использованием неионногенных поверхностно-активных веществ / С.В. Лысенко, И.О. Крюков, О.А. Саркисов и др. // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. Т. 52. № 2. С. 139–144.
2. Трифонова М.Ю. Структурно-сорбционные свойства природных и модифицированных катионными ПАВ слоистых силикатов с жесткой структурной ячейкой / М.Ю. Трифонова, Ю.И. Тарасевич, С.В. Бондаренко и др. // Химия и технология воды. 2008. Т. 30. № 3. С. 293–303.
3. Shapkin N.P. Preparation of organomodified aluminosilicates for purification of biological solutions / N.P. Shapkin, I.M. Ermak, V.I. Razov, V.N. Davydova, I.G. Khal'chenko, A.L. Shkuratov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. June 2014. Vol. 59. Iss. 6. P. 587–591.
4. Khashirova S.Yu. Hybrid nanocomposites based on guanidine methacrylate monomer and polymer and layered aluminosilicates: Synthesis, structure, and properties / S.Yu. Khashirova, Yu.I. Musaev, A.K. Mikitaev, Yu.A. Malkanduev, M.Kh. Ligidov // Polymer Science Series B. 2009. 51. P. 377.
5. Rafiei H.R. Removal of lead from aqueous solutions by a poly(acrylic acid)/bentonite nanocomposite / H.R. Rafiei, M. Shirvani,

- О.А. Ogunseitani // Applied Water Science. 2014. DOI 10.1007/s13201-014-0228-0.
6. *Pshinko G.N.* Montmorillonite modified with polyethylenimines as a sorbent for recovering U(VI) from wastewaters / G.N. Pshinko, L.N. Puzyrnaya, A.A. Kosorukov, V.V. Goncharuk // Radiochemistry. 2010. Vol. 52. Iss. 3. P. 291–298.
  7. *Чвалун С.Н.* Полимер-силикатные наноконпозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией *in situ* / С.Н. Чвалун, Л.А. Новокшонова, А.П. Коробко // Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 5. С. 52–57.
  8. *Hussain F.* Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview / F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R. Gorga // Journal of Composite Material. Vol. 40 (2006), N 17, P. 1512–1559.
  9. *Alix S.* Effect of Highly Exfoliated and Oriented Organoclays on the Barrier Properties of Polyamide 6 Based Nanocomposites / S. Alix, N. Follain, N. Tenn, B. Alexandre // J. Phys. Chem. 2012. № 116. P. 4937–4947.
  10. *Бобырев С.В.* Структурно-химические аспекты адсорбции аминов на бентоните, модифицированном неионными ПАВ / С.В. Бобырев, А.В. Косарев, О.В. Атаманова и др. // Вестник КРСУ. 2016. Том 16. № 5. С. 127–131.
  11. *Гросберг А.Ю.* Неупорядоченные полимеры / А.Ю. Гросберг // Успехи физических наук. 1997. Т. 167. № 2. С. 129–166.
  12. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.