

УДК 544.723+546.732+546.766+547-304.2+549.02
DOI: 10.15587/2312-8372.2019.187270

**ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
МОНТМОРИЛОНІТУ МОДИФІКОВАНОГО
ГЕКСАДЕЦИЛТРИМЕТИЛАМОНІЙ БРОМІДОМ**

Жданюк Н. В., Чудінович О. В.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ
МОНТМОРИЛЛОНИТА МОДИФИЦИРОВАННОГО
ГЕКСАДЕЦИЛТРИМЕТИЛАМОНІЙ БРОМИДОМ**

Жданюк Н. В., Чудинович О. В.

**RESEARCH OF STRUCTURE AND SORPTION PROPERTIES OF
MONTMORILLONITE MODIFIED WITH
HEXADECYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE**

Zhdanyuk N., Chudinovich O.

Об'єктом дослідження є природний шаруватий силікат – монтморилоніт Черкаського родовища (Україна) із загальною формулою $(Ca,Na)(Al,Mg,Fe)_2(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}] \times nH_2O$. Хімічний склад мінералу: SiO_2 – 51,9 %, Al_2O_3 – 17,10 %, Fe_2O_3 – 7,92 %, MgO – 1,18 %, Na_2O , K_2O і CaO до 2 % і H_2O – 8,78 %. Монтморилоніт характеризується значною дисперсністю часточок та наявністю великої кількості сорбційних центрів на його поверхні, що здатні до катіонного обміну. Одним з найбільш проблемних місць є те, що монтморилоніт практично не здатен до видалення забруднювачів, що присутні у водах у вигляді аніонів. З метою отримання сорбентів, здатних вилучати аніони важких металів, було проведено модифікування поверхні монтморилоніту катіонною поверхнево-активною речовиною гексадецилтриметіламмоній бромідом.

В ході дослідження для вивчення структури вихідного монтморилоніту і його органо-модифікованих форм використовувалися рентгенофазовий аналіз, скануюча електронна мікроскопія, інфрачервона спектроскопія, термічний аналіз. Для вивчення сорбційних властивостей композитів використано фотоколориметричний метод.

У роботі підтверджено, що молекули гексадецилтриметіламмоній броміду сорбуються не тільки на зовнішній поверхні частинок, а й мігрують між алюмосилікатними пакетами шаруватої структури монтморилоніту. Сорбційні дослідження підтвердили, що застосування органо-модифікованих форм монтморилоніту дозволило підвищити ступінь вилучення іонів хрому (VI) з 32 % до 96 %. Отримані сорбенти дозволяють очистити забруднену воду з концентрацією хрому (VI) рівній 1 мг/дм³ до значень гранично допустимих

концентрацій. Це пов'язано з тим, що органо модифікування поверхні монтморилоніту має ряд особливостей та дозволяє змінити структуру вихідного мінералу, а також перезарядити поверхню глини від негативної до позитивної. Завдяки цьому забезпечується можливість використання органо глин для видалення неорганічних токсикантів, що знаходяться у аніонних формах. У порівнянні з аналогічними відомими, отримані композити забезпечують видалення навіть слідових кількостей аніонів важких металів з водних середовищ.

Ключові слова: гексадецилтриметиламмоній бромід, рентгенофазовий аналіз, термічний аналіз, катіонна поверхнево-активна речовина, хром (VI).

Объектом исследования является природный слоистый силикат – монтмориллонит Черкасского месторождения (Украина) с общей формулой $(Ca,Na)(Al,Mg,Fe)_2(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}] \times nH_2O$. Химический состав минерала: SiO_2 – 51,9 %, Al_2O_3 – 17,10 %, Fe_2O_3 – 7,92 %, MgO – 1,18 %, Na_2O , K_2O і CaO до 2 % і H_2O – 8,78 %. Монтмориллонит характеризуется значительной дисперсностью частиц и наличием большого количества сорбционных центров на его поверхности, которые способны к катионному обмену. Одним из самых проблемных мест является то, что монтмориллонит практически не способен к удалению загрязнителей, присутствующих в водах в виде анионов. С целью получения сорбентов, способных удалять анионы тяжелых металлов, было проведено модифицирование поверхности монтмориллонита катионным поверхностно-активным веществом гексадецилтриметиламмоний бромидом.

В ходе исследования для изучения структуры исходного монтмориллонита и его органо модифицированных форм использовались рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, термический анализ. Для изучения сорбционных свойств композитов использован фотоколориметрический метод.

В работе подтверждено, что молекулы гексадецилтриметиламмоний бромида сорбируются не только на внешней поверхности частиц, но и мигрируют между алюмосиликатными пакетами слоистой структуры монтмориллонита. Сорбционные исследования подтвердили, что применение органо модифицированных форм монтмориллонита позволило повысить степень извлечения ионов хрома (VI) с 32 % до 96 %. Полученные сорбенты позволяют очистить загрязненную воду с концентрацией хрома (VI) равной 1 мг/дм^3 до значений предельно допустимых концентраций. Это связано с тем, что органо модифицирование поверхности монтмориллонита имеет ряд особенностей и позволяет изменить структуру исходного минерала, а также перезарядить поверхность глины от отрицательной до положительной. Благодаря этому обеспечивается возможность использования органо глин для удаления неорганических токсикантов, находящихся в анионных формах. По сравнению с аналогичными известными, полученные композиты обеспечивают удаление даже следовых количеств анионов тяжелых металлов из водных сред.

Ключевые слова: гексадецилтриметиламмоний бромид, рентгенофазовий аналіз, термічний аналіз, катіонне поверхностно-активне речовина, хром (VI).

1. Вступ

Для вилучення з водних середовищ іонів важких металів, особливо, якщо вони містяться у слідових кількостях, найперспективнішими є сорбційні методи. У даній технології очищення найчастіше використовують активоване вугілля та синтетичні іоніти, але дедалі все більшого значення набувають сорбенти на основі глинистих мінералів. Такі матеріали характеризуються відносною дешевизною, екологічністю та загальною доступністю цієї сировини. Високі сорбційні властивості глинистих мінералів обумовлені значною дисперсністю часточок та наявністю великої кількості сорбційних центрів на їх поверхні, що здатні до катіонного обміну. При цьому найвищі сорбційні властивості мають мінерали монтморилітової групи, великі поклади яких розвідані та розробляються в Україні. Однак сорбенти на основі глини практично не здатні до видалення забруднювачів, що присутні у водах у вигляді аніонів, які в ряді випадків є найбільш небезпечними (комплекси хрому, урану, арсену, тощо) [1]. Саме тому розробка ефективних і безпечних сорбентів з високою селективністю забезпечить раціональне використання природних ресурсів, додержання екологічних нормативів. Це визначає актуальність науково-технічних розробок для вирішення задачі спрямованого синтезу ефективних сорбентів на основі природних силікатів з вивченими властивостями і структурою.

Об'єктом дослідження є природний шаруватий силікат – монтморилоніт Черкаського родовища (Україна) із загальною формулою $(Ca,Na)(Al,Mg,Fe)_2(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}] \times nH_2O$. Хімічний склад мінералу: SiO_2 – 51,9 %, Al_2O_3 – 17,10 %, Fe_2O_3 – 7,92 %, MgO – 1,18 %, Na_2O , K_2O і CaO до 2 % і H_2O – 8,78 %. Для монтморилоніту характерна найвища серед глинистих мінералів ємність катіонного обміну (КОЄ) 1,0 ммоль/г [2].

Предметом дослідження є структура монтморилоніту та синтезованих органомонтморилонітів, а також їх сорбційні властивості. Структурна комірка монтморилоніту при адсорбції парів полярних речовин здатна збільшуватися вздовж осі С на 0,3–1,4 нм. В результаті збільшення міжпакетного простору шаруватих силікатів утворені щілини можна розглядати як мікропори, розміри яких можуть змінюються в процесі адсорбції.

Мета дослідження – дослідити структуру отриманих на основі природного монтморилоніту сорбентів та їх сорбційні властивості по відношенню до іонів важких металів на прикладі хрому (VI).

2. Методика проведення досліджень

Для досягнення поставленої в роботі мети використовували методи рентгенофазового аналізу (РФА), інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії, скануючої мікроскопії, термічного аналізу, а також спектрофотометричний метод для дослідження сорбційних властивостей синтезованих матеріалів.

Природний монтморилоніт попередньо переводили у Na-форму по методиці, описаній у роботі [3]. Модифікування Na-монтморилоніту (МТ)

катіонною поверхнево-активною речовиною (ПАР) здійснювали за методикою, викладеною у роботі [4]. Таким чином, отримані зразки з співвідношенням кількості поверхнево-активної речовини до катіон обмінної ємності мінералу (ПАР/КОЄ) рівний 1 і 2, та названі відповідно ОМТ1 та ОМТ2.

Для модифікування поверхні палигорськіту була взята сіль чотирьохзаміщеного амонію гексадецилтриметіламоній броміду (ГДТМА) – $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$, (Merck).

Рентгенівський аналіз було проведено за допомогою дифрактометру ДРОН-3М (Російська Федерація), з системою комп'ютерного сканування та запису дифракційної картини. Також було використане фільтроване $Cu-K_{\alpha}$ випромінювання.

Мікроскопічні дослідження виконано на скануючому електронному мікроскопі РЭМ-106И (Україна). Даний мікроскоп отримує зображення поверхні об'єкту з високою просторовою роздільною здатністю та глибиною різкості у відбитих та вторинних електронах. Для досліджень використовували зразки у порошкоподібному стані, фракцією $\alpha < 0,1$ мм.

ІЧ-спектроскопічні дослідження зразків проводили на Фур'є-спектрометрі Spectrum-One (Perkin-Elmer) в області $4000-450\text{ cm}^{-1}$ при двадцятиразовому скануванні.

Термогравіметричні дослідження сорбентів проводили на приладі Derivatograph Q-1500 (Угорщина) системи «Паулік-Паулік-Ердей». Зразки аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфері повітря. Маса зразків становила 1500 мг. Еталонною речовиною взятий Al_2O_3 . В експериментах використовувався платиновий тигель. Чутливість за шкалою зміни маси (ТГ) – 50 мг, за шкалою диференційного нагрівання (ДТА) – 250 мкВ.

В сорбційних експериментах використовували розчин дихромату калію $K_2Cr_2O_7$ та наважки синтезованих композитів. Сорбцію проводили в статичних умовах при безперервному струшуванні зразків протягом 1 год. (об'єм водної фази 50 мл, наважка мінералу 0,1 г, концентрація Cr(VI) в сорбційних експериментах становила $1\text{ мг}/\text{дм}^3$) за методикою [5]. Іонну силу (0,01M) розчинів встановлювали за допомогою NaCl. Після встановлення адсорбційної рівноваги водну фазу відділяли центрифугуванням (5000 об/хв) та визначали в ній рівноважну концентрацію металу спектрофотометричним методом (UNICO 2100UV, США) з використанням реагенту дифенілкарбазиду при довжині хвилі 540 нм для хрому. Сорбцію іонів хрому вивчали при pH=6.

3. Результати дослідження та обговорення

На рис. 1 представлені дифрактограми неорієнтованих зразків монтморилоніту та його органомодифікованої форми (ОМТ1). На рентгенограмі, яка відповідає вихідному монтморилоніту (крива 1, рис. 1) спостерігається серія базальних рефлексів 1,240; 0,315; 0,253 нм та лінії двомірної дифракції – 0,447; 0,256; 0,224 нм. Наявність на порошкових рентгенограмах вказаних дифракційних відбитків є характерним для смектитів [6, 7], а вузькі та інтенсивні лінії з міжплощинною відстанню 0,425; 0,334; 0,245 нм відносяться до кварцу.

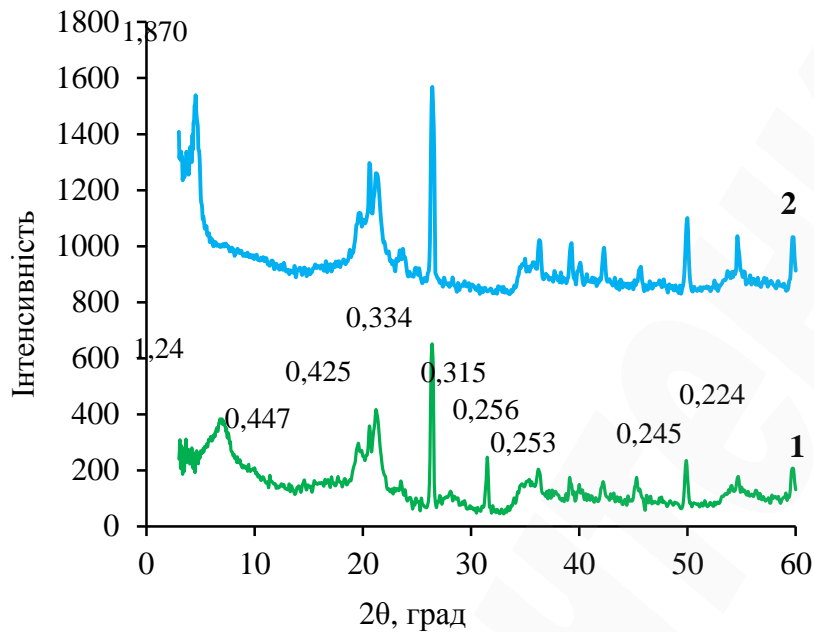


Рис. 1. Дифрактограми зразків: 1 – монтморилоніту (МТ); 2 – органомодифікованої форми монтморилоніту (ОМТ1)

На дифрактограмі зразка МТ (крива 1, рис. 1) спостерігається чіткий базальний рефлекс 1,24 нм з центром ваги піку $2\theta=6,8^\circ$, що характерно для цього мінералу в повітряно-сухому стані.

Після проведення модифікування поверхні монтморилоніту ГДТМА (крива 2, рис. 1) спостерігається зсув даного відбиття у бік малих кутів. На дифрактограмі зразка ОМТ1 у зазначеному місці піку не спостерігається, він зсувається в область $2\theta=4,55^\circ$, що відповідає міжплощинній відстані 1,87 нм. Розсування структурних пакетів мінералу відбулося в результаті заміщення обмінних катіонів в міжшаровому просторі монтморилоніту на великі за об'ємом молекули ГДТМА [8–10]. Дослідження проведені у роботі [3] показали, що збільшення співвідношення КОЄ/ПАР до 2 дозволяє збільшити міжплощинну відстань до 2,25 нм.

Проведено електронномікроскопічні дослідження монтморилоніту та його органомодифікованої форми. Електронні знімки поверхні МТ представлені на рис. 2, а. На даних зображеннях спостерігаємо агломерати частинок монтморилоніту, які мають форму масивних та вигнутих пластин. Проте глина оброблена катіонною ПАР має меншу ступінь агрегації та більш впорядковану структуру (рис. 2, б).

Результати ІЧ-спектроскопії монтморилоніту, його органомодифікованої форми та залізовмісного композиту на його основі представлені на рис. 3. ІЧ-спектри вихідного монтморилоніту (крива 1, рис. 3) мають типовий для цього мінералу вигляд зі смугами поглинання при 694 , 802 та 1030 см^{-1} , що обумовлені коливаннями зв'язків Si–O, а полоси при 530 та 906 см^{-1} – коливанням Si–O–Al зв'язку. Дуже інтенсивна полоса при 3625 см^{-1} відноситься до валентних коливань груп O–H [11]. В ІЧ-спектрах органофілізованого монтморилоніту (крива 2, рис. 3), окрім основних характеристичних смуг

монтморилоніту, з'являються нові смуги при 2921 см^{-1} і 2852 см^{-1} , які відповідають групам $(-\text{CH}_2-)$ алкільних ланцюгів молекул ГМДМА, що сорбуються на поверхні частинок.

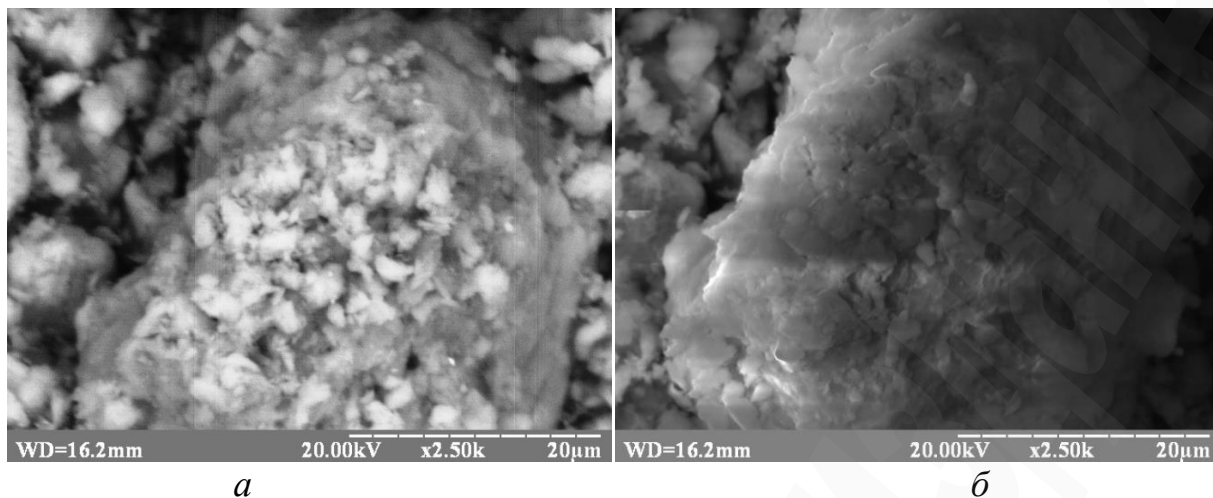


Рис. 2. Результати скануючої електронної мікроскопії: *a* – монтморилоніту (МТ); *б* – органомодифікованої форми монтморилоніту (ОМТ1)

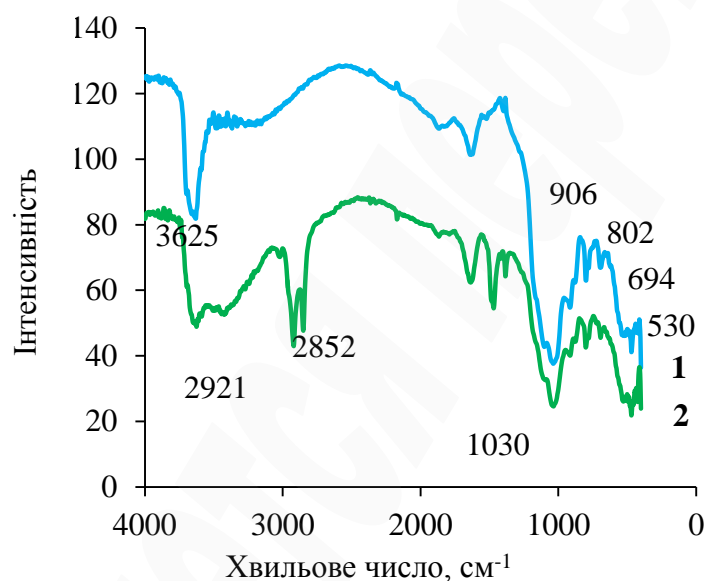


Рис. 3. Інфрачервоні спектри сорбентів: 1 – монтморилоніту (МТ); 2 – органомодифікованої форми монтморилоніту (ОМТ1)

Для визначення характеру взаємодії нанесеного модифікатора з поверхнею глинистого мінералу як додатковий метод, що допоможе конкретизувати результати РФА вибрано термічний аналіз. Згідно з даними диференційного термічного аналізу (ДТА) зразка МТ (рис. 4, *a*) на кривій присутні три ендотермічні ефекти (крива 3, рис. 4, *a*). Перший – інтенсивний, низькотемпературний ефект – відповідає за виділення адсорбційної та міжпакетної води, а два наступних – виділенню конституційної гідроксильної води [12, 13].

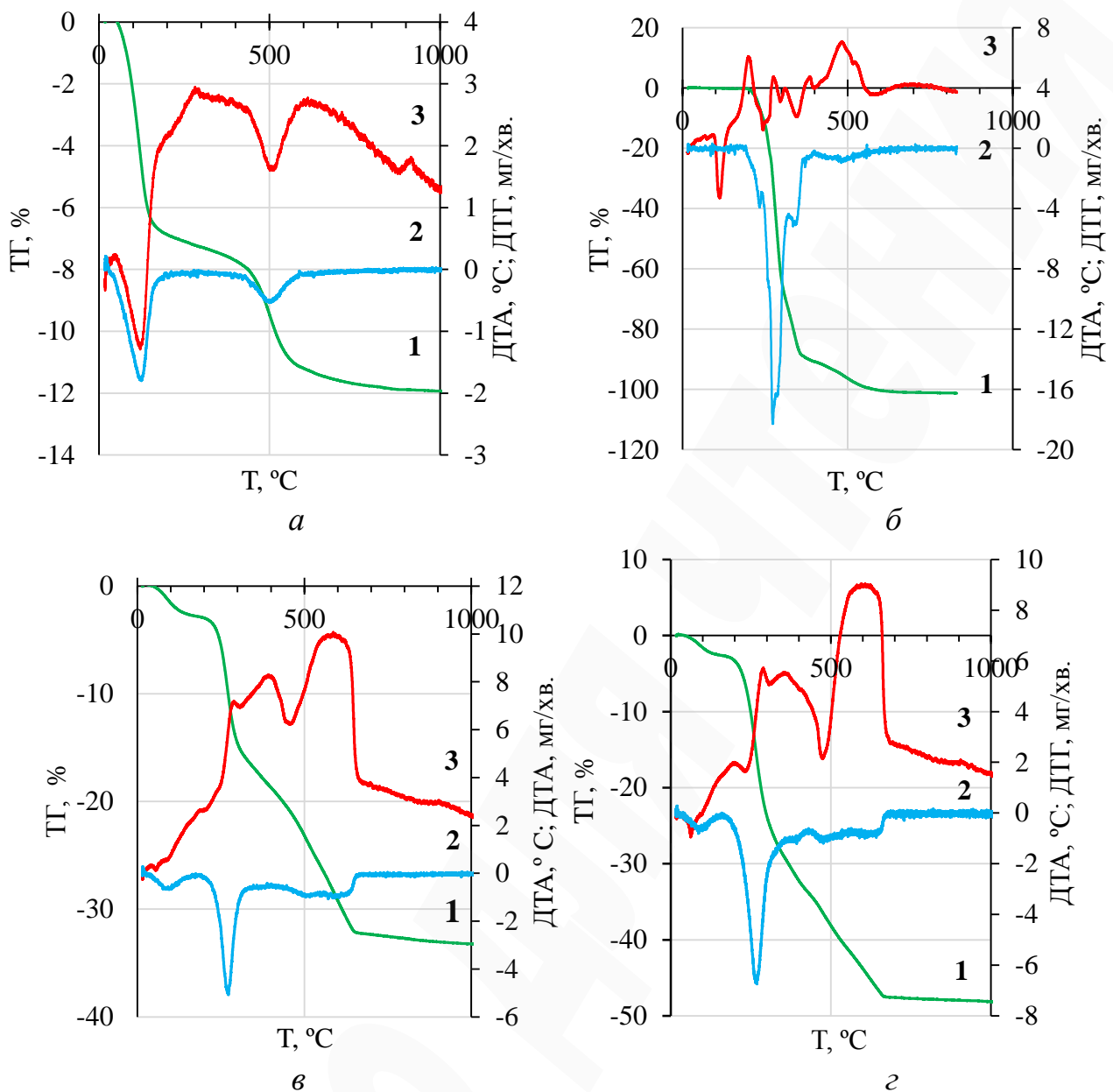


Рис. 4. Результати термічного аналізу: *a* – монтморилоніту (МТ);
б – гексадецилтриметіламмоній броміду (ГДТМА);
в – органомодифікованої форми монтморилоніту (ОМТ1);
г – органомодифікованої форми монтморилоніту з подвійним вмістом гексадецилтриметіламмоній броміду ОМТ2; 1 – крива зміни маси (ТГ);
2 – крива диференційної зміни маси (ДТГ);
3 – диференціальна крива нагрівання (ДТА)

Для порівняння результатів досліджень проведено термічний аналіз ГДТМА (рис. 4, б). Для даного зразка в інтервалі температур 93,9–112,5 °С спостерігається ендоефект без зміни маси зразка. На даному етапі відбувається часткове руйнування структури ГДТМА. При температурі 240–255 °С спостерігаємо ендоефект, що відповідає температурі плавлення ГДТМА. З підвищенням температури спостерігаємо присутність ендо- і екзоєфектів.

Криву ДТА (крива 3, рис. 4, б) в даному вигляді проаналізувати неможливо, так як одночасно проходять два протилежних процеси:

- 1) плавлення, для якого характерно суттєве поглинання тепла (ендоефект);
- 2) горіння, що супроводжується великим виділенням тепла (екзоефект).

Обидва процеси супроводжуються втратою маси. У інтервалі температур 250–360 °С спостерігається різка втрата маси, що пов'язано з вигоранням ПАР у зразку. На кривій термогравіметричного аналізу (ТГ) (крива 1, рис. 4, б) кожна зміна нахилу (швидкості розкладання) відповідає зміні хімічного складу речовини, що підтверджується кривою диференційного гравіметричного аналізу (ДТГ) (крива 2, рис. 4, б). Можна стверджувати, що в області даних температур присутні продукти хімічного перетворення при нагріванні. При температурі 595,0 °С речовина повністю вигорає.

Для зразка ОМТ1 згідно з даними ДТА (рис. 4, в), в області температур 240–640 °С спостерігаємо незначний ендоефект (240–270 °С), що відповідає плавленню органічної складової. В інтервалі температур 270–620 °С відбувається займання частини органічної складової композиту. Цей процес супроводжується появою ряду екзотермічних ефектів на кривій ДТА. Таку термічну поведінку зразків можна пояснити процесом піролізу ГДТМА, який адсорбований на мінералі. На кривих ДТА спостерігаємо широкі піки, як наслідок присутності різних форм введеної ПАР: мономери, міцели, які утворилися в наслідок термічного розкладання ГДТМА. В даному інтервалі температур також спостерігаємо накладення ендоефекту з максимумом при 452 °С, що відповідає виділенню конституційної води. Процес вигорання органічної речовини закінчується при 620 °С.

Також проведено термічний аналіз зразка органомонтморилоніту з вдвічі вищим вмістом ГДТМА, у порівнянні з ОМТ1 (зразок ОМТ2) (рис. 4, г). Порівняння результатів ДТА та ТГ органомонтморилонітів з різним ступенем модифікації поверхні монтморилоніту катіонною ПАР дозволяє стверджувати, що молекули ПАР міцно зв'язані з поверхнею мінералу. Вигорання органічної складової з композиту відбувається поступово при вищій температурі, ніж температура плавлення та вигорання ГДТМА, яка дорівнює 250 °С. Криву ДТА (крива 3, рис. 4, г) в даному вигляді проаналізувати неможливо, так як одночасно проходять два протилежних процеси: плавлення (ендоефект) та горіння (екзоефект). Обидва процеси супроводжуються втратою маси. У інтервалі температур 250–360 °С спостерігається різка втрата маси, що пов'язано з вигоранням ПАР у зразку. На кривій термогравіметричного аналізу (крива 1, рис. 4, г) ділянки з різним нахилом, що відповідають зміні швидкості розкладання та підтверджується кривою диференційного гравіметричного аналізу (ДТГ) (крива 2, рис. 4, г). Можна стверджувати, що в області даних температур присутні продукти хімічного перетворення при нагріванні. При температурі 595,0 °С речовина повністю вигорає.

При рН близькому до нейтрального, що відповідає природним водам, хром утворює тільки аніонні сполуки. Так, домінуючою формою хрому є CrO_4^{2-} , при наявності в значно менших кількостях іонів $HCrO_4^-$ та іонів $Cr_2O_7^{2-}$ у слідових

концентраціях. Сорбційні дослідження підтвердили, що вилучення аніонних форм Cr(VI) монтморилонітом є незначним. В той же час, для модифікованих зразків ОМТ1 та ОМТ2 спостерігається суттєве підвищення величин сорбції, що доводить їх ефективність по відношенню до іонів Cr(VI) у порівнянні з вихідним зразком (табл. 1).

Таблиця 1

Сорбційні характеристики матеріалів при $C_0=1$ мг/дм³

Сорбент	Адсорбція, мг/г	Ступінь очищення, %
МТ	0,16	31,77
ОМТ1	0,47	95,10
ОМТ2	0,48	96,25

Результати перевірки ефективності розробленого сорбенту на модельних водах з вмістом іонів Cr(VI) 1 мг/дм³ при рН=6 представлено на рис. 5.

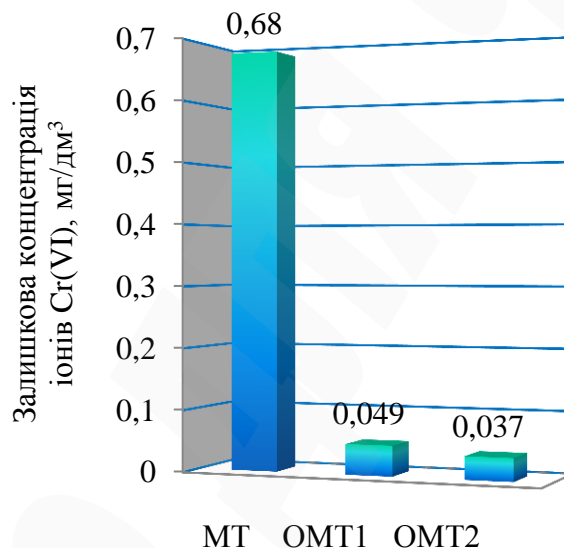


Рис. 5. Залишкові концентрації іонів Cr (VI) після очищення забруднених розчинів монтморилонітом (МТ), органомодифікованою формою монтморилоніту (ОМТ1) та органомодифікованою формою монтморилоніту з подвійним вмістом гексадецилтриметіламмоній броміду (ОМТ2) при рН=6

Дослідження підтверджують, що очищення водних середовищ синтезованими композитами ОМТ1 та ОМТ2 від іонів Cr(VI) досягли рівня гранично-допустимої концентрації (ГДК), що складає 0,05 мг/дм³ [14].

4. Висновки

В процесі модифікування мінералу молекули катіонного ПАР сорбуються не тільки на зовнішній поверхні частинок, а й мігрують між алюмосилікатними пакетами шаруватої структури монтморилоніту, заміщуючи в іонообмінних позиціях іони Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} та ін. Про що свідчить зсув базальних рефлексів в бік більших міжплощинних відстаней на дифрактограмах модифікованих зразків з 1,24 нм до 1,87 нм.

Результати ІЧ-спектроскопії підтвердили, що групам $(-\text{CH}_2-)$ алкільних ланцюгів молекул ГМДМА успішно сорбувалися на поверхні частинок монтморилоніту.

Результати скануючої мікроскопії показали, що монтморилоніт оброблений катіонною ПАР має меншу ступінь агрегації та більш впорядковану структуру у порівнянні з вихідним матеріалом.

Вивчення термічних властивостей органомодифікованих монтморилонітів дозволило уточнити дані рентенофазового аналізу, підтвердили утворення стійких зв'язків між катіонами ПАР і поверхнею монтморилоніту. Це дає можливість проводити направлений синтез органоглин з визначеними властивостями поверхні мінералу.

Синтезовані органомонтморилоніти здатні вилучати до 96,25 % іонів Cr(VI) , що у 3 рази вище, в порівнянні з вихідним монтморилонітом та досягати рівнів очищення ГДК. Таким чином, використання монтморилоніту у якості сировини для отримання сорбентів сприяє комплексному вирішенню питань екології, ресурсозбереження та технології виробництва сорбентів для вилучення аніонних форм важких металів з водних розчинів.

Література

1. HOLEMBIOVSKYI, A. O., KOVALCHUK, I. A., KORNILOVYCH, B. YU., ZHDANIUK, N. V. (2011). Vyluchennia spoluk U(VI) z vod iz vykorystanniam orhanohlyny. *Naukovi visti NTUU «KPI»*, 6, 154–158.
2. Tarasevich, Iu. I., Ovcharenko, F. D. (1975). *Adsorbciia na glinistykh mineralakh*. Kyiv: Naukova dumka, 351.
3. Zhdanyuk, N. (2016). Research of chromium (VI) ion adsorption by montmorillonite modified by cationic surfactants. *Technology Audit and Production Reserves*, 5 (3 (31)), 11–15. doi: <http://doi.org/10.15587/2312-8372.2016.81015>
4. Zhdaniuk, N. V. (2017). Kharakterystyka orhanofilizovanoho palyhorskita ta yoho sporidnenist do khromativ. *Visnyk NTU «KhPI». Seriya: Mekhaniko-tekhnologichni systemy ta komplekсы*, 19 (1241), 11–16.
5. Prus, V., Zhdanyuk, N. (2016). Investigation of removal of hexavalent chromium and divalent cobalt from aqueous solutions by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. *EUREKA: Physics and Engineering*, 5, 81–88. doi: <http://doi.org/10.21303/2461-4262.2016.00163>
6. Brindley, G. W., Brown, G. (1980). *Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification*. London: Miner. Soc., 518. doi: <http://doi.org/10.1180/mono-5>

7. Frank-Kamenskii, V. A. (Ed.) (1983). *Rentgenografiia osnovnykh tipov porodoobrazuiuschikh mineralov (sloistye i karkasnye silikaty)*. Leningrad: Nedra, 359.
8. Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. (2006). *Developments in clay science. V. 1. Handbook of clay science*. Amsterdam: Elsevier, 1224.
9. Jiang, N., Li, P., Wang, Y., Wang, J., Yan, H., Thomas, R. K. (2005). Aggregation behavior of hexadecyltrimethylammonium surfactants with various counterions in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286 (2), 755–760. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.064>
10. Hu, Z., He, G., Liu, Y., Dong, C., Wu, X., Zhao, W. (2013). Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite. *Applied Clay Science*, 75-76, 134–140. doi: <http://doi.org/10.1016/j.clay.2013.03.004>
11. Dixon, J. B., Weed, S. B. (1989). *Minerals in soil environments*. Wisconsin: Soil Science Society of America, 1244.
12. Ivanova, V. P., Kasatov, B. K., Krasavina, T. N., Rozinova, E. L. (1974). *Termicheskii analiz mineralov i gornyx porod*. Leningrad: Nedra, 399.
13. Yariv, S., Cross, H. (2001). *Organo-Clay Complexes and Interactions*. New York: CRC Press, 680.
14. SANPin 4630-88. *Sanitarnye pravila i normy okhrany poverkhnostnykh vod ot zagriazneniia* (1988). Moscow: Izd. Minzdrava SSSR, 67.

The object of research is a natural layered silicate – montmorillonite of the Cherkasy deposit (Ukraine) with the general formula $(Ca,Na)(Al,Mg,Fe)_2(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}] \times nH_2O$. The chemical composition of the mineral: SiO_2 – 51.9 %, Al_2O_3 – 17.10 %, Fe_2O_3 – 7.92 %, MgO – 1.18 %, Na_2O , K_2O and CaO up to 2 % and H_2O – 8.78 %. Montmorillonite is characterized by a significant dispersion of particles and the presence of a large number of sorption centers on its surface is capable of cation exchange. One of the most problematic places is that montmorillonite is practically incapable of removing pollutants present in water as anions. In order to obtain sorbents capable of removing heavy metal anions, the surface of montmorillonite was modified with the cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide.

During the study, X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, and thermal analysis were used to study the structure of the initial montmorillonite and its organomodified forms. The spectrophotometric method is used to study the sorption properties of composites.

The work confirms that hexadecyltrimethylammonium bromide molecules are sorbed not only on the outer surface of the particles, but also migrate between the aluminosilicate packets of the layered structure of montmorillonite. Sorption studies have confirmed that the use of organomodified forms of montmorillonite has increased the degree of extraction of chromium (VI) ions from 32 % to 96 %. The resulting sorbents make it possible to purify contaminated water with a chromium (VI) concentration of 1 mg/dm^3 to the maximum permissible concentrations. This is due to the fact that the organomodification of the surface of montmorillonite has a number of features and allows to change the structure of the original mineral, as well

as recharge the clay surface from negative to positive. This makes it possible to use organoclay to remove inorganic toxicants in anionic forms. Compared with similar known ones, the obtained composites provide the removal of even trace amounts of heavy metal anions from aqueous media.

Keywords: *montmorillonite, organomontmorillonite, -sorption, chromium (VI).*