

Васильев Александр Алексеевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Отдел тонкого неорганического синтеза, термодинамики и кинетики гетерофазных процессов, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАНУ, ул. Кржижановского, 3, г. Киев, Украина, 03680; e-mail: vasalexandr@gmail.com.

Prikhna Tatyana – doctor of technical sciences, corresponding member of NASU, professor, head of Department of Promising technologies of superhigh pressures, dispersed materials and sintering of ceramics, V. Bakul Institute for Superhard Materials of NASU, str. Avtozavodskaya, 2, Kyiv, Ukraine, 04074; e-mail: prikhna@mail.ru.

Barvitskiy Pavlo – PhD-student, Department of Promising technologies of superhigh pressures, dispersed materials and sintering of ceramics, V. Bakul Institute for Superhard Materials of NASU, str. Avtozavodskaya, 2, Kyiv, Ukraine, 04074; e-mail: barvitskp@gmail.com.

Dub Sergiy – doctor of technical sciences, leading researcher, Department of physical-mechanical research and materials nano-testing, V. Bakul Institute for Superhard Materials of NASU, str. Avtozavodskaya, 2, Kyiv, Ukraine, 04074; iz@ism.kiev.ua.

Sverdun Vladimir – PhD, senior researcher, Department of Promising technologies of superhigh pressures, dispersed materials and sintering of ceramics, V. Bakul Institute for Superhard Materials of NASU, str. Avtozavodskaya, 2, Kyiv, Ukraine, 04074, e-mail: sverdun@mail.ru.

Karpets Miroslav – doctor of physical and mathematical sciences, leading researcher, Department of structural chemistry of solid state, Institute for Problems in Material Science of NASU, Ukraine, str. Krzhizhanovsky, 3, Kyiv, Ukraine, 03680; e-mail: mkarpets@ukr.net.

Moshchil Victor – researcher, Department of Promising technologies of superhigh pressures, dispersed materials and sintering of ceramics, V. Bakul Institute for Superhard Materials of NASU, str. Avtozavodskaya, 2, Kyiv, Ukraine, 04074; e-mail: vik_ism@ukr.net.

Muratov Valeriy – PhD, senior researcher, Department of fine inorganic synthesis, thermodynamics and kinetics of heterophase processes, Institute for Problems in Material Science of NASU, str. Krzhizhanovsky, 3, Kyiv, Ukraine, 03680; v.b.muratov@gmail.com.

Vasiliev Olexandr – PhD, senior researcher, Department of fine inorganic synthesis, thermodynamics and kinetics of heterophase processes, Institute for Problems in Material Science of NASU, Ukraine, str. Krzhizhanovsky, 3, Kyiv, Ukraine, 03680; vasalexandr@gmail.com.

УДК 544.723:546.732,766: 547-304.2

Н. В. ЖДАНЮК, О. І. БИКОВ

ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНОФЛІЗОВАНОГО ПАЛИГОРСКИТУ ТА ЙОГО СПОРІДНЕНІСТЬ ДО ХРОМАТИВ

Органоглину синтезували шляхом адсорбції катіонної поверхнево-активної речовини гексадецилтриметиламмоній броміду (ГДТМА) на палигорськіті. У роботі досліджена структура Na-палигорськіта, надано дані РФА. Доведено, що Установлено, що катіони ГДТМА включені в структуру палигорськіта за допомогою сил Ван-дер-Ваальса. Вивчено кінетику процесів адсорбції Cr (VI) з водного розчину на синтезованих композитах. Органопалигорськіт оцінюється як ефективний сорбент для вилучення хроматів із швидкою кінетикою (рівновага встановилася протягом 60 хв) і високою максимальною адсорбцією (14,2 мг/г).

Ключові слова: палигорськіт, органоглина, адсорбція, хром (VI), ГДТМА, РФА, ПАВ.

Органоглину синтезували путем адсорбции катионной поверхностно-активного вещества гексадецилтриметиламмоний бромид (ГДТМА) на палигорскит. В работе исследована структура Na-палигорскита и органоглин, предоставлено данные РФА. Изучена кинетика процессов адсорбции Cr (VI) из водного раствора на синтезированных композитах. Установлено, что катионы ГДТМА включены в структуру палигорскита с помощью сил Ван-дер-Ваальса. Органопалигорскит оценивается как эффективный сорбент для извлечения хроматов с быстрой кинетикой (равновесие установилось в течение 60 мин) и высокой максимальной адсорбции (14,2 мг/г).

Ключевые слова: палигорскит, органоглина, адсорбция, хром (VI), ГДТМА, РФА, ПАВ.

It is established that a change in the surface of palygorskite by cationic surfactants makes it possible to change the sorption properties of the mineral.

The structure of Na-palygorskite and organoclay has been studied, the X-ray diffraction data are provided.

Taking into account the change in the structure of Na-palygorskite and the synthesized organopalygorskites, it can be concluded that the main mechanism of adsorption of HDTMA is an electrostatic interaction with the negatively charged surface of palygorskite. It has been established that the HDTMA cations are incorporated into the structure of palygorskite by means of van der Waals forces.

When a palygorskite HDTMA is added to the suspension in an amount exceeding the CEC of the mineral on the outer surface of the clay minerals, the surfactant forms a bichard coating, which leads to a surface recharge.

The kinetics of Cr (VI) adsorption from an aqueous solution on synthesized composites, as well as the sorption properties of composites with respect to chromates, has been studied.

Organopalygorskite is estimated as an effective sorbent for extraction of chromates with fast kinetics (equilibrium was established within 60 min) and high maximum adsorption (14.2 mg/g).

This makes it expedient to use organopalygorskite as a sorbent for protecting aquatic environments.

Keywords: palygorskite, organoclay, adsorption; chromates; HDTMA, XRD, surfactants.

© Н. В. Жданюк, о. І. Биков. 2017

Вступ. В природних екосистемах хром може знаходитися в декількох ступенях окислення, найбільш небезпечним є Cr(VI) [1], який має чітко виражений канцерогенний ефект. В залежності від концентрації Cr(VI) та pH водного середовища він може існувати в різних стабільних аніонних формах (CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Глинисті мінерали широко застосовують в природоохоронній практиці в якості дешевих сорбентів для вилучення катіонних форм неорганічних токсикантів з водних розчинів. Проте, вони практично не видаляють аніонні форми забруднень. Для підвищення сорбційних властивостей природних силікатів використовують кислотну активацію, гідротермальну обробку, модифікування поверхнево-активними речовинами (ПАР). Зміна поверхні силікатів за допомогою катіонних ПАР дає можливість отримати ефективні та економічні композити для вилучення небезпечних аніонів, таких як Cr(VI), U(VI), As(V) та ін. [2].

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. Під час модифікування поверхні природних силікатів катіонною ПАР відбувається не тільки первинне заповнення моношару на активних центрах мінералу, але й формування бішарового або мозаїчного покриття. [3]. При цьому амонійні групи катіонного ПАР електростатично притягуються до негативно зарядженої поверхні глинистого мінералу, а алкільні ланцюги орієнтуються від поверхні [4]. Формування таких структур можливе за рахунок взаємодії між вуглеводневими радикалами молекул ПАР [3]. В результаті такої модифікації отримуємо позитивно заряджену поверхню, яка має високу спорідненість до іонних забруднень

Дослідження літературних джерел показало, що вивчення сорбції катіонних ПАР на глинистих мінералах було зосереджене на шаруватих силікатах [5]. На їх основі були синтезовані органоглини з високою спорідненістю до аніонів, які успішно використовувалися в якості сорбентів для вилучення аніонів важких металів та радіонуклідів.

У роботі [1] описано синтез органоцеоліту, для модифікації якого використано гексадецилтриметиламоній бромід (ГДТМА). Синтезовані матеріали мали спорідненість до аніонів хрому. На-шабазит модифікований ГДТМА [6] також проявив себе як економічний сорбент для усунення хроматів.

У статті [7] підтверджено здатність палигорськіту, модифікованого ГДТМА сорбувати катіонні ПАР та утворювати композити, які здатні вилучати аніонні форми неорганічних сполук. А також авторами винесене припущення, що механізм адсорбції ГДТМА на палигорськіті має більш складний характер та можливе утворення складних адміцел, які будуть брати участь у адсорбційних процесах.

Проте, в оглянутих публікаціях до цього часу не було систематизовано та комплексно вивчено структуру поверхні органопалигорськітів, а також не досліджено залежність від неї адсорбції аніонів важких металів з водних розчинів, зокрема Cr(VI). Тому вивчення особливостей цих процесів є актуальним, що й складає предмет даної роботи.

Ціль та задачі дослідження. Метою даного дослідження є вивчення структурних особливостей органопалигорськітів різного ступеня модифікування та їх сорбційних властивостей.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати наступні задачі:

- дослідження структури органопалигорськітів;
- вивчення особливостей адсорбції Cr(VI) синтезованими композитами.

Матеріали та методи дослідження структури та сорбційних властивостей органопалигорськітів. Об'єктом дослідження є природний силікат з шарувато - стрічковою структурою – палигорськіт з Черкаського родовища (Україна), з катіонно обмінною ємністю (КОЄ) 0,25 ммоль/г. [8]. Мінерал за своєю структурою займає проміжний тип між стрічковими та шаруватими силікатами. Характеризується наявністю цеолітних каналів та розвинутою вторинною пористою структурою.

Предметом дослідження є структура природного палигорськіту та синтезованих композитів та очищення ними водних розчинів хроматів.

Для модифікування поверхні палигорськіту була взята сіль чотирьохзаміщеного амонію гексадецилтриметиламоній бромід (ГДТМА) – $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, (Merck). Природний палигорськіт попередньо переводили у Na-форму. Мінерал тричі обробляли 1М розчином NaCl у співвідношенні твердої та рідкої фаз T:P = 1:20. Витримка суспензії при кожній обробці складала декілька діб. Після цього проводили багаторазове відмивання зразка дистильованою водою до негативної реакції на Cl⁻ у промивній воді (контролювали якісно по AgNO₃). Зразок позначили як Na – ПГ.

Суспензію Na-ПГ обробляли на ультразвуковому диспергаторі УЗДН-2Т за методикою описаною у роботі [9]. Отриману дисперсію змішували з розчином ГДТМА, при, витримували при температурі 60 °C на протязі 2 год при постійному перемішуванні. Після чого проводили відмивання дистильованою водою до негативної реакції на Br⁻.

Для сорбційних експериментів були обрані зразки, що були модифіковані при співвідношенні КОЄ/ПАР рівними 1:1 та 1:2 та названі ОПГ-1 та ОПГ-2 відповідно. Модифікований мінерал висушували при температурі 105 °C, подрібнювали, просіювали та використовували для подальших експериментів фракцію 0,1-0,2 мм.

Рентгенівський аналіз було проведено за допомогою дифрактометру ДРОН-3М (Російська Федерація), з системою комп'ютерного сканування та запису дифракційної картини. Було використане фільтроване Cu-K α випромінювання.

В сорбційних експериментах використовували розчин дихромату калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 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 1-200 мг/л) за методикою [10]. Іонну силу (0,01М) розчинів встановлювали з допомогою NaCl. Після встановлення адсорбційної рівноваги водну

фазу відділяли центрифугуванням (5000 об/хв) та визначали в ній рівноважну концентрацію металу спектрофотометричним методом (UNICO 2100UV) з використанням реагенту дифенілкарбазиду при довжині хвилі 540 нм для хрому. Сорбцію іонів хрому вивчали при $\text{pH}=7$ та концентрації хрому 10 мг/дм^3 . При такому нейтральному значенні pH домінуючою формою Cr(VI) у водних розчинах є CrO_4^{2-} , при наявності в значно менших кількостях іонів HCrO_4^- і іонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ у слідових концентраціях.

Для визначення оптимальних умов проведення сорбційних експериментів була вивчена кінетика процесів сорбції Cr(VI) Na -палігорськітом та органо-палігорськітами ($I = 0,01$, $C_{\text{Cr(VI)}} = 10 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH} = 7,0$).

Результати дослідження структури та сорбційних властивостей органо-палігорськітів. Дифракційна картина палігорськіту представлена на рис. 1.

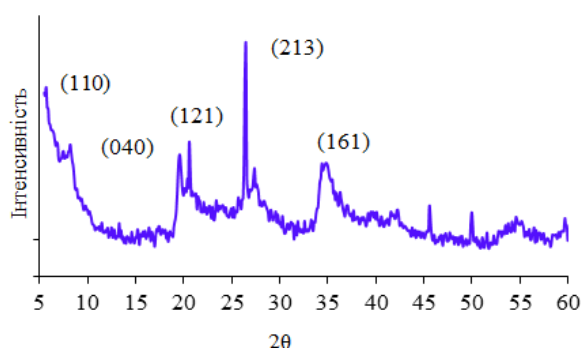


Рис. 1 – Фрагмент дифракційної картини Na -ППГ з позначенням основних піків

Рентгенографічні дані для очищеного зразка Na -ППГ свідчать про його практичну мономінеральність. Періоди кристалічної ґратки (файл 82-1817) є: $a = 12,76 \text{ \AA}$; $b = 17,84 \text{ \AA}$ та $c = 5,24 \text{ \AA}$. Розраховані періоди зразка палігорськіту дорівнюють: $a = 12,904$; $b = 18,341$ та $c = 5,1902$. Міжплощинна відстань $d(hkl)$ для площини (110) дорівнює $10,7 \text{ \AA}$.

Після обробки Na -ППГ спостерігали зміни в його кристалічній структурі. Відбувається зсув піків у бік великих кутів 2θ (Рис. 2), що свідчить про зменшення міжплощинних відстаней $d(hkl)$ кристалічної ґратки. Значно збільшується інтенсивність лінії (110) і ця зміна відповідає стандартній дифракційній картині, тому що цей пік є найбільш інтенсивним. Інші відбиття також змінюють свою відносну інтенсивність $I(hkl)/I(110)$. Значно зменшується інтенсивність піків (121) та (231).

Розрахунок параметрів кристалічної ґратки ОПГ-1 дозволив отримати такі дані: $a = 12,391 \text{ \AA}$; $b = 17,8524 \text{ \AA}$ і $c = 5,2165 \text{ \AA}$.

Порівняння дифрактограм ОПГ-1 та ОПГ-2 (рис. 2) дозволяє зробити висновок, що відбиття з однаковими індексами відносно не змінені, але їх інтенсивність відрізняється. У ОПГ-2 інтенсивність більшості піків вища.

Це свідчить про рівність періодів кристалічної ґратки і, можливо, більшу її досконалість.

Ефективність очищення вод від забруднення катіонами металів з використанням Na -ППГ та органо-палігорськітів була вивчена нами на прикладі іонів Cr(VI) .

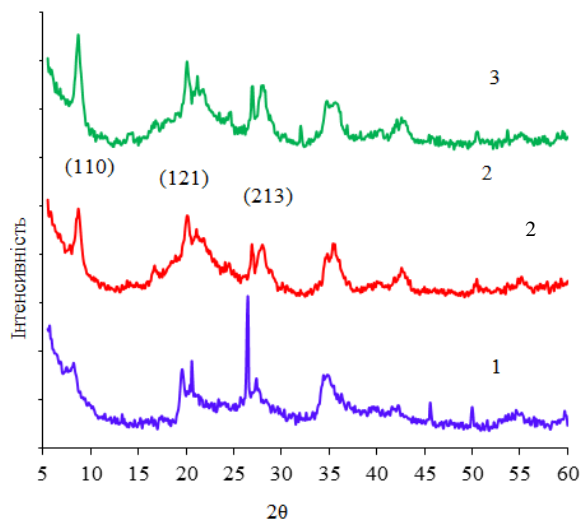


Рис. 2 – Дифрактограми зразків Na -ППГ (1) та модифікованих палігорськітів ОПГ-1 (2) та ОПГ-2 (3)

Для визначення оптимальних умов проведення сорбційних експериментів була досліджена кінетика процесів сорбції Cr(VI) Na -палігорськітом та органо-палігорськітами ($I = 0,01$, $C_{\text{Cr(VI)}} = 10 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH} = 7,0$). Отримані залежності представлено на рис. 3.

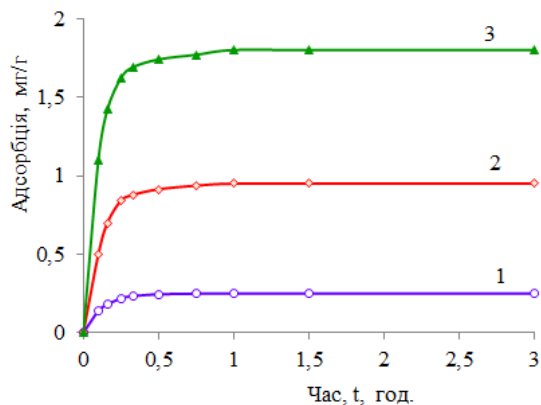


Рис. 3 – Кінетика сорбції Cr(VI) : Na – ППГ (1); ОПГ-1 (2); ОПГ-2 (3)

На рис. 4 представлені ізотерми сорбції іонів Cr(VI) композиційними матеріалами. Для порівняння показано залежності величин адсорбції іонів

Cr(VI) (a , мг/г) палігорськітом та органо-палігорськітами від рівноважної концентрації металу в розчині (C_p , мг/дм^3). Як видно з рисунку сорбція на природних зразках аніонних форм Cr(VI) , навіть при значних їх концентраціях в розчині, є незначною. В той же час, для модифікованих зразків спостерігається суттєве підвищення величин сорбції, що досягає $3,5 \text{ мг/г}$ та $14,2 \text{ мг/г}$.

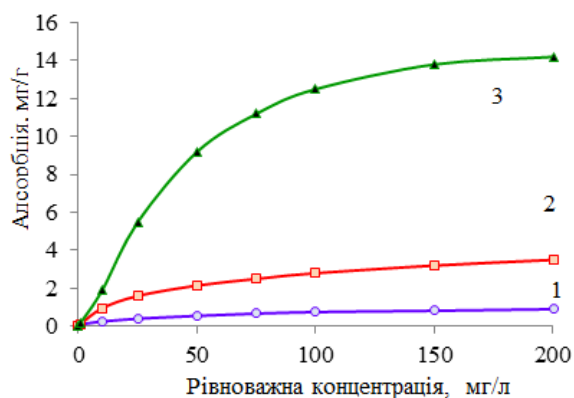


Рис. 4 – Ізотерми сорбції Cr (VI) сорбентами при pH=7: Na – ПГ (1); ОПГ-1 (2); ОПГ-2 (3)

Обговорення результатів дослідження структури та сорбційних властивостей органо-палігорськітів. Автоматичний розрахунок співпадіння картини із стандартною дифрактограмою за допомогою програми «Match» визначив відповідність файлу 82-1873 (PDF base) з коефіцієнтом FoM 0,8823. Коефіцієнт FoM характеризує якість співпадіння експериментальної дифрактограми з урахуванням відповідності положень піків і їх інтенсивності. Значений файл відповідає палігорскіту з орторомбічною кристалічною ґраткою і хімічною формулою $(Mg_{2.074}Al_{1.026})(Si_4O_{10.48})_2(OH)_2(H_2O)_{10.68} \cdot Na$ -ПГ, що використовується у роботі має, порівняно з вказаним стандартним, збільшені міжплоскіні відстані і, відповідно, періоди кристалічної ґратки.

Слід зазначити, що дифракційна картина має високі значення фону, що може свідчити про наявність кристалічно неупорядкованої речовини. Другою особливістю використаного палігорскіту з точки зору кристалічної структури є можливість наявності інших структурних форм, серед яких можна назвати палігорскіт з моноклінною кристалічною ґраткою – файл 82-1872 (коефіцієнт FoM 0,8804), хімічна формула речовини $(Mg_{0.669}Al_{0.331})_4(Si_4O_{10})_2(OH)_2(H_2O)_8$.

Отримані дані дослідження кінетики сорбції Cr (VI) (рис. 4) вказують на достатньо високу швидкість протікання сорбційних процесів в системі «органопалігорскіт – Cr (VI)». Так, вже за 10–15 хвилин видалається більше 90 % іонів Cr (VI), а 1 години цілком достатньо для досягнення сорбційної рівноваги. Ця тривалість сорбційних експериментів і була використана в подальших дослідженнях.

Для сорбційних експериментів були обрані зразки, що були модифіковані ПАР при співвідношенні КОС/ПАР = 1:1 та 1:2. Як видно з отриманих результатів, при таких кількостях ГДТМА у вихідному розчині відбувається не тільки первинне заповнення моношару при адсорбції катіонного ПАР на активних центрах палігорскіту, а і формування наступного шару, за рахунок гідрофобних взаємодій, з утворенням на поверхні асоціатів ПАР – подвійного шару ПАР [11]. Цей процес супроводжується зміною заряду поверхні з негатив-

ного на позитивний, що і обумовлює максимальну сорбцію аніонів CrO_4^{2-} [12].

Враховуючи, що отримані результати адсорбції Cr (VI) на ОПГ-2 дали підвищені значення, можна стверджувати, що при внесенні у суспензію ПАР понад КОС на відкритих іонообмінних центрах мінералу можливе утворення складних адміцел (рис. 5), які беруть участь у сорбції аніонів.

А також можлива сорбція Cr (VI) ГДТМА, які не пов'язані з поверхнею мінералу.

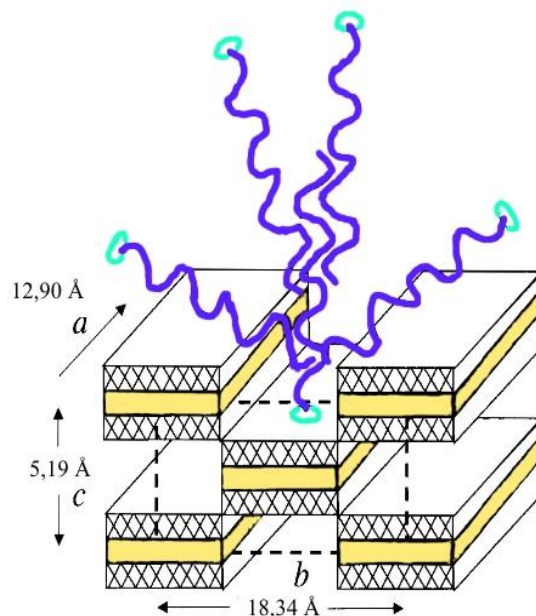


Рис. 5. Схема можливого розміщення адміцели ПАР на палігорскіті [7].

Висновки. В результаті проведених досліджень встановлено, що модифікування поверхні шарувато-стрічкових силікатів катіонними ПАР, дає можливість змінювати сорбційні характеристики матеріалу. При введенні у систему ГДТМА у кількості, що перевищує КОС мінералу на зовнішній поверхні глинистих мінералів ПАР утворює бiшарове покриття, що призводить до перезарядки поверхні. Враховуючи зміну структури Na-палігорскіту і синтезованих органо-палігорскітів, можна зробити висновок, що основний механізм адсорбції ГДТМА – це електростатична взаємодія з негативнозарядженою поверхнею палігорскіту.

Синтезовані композити здатні забезпечити ефективне видалення з водних розчинів неорганічних токсикантів в аніонних формах, у тому числі і хроматів. Це робить доцільним використання органо-палігорскіту у якості сорбенту для охорони водних середовищ.

Список літератури:

1. Swarnakar, V. Sorption of Cr (VI) & As (V) on HDTMA – Modified Zeolites [Text] / V. Swarnakar, N. Agrawal, R. Tomar // International Journal of Scientific & Engineering Research. – 2011. – Vol. 2, Issue 5. – P. 1–9.
2. Bergaya, F. Handbook of clay science. Vol. 1 [Text] / F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – 1224 p.

3. Xu, S. Cationic Surfactant Sorption to a Vermiculitic Subsoil via Hydrophobic Bonding [Text] / S. Xu, S. A. Boyd // Environmental Science & Technology. – 1995. – Vol. 29, Issue 2. – P. 312–320. doi: [10.1021/es00002a006](https://doi.org/10.1021/es00002a006)
 4. Mittal, V. Physical adsorption of organic molecules on the surface of layered silicate clay platelets: A thermogravimetric study [Text] / V. Mittal, V. Herle // Journal of Colloid and Interface Science. – 2008. – Vol. 327, Issue 2. – P. 295–301. doi: [10.1016/j.jcis.2008.08.036](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.08.036)
 5. Anderson, M. A. Properties of Water in Calcium- and Hexadecyltrimethylammonium-Exchanged Bentonite [Text] / M. A. Anderson // Clays and Clay Minerals. – 1999. – Vol. 47, Issue 1. – P. 28–35. doi: [10.1346/ccmn.1999.0470103](https://doi.org/10.1346/ccmn.1999.0470103)
 6. Majdan, M. Characteristics of chabazite modified by hexadecyltrimethylammonium bromide and of its affinity toward chromates [Text] / M. Majdan, S. Pikus, Z. Rzączyńska, M. Iwan, O. Maryuk, R. Kwiatkowski, Henryk Skrzypek // Journal of Molecular Structure. – 2006. – Vol. 791, Issue 1-3. – P. 53–60. doi: [10.1016/j.molstruc.2005.12.043](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.12.043)
 7. Li, Z. Removal of Anionic Contaminants using Surfactant-modified Palygorskite and Sepiolite [Text] / Z. Li, C. A. Willms, K. Kniola // Clays and Clay Minerals. – 2003. – Vol. 51, Issue 4. – P. 445–451. doi: [10.1346/ccmn.2003.0510411](https://doi.org/10.1346/ccmn.2003.0510411)
 8. Тарасевич, Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды [Текст] / Ю. И. Тарасевич. – Киев: Наукова Думка, 1981. – 208 с.
 9. Zhanyuk, N. Obtaining stabilized nanodispersed iron based on organophilized montmorillonite [Text] / N. Zhanyuk, I. Kovalchuk, B. Kornilovych // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – Vol. 5, Issue 6 (83). – P. 23–28. doi: [10.15587/1729-4061.2016.79452](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.79452)
 10. Лурье, Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод [Текст] / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
 11. Xu, S. Cationic Surfactant Adsorption by Swelling and Nonswelling Layer Silicates [Text] / S. Xu, S. A. Boyd // Langmuir. – 1995. – Vol. 11, Issue 7. – P. 2508–2514. doi: [10.1021/la00007a033](https://doi.org/10.1021/la00007a033)
 12. Голембіовський, А. О. Зміна структури поверхні монтморилоніту при адсорбції катіонних поверхнево активних речовин [Текст] / А. О. Голембіовський, А. М. Брезичька, Л. М. Спасьонова // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – Т. 4, № 6 (70). – С. 53–57. doi: [10.15587/1729-4061.2014.26043](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2014.26043)
1. Swarnakar, V., Agrawal, N., Tomar, R. (2011). Sorption of Cr (VI) & As (V) on HDTMA –Modified Zeolites. International Journal of Scientific & Engineering Research, 2 (5), 1–9.
 2. Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. (2006). Handbook of clay science. Vol. 1. Amsterdam: Elsevier, 1224.
 3. Xu, S., Boyd, S. A. (1995). Cationic Surfactant Sorption to a Vermiculitic Subsoil via Hydrophobic Bonding. Environmental Science & Technology, 29 (2), 312–320. doi: [10.1021/es00002a006](https://doi.org/10.1021/es00002a006)
 4. Mittal, V., Herle, V. (2008). Physical adsorption of organic molecules on the surface of layered silicate clay platelets: A thermogravimetric study. Journal of Colloid and Interface Science, 327 (2), 295–301. doi: [10.1016/j.jcis.2008.08.036](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.08.036)
 5. Anderson, M. A. (1999). Properties of Water in Calcium- and Hexadecyltrimethylammonium-Exchanged Bentonite. Clays and Clay Minerals, 47 (1), 28–35. doi: [10.1346/ccmn.1999.0470103](https://doi.org/10.1346/ccmn.1999.0470103)
 6. Majdan, M., Pikus, S., Rzączyńska, Z., Iwan, M., Maryuk, O., Kwiatkowski, R., Skrzypek, H. (2006). Characteristics of chabazite modified by hexadecyltrimethylammonium bromide and of its affinity toward chromates. Journal of Molecular Structure, 791 (1-3), 53–60. doi: [10.1016/j.molstruc.2005.12.043](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.12.043)
 7. Li, Z., Willms, C. A., Kniola, K. (2003). Removal of Anionic Contaminants using Surfactant-modified Palygorskite and Sepiolite. Clays and Clay Minerals, 51 (4), 445–451. doi: [10.1346/ccmn.2003.0510411](https://doi.org/10.1346/ccmn.2003.0510411)
 8. Tarasevich, Yu. I. (1981). Prirodnye sorbenty v processah oshchistki vody. Kyiv: Naukova Dumka, 208.
 9. Zhanyuk, N., Kovalchuk, I., Kornilovych, B. (2016). Obtaining stabilized nanodispersed iron based on organophilized montmorillonite. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 5 (6 (83)), 23–28. doi: [10.15587/1729-4061.2016.79452](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.79452)
 10. Lur' Yu. (1989). Analiticheskaya khimiya promyshlennykh vod., 448 p.
 11. Xu, S., Boyd, S. A. (1995). Cationic Surfactant Adsorption by Swelling and Nonswelling Layer Silicates. Langmuir, 11 (7), 2508–2514. doi: [10.1021/la00007a033](https://doi.org/10.1021/la00007a033)
 12. Holembov's'kyu, A. O., Brezyts'ka, A. M., Spas'ono'va, L. M. (2014). Change of montmorillonite surface structure with cationic surfactants adsorption. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 4 (6 (70)), 53–57. doi: [10.15587/1729-4061.2014.26043](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2014.26043)

Надійшла (received) 05.05.2016

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Характеристика структури органофілізованого палігорськіту і його спорідненість по відношенню до хроматів/ Жданюк Н. В., Биков О. І. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Механіко-технологічні системи та комплекси. – Харків : НТУ «ХПІ», 2017. – No 19(1241). – С.11–16. – Бібліогр.: 12 назв. – ISSN 2079-5459.

Характеристика органофілізованого палігорскита и его сродство по отношению к хроматам/ Жданюк Н. В., Биков О. И. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Механіко-технологічні системи та комплекси. – Харків : НТУ «ХПІ», 2017. – No 19(1241). – С.11–16. – Бібліогр.: 12 назв. – ISSN 2079-5459.

Characteristics of organophilized palygorskite and of its affinity toward chromates/ Zhanyuk N., Bykov O. // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Mechanical-technological systems and complexes. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2017. – No 19 (1241). – P.11–16. – Bibliogr.:12. – ISSN 2079-5459

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Жданюк Наталія Василівна – асистент, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», асистент кафедри «Хімічної технології кераміки та скла», пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056, e-mail: zhanyukn.kpi@gmail.com.

Биков Олександр Іванович – кандидат технічних наук, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, провідний науковий співробітник відділу фізичного матеріалознавства, вул. Академіка Кржижановського, 3, м. Київ, Україна, 03680, e-mail: pavelbykov1@gmail.com

Жданюк Наталія Васильевна – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского», асистент кафедри «Химической технологии керамики и стекла», пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056, e-mail: zhanyukn.kpi@gmail.com.

Быков Александр Иванович – кандидат технических наук, Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, ведущий научный сотрудник отдела физического материаловедения, ул. Академика Кржижановского, 3, г. Киев, Украина., 03680, e-mail: pavelbykov1@gmail.com.

Zhdanyuk Nataliya – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", assistant, department of chemical technology of ceramics and glass, pr. Peremogy, 37, Kyiv, Ukraine, 03056, e-mail: zhdanyukn.kpi@gmail.com.

Bykov Alexander – PhD, Institute of Materials Science. IM Frantsevich NAS of Ukraine, a leading researcher of physical material, Krzhizhanovskogo str., 3, Kyiv, Ukraine, 03680, e-mail: pavelbykov1@gmail.com.

УДК 539.3

А. С. БОГАТИРЧУК, В. М. РОМАНЕНКО

ВИЗНАЧЕННЯ НАПРУЖЕНОГО СТАНУ НАВКОЛО ОТВОРІВ В ЦИЛІНДРИЧНІЙ ОБОЛОНЦІ ІЗ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРІАЛУ

Розглядається розрахунок напружено-деформованого стану циліндричної оболонки з двома круговими отворами з композитного матеріалу, який вважається ортотропним. Для такого класу задач приймаються гіпотеза прямих ліній Тимошенка. Для розв'язку застосовуємо метод скінченних елементів. Результати досліджень можуть бути використані в різноманітних галузях техніки, зокрема в хімічній та харчовій промисловості.

Ключові слова: Оболонка, круговий отвір, композитний матеріал, ортотропний матеріал, метод скінченних елементів, гіпотеза Тимошенка, напружений стан, деформація, ізопараметричний елемент.

Рассматривается расчет напряженно-деформируемого состояния цилиндрической оболочки с двумя круговыми отверстиями из композитного материала, который является ортотропным. Для такого класса задач принимается гипотеза прямых линий Тимошенко.

Для решения применяется метод конечных элементов. Результаты исследований могут быть использованы в различных областях техники, в частности, в химической и пищевой промышленности.

Ключевые слова: Оболочка, круговое отверстие, композитный материал, ортотропный материал, метод конечных элементов, гипотеза Тимошенко, напряженное состояние, деформация, изопараметрический элемент.

We consider the calculation of stress-strain state of the cylindrical shell with two circular holes of composite material, which is orthotropic. For this class of problems the hypothesis of the straight line for the whole shell package and Timoshenko kinematic hypothesis are accepted, according to them initially normal to the coordinate plane the shell element after deformation remains straight but not perpendicular to the surface of the deformed coordinate without changing its length. The finite-element method is applied for solution.

The result of the investigation is the algorithm of the stress-strain state of cylindrical shells with holes, made of orthotropic material. Also this algorithm was created in the C++ language and specific numerical results were obtained with using this algorithm.

As a scientific innovation the problem for calculation of the stress-strain state in the orthotropic shell with holes using the finite-element method was formulated and solved.

The practical significance of the developed method of such problems calculation is that the research results can be used in various fields of technology, particularly in the chemical and food industries.

Keywords: shell, circular hole, composite material, orthotropic material, finite-element method, Timoshenko hypothesis, state of stress, deformation, isoperimetric element.

Вступ. Зараз спостерігається розширення класу конструкційних матеріалів і вдосконалення їх властивостей. Такими, зокрема, є композитні матеріали, які дозволяють часто уникнути тих проблем, які доводиться вирішувати при експлуатації традиційних матеріалів [1]. В свою чергу, інтенсивне впровадження композитних матеріалів потребує розробки розрахункових моделей і методів, що враховують особливості структури і поведінки цих матеріалів. До таких особливостей, як відомо, належать їх анізотропія, шаруватий характер і порівнянно низька міцність і жорсткість в напрямках, що не збігаються з напрямками армування. Ці особливості ускладнюють розрахункові моделі [2].

Як елементи конструкцій в різних областях промисловості часто використовуються оболонки з отворами, виготовлені з композитних матеріалів. Тому вони потребують вдосконалення та розробки нових методів дослідження напружено-деформованого стану в них [3].

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. Основні результати розв'язку задач розрахунку напружено-деформованого композитних

оболонки з отворами стану відображені в монографіях [4, 5].

Напружений стан композитних оболонки з одним круговим отвором на основі гіпотези Тимошенка досліджено в роботах [6, 7], а з двома круговими отворами (трансверсально-ізотропний матеріал) [8].

Ціль та задачі дослідження. Метою є дослідження напружено деформованого стану в композитній циліндричній оболонці з отворами, матеріал якої є ортотропним. Зауважимо, що в порівнянні з ізотропними та трансверсально-ізотропними, ортотропія суттєво ускладнює розрахункові схеми. Тому метою даного дослідження є як отримання конкретних практичних результатів так і вивід загальних формул для формування матриці жорсткості.

Постановка задачі. Розглянемо напружений стан циліндричної оболонки із композитного матеріалу, послабленої двома круговими отворами, розміщеними на одній твірній. А криволінійна система координат (α, β) розміщена так, що вісь α збігається з твірною, а вісь β збігається з

© А. С. Богатирчук, В. М. Романенко. 2017