

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

БОНДАРЄВА АНТОНІНА ІГОРІВНА

УДК 666.3-127:66.067.124+628.316.08](043.3)

ДИСЕРТАЦІЯ
ПОРИСТІ КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ГЛИН УКРАЇНИ

161 Хімічні технології та інженерія

16 Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ А. І. Бондарєва

Науковий керівник Тобілко Вікторія Юріївна, кандидат технічних наук, доцент

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Бондарєва А.І. Пористі керамічні матеріали на основі глин України. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2023.

Дисертація присвячена створенню нових функціональних матеріалів на основі дешевої та доступної сировини для захисту природних водних систем від забруднення сполуками арсену (V) та хрому (VI). Важкі метали можуть надходити в навколишнє середовище як в результаті процесів природного вилуговування іонів металів із ґрунтів та поліметалевих руд, так і через діяльність підприємств кольорової металургії, радіотехнічної, електронної та електрохімічної промисловості. Потрапляння до людського організму таких токсичних елементів, як As (V) та Cr (VI), може призводити до різних хронічних захворювань. Ефективними при очищенні вод від іонів важких металів є сорбційні методи. Це обумовлено здатністю сорбційних матеріалів видаляти із природних і стічних вод іони металів, які знаходяться в дуже низьких концентраціях порівняно з іншими забруднювачами.

При очищенні великих об'ємів забруднених вод особливу роль мають економічні аспекти пропонованих технологій. Суттєві переваги повинні мати технології водоочищення з використанням матеріалів на основі, так званих, «low-cost» сорбентів. Перспективним напрямком у процесах очищення вод від різних неорганічних забруднень, в тому числі, іонів важких металів, є застосування природних силікатів, які поєднують достатньо високу ефективність з низькою вартістю, доступністю, механічною міцністю та хімічною стійкістю. Для покращення сорбційних характеристик шаруватих силікатів щодо іонів важких металів проводять модифікування їх поверхні, використовуючи різні методи, зокрема, хімічні (обробка кислотами, лугами, органічними та неорганічними сполуками) та фізичні (термічна обробка та механоактивація). Однак, їх широке

використання є суттєво обмеженим у зв'язку з високою дисперсністю в природному стані і неможливістю, таким чином, створення безперервних технологічних процесів. Одним із шляхів вирішення цього питання є проведення гранулювання дисперсних мінералів.

В той же час процеси формування поруватої структури при термічній обробці дисперсій, яка є основною операцією при одержанні гранульованих сорбентів на основі шаруватих силікатів, вивчені недостатньо. Це не дозволяє цілеспрямовано підійти до регулювання сорбційних властивостей таких матеріалів та стримує їх широке застосування в технології водоочищення. У зв'язку з цим актуальним є вивчення особливостей структуроутворення і визначення можливостей регулювання параметрами поруватої структури шаруватих силікатів у процесі гранулювання і термічної обробки, а також сорбції іонів металів на них. Крім того, враховуючи те, що гранулювання порошкоподібних сорбентів призводить до зниження сорбційних характеристик природних мінералів, важливим є розгляд питання підвищення адсорбційної здатності гранульованих силікатних матеріалів щодо іонів металів шляхом модифікування їх поверхні.

У першому розділі проведено аналіз стану наукових досліджень, пов'язаних із методами одержання пористих матеріалів, їх властивостей та сфери застосування. Особливу увагу приділено процесам структуроутворення при отриманні поруватих композитів на основі природних глинистих мінералів. Розглянуто особливості хімії поверхні силікатних композитів. Показано, що модифікування поверхні алюмосилікатів, шляхом нанесення на їх поверхню ферумвмісних сполук (нульвалентного заліза, оксигідроксидів металів), підвищує їх адсорбційну здатність щодо аніонних форм токсикантів. Для більш широкого використання такого роду матеріалів важливим є питання одержання гранульованих сорбційних матеріалів із використанням глинистих дисперсій. У зв'язку з цим актуальними слід вважати дослідження, спрямовані на одержання ефективних поруватих сорбентів на основі алюмосилікатів та вивчення фізико-хімічних особливостей очищення вод, що містять сполуки важких металів.

У другому розділі описано підготовку природних глинистих мінералів (каолініту, монтморилоніту, сапоніту) для дослідження. Описано методики одержання ферумвмісних поруватих керамічних матеріалів на основі кислотно активованого каолініту, пористого носія на основі монтморилоніту, природного сапоніту та гранульованих сорбентів. Достовірність отриманих результатів забезпечена застосуванням сучасних методів експериментальних досліджень. В роботі були використані: рентгенографічний метод аналізу для контролю мономінеральності зразків природних глинистих мінералів та визначення фазового складу синтезованих пористих керамічних матеріалів; метод ІЧ-спектроскопії для контролю процесів структуроутворення та модифікації поверхні керамічних матриць; рентген-флюорисцентний аналіз для визначення елементного складу досліджуваних зразків; метод низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту для визначення характеристик пористої структури; термогравіметричний аналіз для визначення температурних показників фазових та структурних переходів у зразках; скануючу електронну мікроскопію з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією для дослідження морфології поверхні матеріалів; метод атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою для визначення вихідних та рівноважних концентрацій важких металів у розчині.

Третій розділ присвячено вивченню структурно-сорбційних характеристик та фізико-хімічних властивостей пористих матеріалів на основі каолініту. В ході проведених експериментів одержано кислотно активований каолініт, який має вищу поруватість та величину питомої поверхні, ніж природний каолініт. Встановлено, що проведення кислотної активації метакаолініту із використанням ультразвукової диспергації впродовж 1 години приводить до одержання керамічної матриці із величиною питомої поверхні, яка складає $200 \text{ м}^2/\text{г}$. При чому зразок, який активували в кислоті при 80°C протягом 4 годин, має значення питомої поверхні біля $140 \text{ м}^2/\text{г}$. Показано, що модифікування кислотно активованого метакаолініту нульвалентним залізом, феригідритом та оксигідрооксидами заліза/кобальту значно підвищує сорбційну здатність по відношенню до іонів арсену та хрому. При цьому зразки, на які нанесено оксигідрооксидами металів,

проявляють більшу спорідненість до аніонів, ніж матеріали на основі нульвалентного заліза. Вивчення впливу пороутворювача (полівініловий спирт, целюлоза, активоване вугілля) на структуроутворення у керамічних гранулах, модифікованих, нульвалентним залізом, показало, що найбільшу ефективність по відношенню до аніонів хрому та арсену проявляють зразки, при формуванні яких додавали целюлозу.

У четвертому розділі приведені результати дослідження структурно-сорбційних характеристик та фізико-хімічні властивостей пористих матеріалів на основі монтморилоніту та сапоніту. Встановлено, що пориста структура керамічного носія на основі монтморилоніту, залежить від умов темплатного синтезу, зокрема, кількості внесеної катіонної поверхнево-активної речовини та співвідношення тетраетоксисилану до глинистої речовини. Показано, що за визначених умов експерименту можна отримати пористий матеріал, який має величину питомої поверхні $224 \text{ м}^2/\text{г}$. Після модифікування пористого монтморилоніту ферумвмісними сполуками встановлено, що їх сорбційна здатність по відношенню до аніонних забруднень зростає, у порівнянні з вихідним мінералом. При чому оксигідроксиди заліза/кобальту значно краще видаляють сполуки хрому та арсену із вод, ніж нульвалентне залізо. Аналогічна тенденція спостерігається при нанесенні активного шару на сапоніт.

У п'ятому розділі запропоновано принципову технологічну схему одержання композиту на основі природної сировини (сапонітової глини Ташківського родовища) та оксигідроксидів заліза/кобальту, який проявляє високу адсорбційну здатність до аніонів As (V) та Cr (VI). Показано, що дану технологію можна реалізувати на території діючого підприємства завдяки обраному технологічному обладнанню, що є традиційним для заводів із виробництва будівельної кераміки. Обрано спосіб утилізації відпрацьованого ферумвмісного сорбенту, який використовували для очищення забрудненого сполуками Cr (VI) модельного розчину за керамічною технологією. Встановлено, що додавання відпрацьованого сорбенту до складу керамічної шихти, впливає на механічні та структурні властивості випаленого матеріалу. Показано, що при збільшенні його

вмісту з 5 до 15 % поруватість керамічних матеріалів підвищується на 2 % у порівнянні зі зразком без відпрацьованого сорбенту. Встановлено, що додавання ферумвмісного сорбційного матеріалу в керамічну шихту не суттєво впливає на міцність зразків на згин у вивчених умовах. Проведено дослідження щодо міцності зв'язування хрому(VI) з керамічною матрицею після випалу при температурі 1050 °C. Встановлено, що через 2 місяці безперервного перебування зразків в розчинах, що моделюють середовища потенційної їх експлуатації, практично не відбувається вимивання хрому.

У роботі вперше досліджено особливості структуроутворення і визначено можливості регулювання параметрами поруватої структури шаруватих силікатів у процесах одержання порошкоподібних керамічних матриць та гранулюванні. Вивчено сорбційні властивості ферумвмісних керамічних матеріалів по відношенню до найбільш небезпечних токсикантів – сполук арсену та хрому. Показано, що утилізація відпрацьованих сорбентів за керамічною технологією приводить до міцного зв'язування екотоксикантів і унеможливорює їх вилуговування у навколишнє середовище.

Практична значимість роботи полягає в тому, що отримані експериментальні результати досліджень можуть бути використані при розробці сорбційних технологій для очищення вод від забруднення аніонами хрому та арсену. Показано, що відпрацьовані ферумвмісні сорбенти можна утилізувати за керамічною технологією.

Ключові слова: глинисті мінерали, керамічні матриці, модифікування, золь-гель технологія, нульвалентне залізо, оксигідроксида металів, структурні характеристики, морфологія, важкі метали, очищення води, адсорбція, утилізація

Список публікацій здобувача:

Статті у наукових фахових виданнях України категорії «Б»:

1. **Bondarieva, A., Tobilko, V.** (2023). Obtaining and study of physical-chemical properties of porous materials based on kaolin. *Technology Audit and*

Production Reserves, 3 (3 (71)), 30–34. doi: <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2023.283177>

2. **Bondarieva, A.**, Yaichenia, I., Zahorodniuk, N., Tobilko, V., Pavlenko, V. (2022). Water purification from cationic organic dyes using kaolin-based ceramic materials. *Technology Audit and Production Reserves*, 2 (3 (64)), 10–16. doi: <http://doi.org/10.15587/2706-5448.2022.254584>

3. **Bondarieva, A.**, Tobilko, V., Kholodko, Yu., Kornilovych, B. (2019). Obtaining of iron-containing silicate composites for contaminated water purification from arsenic compounds. *Technology Audit and Production Reserves*, 3 (3 (47)), 14–19. doi: <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2019.173710>

Статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у міжнародних базах даних:

4. Kovalchuk, I., Kornilovych, B., Tobilko, V., **Bondarieva, A.**, Kholodko, Yu. (2022). Adsorption removal of heavy metal ions from multi-component aqueous system by clay-supported nanoscale zero-valent iron. *Journal of Dispersion Science and Technology*. doi: <https://doi.org/10.1080/01932691.2022.2127754> Журнал цитується наукометричними базами даних Scopus і Web of Science (ISSN: 01932691). За даними SCImago Journal and Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q3 (2022).

5. Kholodko, Y., **Bondarieva, A.**, Tobilko, V., Pavlenko, V., Melnychuk, O., Glukhovskiy, V. (2022). Synthesis and characterization of kaolinite-based granular adsorbents for the removal of Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), and Cr(VI) from contaminated water. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4 (10 (118)), 6–13. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.262994> Журнал цитується у наукометричній базі даних Scopus (ISSN: 17293774). За даними SCImago Journal and Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q3 (2022).

6. **Bondarieva, A. I.**, Tobilko, V. Yu., Kholodko, Yu. M., Kornilovych, B. Yu., Zahorodniuk, N.A. (2022). Efficient removal of arsenic(v) from water using iron-containing nanocomposites based on kaolinite. *Voprosy khimii i khimicheskoi*

tehnologii, 1, 11-18. Журнал цитується у наукометричній базі даних Scopus (ISSN: 03214095). За даними SCImago Journal and Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q3 (2022). doi: <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2022-140-1-11-18>

Тези доповідей:

7. **Bondarieva, A.**, Tobilko, V. (2023). The impact of chemical activation on the structure and surface characteristics of kaolin. Book of Abstracts IEEE 13th International Conference “Nanomaterials: Applications & Properties” (IEEE NAP-2023). Bratislava, Slovakia, Sept. 10-15, 2023. (Abstract ID #0799).

8. **Bondarieva, A.I.**, Tobilko, V. Yu., Gumenna, M.A. (2023). Functionalization of montmorillonite clay composite by grafting with organic compounds. Abstract Book of participants of the International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2023). Bukovel, Ukraine, August 16-19, 2023, 199.

9. Германюк, М., **Бондарєва, А.** (2023). Гранульовані керамічні матеріали для захисту навколишнього середовища. Композиційні матеріали: монографія за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.), 177-180.

10. **Bondarieva, A.**, Tobilko, V. (2022). Porous nanocomposite based on natural clay minerals. Book of Abstracts IEEE 12th International Conference “Nanomaterials: Applications & Properties” (IEEE NAP-2022). Krakow, Poland, Sept.11-16, 2022. (Abstract ID #NEE-0109).

11. **Bondarieva, A.**, Yu, J., Tobilko, V. (2022). Saponite based composite materials for removal of inorganic toxicants. Abstract Book of participants of the International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2022). Lviv, Ukraine, August 25-27, 2022, 276.

12. **Бондарєва, А.І.**, Яйчєня, І.М., Тобілко, В.Ю. (2021). Синтез ферумвмісних силікатних композитів. XV Міжнародна науково-практична

конференція магістрантів та аспірантів «Теоретичні та практичні дослідження молодих науковців». Харків, Україна, 01-03 грудня, 2021, 376.

13. **Бондарєва, А.І.,** Холодько, Ю.М., Тобілко, В.Ю. (2021). Очищення вод від арсенат-іонів ферумвмісним силікатним композитом. VII Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти». Київ, Україна, 25-26 листопада, 2021, 95-96.

14. **Bondarieva, A.,** Tobilko, V., Kornilovych, B. (2021). The effect of cationic surfactant on the structural properties of montmorillonite-based functional materials. 4th EastWest Chemistry Conference. October 7-9, 2021, 108-109.

15. **Бондарєва, А.І.,** Загороднюк, Н.А., Тобілко, В.Ю. (2021). Очищення вод від синтетичних барвників силікатними матеріалами на основі метакаолініту. XIV Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми екології та енергозбереження». Миколаїв, Україна, 17-19 вересня, 2021, 99-100.

16. **Бондарєва, А.І.,** Холодько, Ю.М., Тобілко, В.Ю. (2021). Очищення вод від арсену (V) матеріалами на основі нанодисперсного заліза. XXII Міжнародна науково-практична конференція «Екологія. Людина. Суспільство». Київ, Україна, 20-21 травня, 2021, 95-98. doi: <https://doi.org/10.20535/EHS.2021.233065>

17. **Бондарєва, А.І.,** Тобілко, В.Ю., Корнілович, Б.Ю. (2021). Синтез функціональних керамічних матеріалів. IV Міжнародна (XIV Українська) наукова конференція студентів, аспірантів, молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2021)». Вінниця, Україна, 23-25 березня, 2021, 129.

18. **Бондарєва, А.І.,** Тобілко, В.Ю. (2020). Композиційні наноструктуровані матеріали на основі монтморилоніту. XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». Київ, Україна, 20-22 травня, 2020, 66.

19. **Бондарєва, А.І.,** Загороднюк, Н.А., Тобілко, В.Ю. (2020). Мезопоруватий композиційний сорбент на основі бентоніту. VIII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. Київ, Україна, 22-23 травня, 2020, 63.

Статті в інших наукових виданнях, що носять апробаційний характер:

20. **Бондарєва, А.І.**, Холодцько, Ю.М., Тобілко, В.Ю., Корнілович, Б.Ю. (2021). Видалення сполук арсену з природних та стічних вод із використанням нанорозмірного заліза. *Допов. Нац. акад. наук Укр.*, 6, 131-138. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.06.131>

21. Ковальчук, І.А., Тобілко, В.Ю., **Бондарєва, А.І.**, Холодцько, Ю.М., Корнілович, Б.Ю. (2020). Очищення вод від іонів важких металів із використанням нанорозмірних Fe⁰/каолінит композитів. *Допов. Нац. акад. наук Укр.*, 11, 96-103. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.11.096>

ABSTRACT

Bondarieva A.I. Porous Ceramic Materials Based on Clay of Ukraine. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The thesis for a Doctor of Philosophy degree in major 161 Chemical Technologies and Engineering. – National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, 2023.

The thesis focuses on creating novel functional materials using inexpensive and accessible raw materials to protect natural water systems from contamination by arsenic (V) and chromium (VI) compounds. Heavy metals can be released into the environment by natural leaching of metal ions from soils and polymetallic ores, and by activities related to non-ferrous metallurgy, radio engineering, electronics, and electrochemical industries. Ingestion of toxic elements such as arsenic (V) and chromium (VI) can be the cause of various chronic diseases. Sorption methods are effective in the treatment of water from heavy metal ions. This is due to the ability of sorption materials to remove toxicants from natural and wastewater, which are in very low concentrations compared to other pollutants.

When treating large volumes of contaminated water, the economic aspects of the proposed technologies are of particular importance. When treating large volumes of contaminated water, the economic aspects of the proposed technologies are of particular importance. Water treatment technologies based on "low-cost" sorbents should have significant advantages. One promising method for purifying water from various inorganic contaminants, such as heavy metal ions, is the use of natural silicates, which offer high efficiency at a low cost, as well as mechanical strength and chemical resistance. To improve the sorption characteristics of layered silicates for heavy metal ions, their surfaces are modified using various methods, including chemical (treatment with acids, alkalis, organic and inorganic compounds) and physical (heat treatment and mechanical activation). However, their widespread use is severely limited due to their high dispersion in the natural state and the impossibility of creating continuous technological processes. One of the ways to solve this issue is to granulate dispersed minerals.

At the same time, the processes of forming a porous structure during the heat treatment of dispersions, which is the main operation in the production of granular sorbents based on layered silicates, have not been studied sufficiently. This does not allow for a targeted approach to regulating the sorption properties of such materials and hinders their widespread use in water treatment technology. In this regard, it is important to study the peculiarities of structure formation and determine the possibilities of controlling the parameters of the porous structure of layered silicates during granulation and heat treatment, as well as the sorption of metal ions on them. In addition, given that the granulation of powdered sorbents leads to a decrease in the sorption characteristics of natural minerals, it is important to consider the issue of increasing the adsorption capacity of granular silicate materials for metal ions by modifying their surface.

The first chapter analyses the state of scientific research related to methods of obtaining porous materials, their properties, and applications. Particular attention is paid to the processes of structure formation in the production of porous composites based on natural clay minerals. The features of the surface chemistry of silicate composites are considered. It is shown that modification of the surface of aluminosilicates by applying iron compounds (zero-valent iron, metal oxyhydroxides) to their surface increases their adsorption capacity for anionic forms of pollutants. For the wider use of such materials, it is important to produce granular sorption materials using clay dispersions. In this regard, research aimed at obtaining effective porous sorbents based on aluminosilicates and studying the physicochemical features of water treatment containing heavy metal compounds should be considered relevant.

The second chapter describes the preparation of natural clay minerals (kaolinite, montmorillonite, saponite) for the study. The methods of obtaining iron-containing porous ceramic materials based on acid-activated kaolinite, porous carrier based on montmorillonite, natural saponite, and granular sorbents are described. The reliability of the results obtained is ensured by the use of modern methods of experimental research. The following methods were used: X-ray diffraction analysis to control the monominerality of samples of natural clay minerals and determine the phase

composition of synthesized porous ceramic materials; IR spectroscopy to control the processes of structure formation and surface modification of ceramic matrices; X-ray fluorescence analysis to determine the elemental composition of the samples under study; low-temperature nitrogen adsorption/desorption method to determine the characteristics of the porous structure; thermogravimetric analysis to determine the temperature indicators of phase and structural transitions in samples; scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy to study the surface morphology of materials; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry to determine the initial and equilibrium concentrations of heavy metals in solution.

The third chapter is devoted to the study of structural and sorption characteristics and physicochemical properties of porous materials based on kaolinite. During the experiments, acid-activated kaolinite was obtained, which has a higher porosity and specific surface area than natural kaolinite. It was found that the acid activation of metakaolinite using ultrasonic dispersion for 1-hour leads to the production of a ceramic matrix with a specific surface area of 200 m²/g. Moreover, the sample activated in acid at 80 °C for 4 hours has a specific surface area of about 140 m²/g. It has been shown that modification of acid-activated metakaolinite with zero-valent iron, ferrihydrite, and iron/cobalt oxyhydroxides significantly increases the sorption capacity for arsenic and chromium ions. At the same time, the samples coated with metal oxyhydroxides show a greater affinity for anions than materials based on zero-valent iron. The study of the effect of a pore-forming agent (polyvinyl alcohol, cellulose, activated carbon) on the structure formation in ceramic granules modified with zero-valent iron showed that the samples with cellulose added during the formation showed the greatest efficiency in relation to chromium and arsenic anions.

Chapter 4 presents the results of studying the structural and sorption characteristics and physicochemical properties of porous materials based on montmorillonite and saponite. It was found that the porous structure of the ceramic carrier based on montmorillonite depends on the conditions of templated synthesis, in particular, the amount of cationic surfactant added and the ratio of tetraethoxysilane to clay. It is shown that under certain experimental conditions, a porous material with a

specific surface area of 224 m²/g can be obtained. After modification of porous montmorillonite with iron compounds, it was found that their sorption capacity for anionic contaminants increases compared to the pure mineral. Moreover, iron/cobalt oxyhydroxides remove chromium and arsenic compounds from water much better than zero-valent iron. A similar trend is observed when the active layer is applied to saponite.

Chapter 5 proposes a basic technological scheme for the production of a composite based on natural raw materials (saponite clay from the Tashkiv deposit) and iron/cobalt oxyhydroxides, which exhibits high adsorption capacity for As (V) and Cr (VI) anions. It is shown that this technology can be implemented on the territory of an existing enterprise due to the selected technological equipment, which is traditional for construction ceramics plants. The method of utilisation of the spent iron-containing sorbent used for the purification of a model solution contaminated with Cr (VI) compounds using ceramic technology was chosen. It was found that the addition of the spent sorbent to the ceramic charge affects the mechanical and structural properties of the fired material. It is shown that with an increase in its content from 5 to 15 %, the porosity of ceramic materials increases by 2 % compared to the sample without the spent sorbent. It has been established that the addition of a ferrous sorption material to the ceramic charge does not significantly affect the flexural strength of the samples under the studied conditions. The strength of chromium (VI) binding to the ceramic matrix after firing at a temperature of 1050 °C was investigated. It was found that after 2 months of continuous exposure of the samples to solutions simulating the environment of their potential operation, there is practically no leaching of chromium.

The work first investigates the peculiarities of structure formation and determines the possibilities of controlling the parameters of the disordered structure of layered silicates in the processes of obtaining powdered ceramic matrices and granulation. The sorption properties of ferrous-containing ceramic materials in relation to the most dangerous toxicants - arsenic and chromium compounds - were studied. It is shown that the utilisation of spent sorbents using ceramic technology leads to a strong binding of ecotoxins and makes it impossible to leach them into the environment.

The practical significance of the work is that the experimental results obtained can be used in the development of sorption technologies for water purification from chromium and arsenic anions. It has been shown that spent ferrous sorbents can be utilised using ceramic technology.

Keywords: clay minerals, ceramic matrix, modification, sol-gel technology, zero-valent iron, metal oxyhydroxides, structural characteristics, morphology, heavy metals, water treatment, adsorption, utilization

ЗМІСТ

ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ 1 ПОРИСТІ КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ	24
1.1 Особливості структуроутворення в пористих керамічних матеріалах ...	24
1.2 Хімія поверхні силікатних композитів.....	33
1.3 Адсорбційне вилучення аніонних форм забруднювачів із водних систем	37
Висновки до розділу 1	42
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	44
2.1 Об'єкти дослідження	44
2.1.1. Підготовка природних глинистих мінералів	44
2.1.2 Отримання кислотно-активованого каолініту	45
2.1.3 Отримання пористих матеріалів на основі монтморилоніту.....	46
2.1.4 Отримання пористих матеріалів у гранульованій формі	48
2.1.5 Одержання ферумвмісних керамічних матеріалів.....	49
2.1.6 Отримання хімічно-модифікованих силікатних композитів.....	52
2.1.7 Вихідні водні системи.....	53
2.2 Методи дослідження	55
2.2.1 Рентгенофазовий аналіз та ІЧ-спектроскопія.....	55
2.2.2 Рентген-флюорисцентний аналіз	55
2.2.3 Методи визначення параметрів поруваної структури.....	55
2.2.4 Термічний аналіз	56
2.2.5 Методи дослідження морфології поверхні	57
2.2.6 Методи визначення механічних властивостей керамічних матеріалів	57
2.2.7 Методи визначення сорбційних характеристик	58
2.2.8 Аналіз кінетичних процесів сорбційних експериментів.....	59
2.2.9 Математична обробка результатів досліджень	60
Висновки до розділу 2	60

РОЗДІЛ 3 СТРУКТУРНО-СОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КАОЛІНІТУ	61
3.1 Структурно-сорбційні характеристики пористих матеріалів на основі кислотно активованого каолініту.....	61
3.2 Структурно-сорбційні характеристики пористих ферумвмісних матеріалів на основі каолініту	70
3.3 Очищення вод від іонів As (V) та Cr (VI) з використанням сорбційних матеріалами на основі каолініту	75
3.4 Структурно-сорбційні характеристики та фізико-хімічні властивості гранульованих матеріалів на основі каолініту	83
Висновки до розділу 3	94
РОЗДІЛ 4 СТРУКТУРНО-СОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МОНТМОРИЛОНІТУ ТА САПОНІТУ.....	95
4.1 Структурно-сорбційні характеристики пористих матеріалів на основі монтмориленіту	95
4.2 Структурно-сорбційні характеристики пористих матеріалів на основі сапоніту	106
4.3 Очищення вод від іонів As (V) та Cr (VI) з використанням сорбційних матеріалами на основі монтмориленіту та сапоніту	111
4.3.1 Очищення вод від іонів As (V) з використанням сорбційних матеріалами на основі монтмориленіту.....	111
4.3.2 Очищення вод від іонів Cr (VI) з використанням сорбційних матеріалів на основі сапоніту	116
Висновки до розділу 4	123
РОЗДІЛ 5 ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ПОРИСТОГО СОРБЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ ТА ЙОГО УТИЛІЗАЦІЯ ПІСЛЯ ВИКОРИСТАННЯ.....	124
5.1 Опис принципової технологічної схеми одержання пористого	

сорбційного матеріалу	124
5.2 Утилізація відпрацьованого сорбційного матеріалу	126
Висновки до розділу 5	131
ВИСНОВКИ.....	132
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	134
ДОДАТОК А	157

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Одержання сорбційних матеріалів на основі дешевої та доступної сировини для захисту водних об'єктів від забруднення сполуками арсену (V) та хрому (VI) - важливе завдання сучасного неорганічного матеріалознавства. Особливу роль при розробці технологій очищення великих за об'ємом забруднених систем відіграють економічні аспекти. Суттєві переваги при цьому матимуть технології водоочищення з використанням сорбентів на основі, так званих, «low-cost» матеріалів. Перспективним напрямком у процесах очищення вод від неорганічних забруднень є застосування природних силікатів, які поєднують достатньо високу ефективність з низькою вартістю, доступністю, механічною міцністю та хімічною стійкістю. Для покращення сорбційних характеристик глинистих мінералів проводять модифікування їх поверхні хімічними сполуками з реакційноздатними функціональними групами, наприклад, ферумвмісними сполуками або кремнійорганічними речовинами. Незважаючи на це, широке використання порошкоподібних сорбентів обмежується їх високою дисперсністю, що ускладнює створення безперервних технологічних процесів. Одним із шляхів вирішення цього питання є проведення гранулювання дисперсних мінералів. Тому актуальним є вивчення особливостей структуроутворення і визначення можливостей регулювання параметрів поруватої структури шаруватих силікатів у процесі гранулювання і термічної обробки та сорбційного видалення небезпечних токсикантів одержаними композитами.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт кафедри хімічної технології кераміки та скла хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за темами: «Композиційні наноструктуровані матеріали з регульованими фізико-хімічними властивостями» (0117U000262, 2017-2019 рр.) та «Новітні нанодисперсні оксидні та композиційні адсорбенти і каталізатори екологічного призначення» (0120U102127, 2020-2022 рр.).

Мета і завдання дослідження

Метою даного дослідження є одержання порошкоподібних та гранульованих ферумвмісних силікатних сорбентів на основі каолініту, монтморилоніту та сапоніту для захисту водних об'єктів від забруднення арсеном (V) та хромом (VI).

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні задачі:

- одержання сорбційних матеріалів на основі природних глинистих дисперсій (каолініту, монтморилоніту, сапоніту), синтезованих силікатних носіїв та гранульованих матеріалів із нанесеним шаром нульвалентного заліза, феригідриду, оксигідроксидів заліза/кобальту та кремнійорганічної речовини;
- дослідження морфології, фазового складу та структурно-сорбційних характеристик одержаних композитів;
- встановлення фізико-хімічних особливостей видалення As (V) та Cr (VI) із водного середовища отриманими сорбційними матеріалами;
- розроблення принципової технологічної схеми одержання сорбентів на основі природного сапоніту та оксигідроксидів заліза/кобальту;
- дослідження можливості утилізації відпрацьованих сорбентів на основі глинистих дисперсій та ферумвмісних сполук за керамічною технологією, яка передбачає їх використання в якості добавки до основних сировинних компонентів при виробництві будівельної кераміки.

Об'єкт дослідження – параметри пористої структури та фізико-хімічні властивості модифікованих керамічних матеріалів.

Предмет дослідження – процеси структуроутворення в дисперсіях глинистих мінералів і гранульованих силікатних зразках; фізико-хімічні особливості очищення модельних вод від забруднення аніонними формами важких металів із використанням композиційних матеріалів.

Методи дослідження

В роботі були використані: рентгенографічний метод для контролю мономінеральності зразків природних глинистих мінералів та визначення фазового складу синтезованих пористих керамічних матеріалів; метод ІЧ-

спектроскопії для контролю процесів структуроутворення та модифікації поверхні керамічних матриць; рентген-флюорисцентним аналіз для визначення елементного складу досліджуваних зразків; метод низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту для визначення характеристик пористої структури сорбційних матеріалів; термогравіметричний аналіз для визначення температурних показників фазових та структурних переходів у зразках; скануючу електронну мікроскопію з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією для дослідження морфології поверхні сорбентів; метод атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою для визначення вихідних та рівноважних концентрацій важких металів у розчині.

Наукова новизна отриманих результатів. В дисертаційній роботі вперше одержані такі наукові результати:

- досліджено особливості структуроутворення та проведено порівняльний аналіз параметрів поруватої структури шаруватих силікатів у процесах одержання порошкоподібних керамічних матриць та гранульованих матеріалів із покращеними структурно-сорбційними характеристиками;

- вивчено фізико-хімічні особливості видалення сполук арсену (V) та хрому (VI) одержаними сорбційними матеріалами та встановлено перспективність їх використання для ефективного видалення цих забруднювачів із вод;

- показано, що утилізація відпрацьованих сорбентів за керамічною технологією приводить до міцного зв'язування екотоксикантів, що унеможливорює їх викупування у навколишнє середовище.

Практичне значення отриманих результатів. Одержані експериментальні результати досліджень можуть бути використані при розробці сорбційних технологій для очищення вод від забруднення аніонами хрому та арсену. Запропоновано принципову технологічну схему одержання композиту на основі природної сировини (сапонітової глини Ташківського родовища) та оксигідроксидів заліза/кобальту, який проявляє високу адсорбційну здатність до аніонів As (V) та Cr (VI). Показано, що відпрацьовані ферумвмісні сорбенти можна утилізувати за керамічною технологією.

Сформульовані під час виконання роботи наукові положення та експериментальні підходи можуть бути впроваджені в навчальний процес, як лабораторні роботи до освітніх компонент «Фізико-хімія процесів в сучасних технологіях кераміки та скла» та «Нові керамічні матеріали і методи їх синтезу» освітньо-професійної програми другого (магістерського) рівня вищої освіти «Хімічні технології неорганічних в'язучих речовин, кераміки, скла та полімерних і композиційних матеріалів» на кафедрі ХТКС КПІ ім. Ігоря Сікорського та освітньої компоненти «Хімічні технології захисту навколишнього середовища» освітньо-наукової програми другого (магістерського) рівня вищої освіти «Хімічні технології та інженерія» на хіміко-технологічному факультеті КПІ ім. Ігоря Сікорського за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

Особистий внесок здобувача. Основні результати дисертаційної роботи отримані автором самостійно та опубліковано у співавторстві з науковим керівником і науковцями, з якими проводились дослідження. Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних джерел за напрямком дисертаційного дослідження, одержанні пористих керамічних матеріалів та їх модифікування, проведенні сорбційних експериментів, аналізі та оформленні експериментальних результатів, написанні статей. Обговорення та планування експериментів, постановку задач дослідження та формулювання висновків проводили спільно з науковим керівником к.т.н., доцентом, в.о. завідувача кафедри хімічної технології кераміки та скла Тобілко В.Ю.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та наукові результати дисертаційного дослідження доповідались та обговорювались на VIII Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2020); XXI Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (м. Київ, 2020); IV Міжнародній (XIV Українській) науковій конференції студентів, аспірантів, молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення» (ХПС-2021) (м. Вінниця, 2021); XXII Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, 2021); XIV Міжнародній науково-технічній конференції

«Проблеми екології та енергозбереження» (м. Миколаїв, 2021); 4th EastWest Chemistry Conference (EWCC2021) (online, 2021); VII Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, 2021); XV Міжнародній науково-практичній конференції магістрантів та аспірантів «Теоретичні та практичні дослідження молодих науковців» (м. Харків, 2021); 10th International research and practice Conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2022) (Lviv, Ukraine, 2022); 12th International Conference «Nanomaterials: Applications & Properties» (IEEE NAP-2022) (Krakow, Poland, 2022); XII Міжнародній науково-практичній WEB-конференції «Композиційні матеріали» (online, 2023); 11th International research and practice Conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2023) (Bukovel, Ukraine, 2023); 13th International Conference «Nanomaterials: Applications & Properties» (IEEE NAP-2023) (Bratislava, Slovakia, 2023).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 21 наукову працю, у тому числі: 3 статті у виданнях України, що включено до категорії «Б» Переліку наукових фахових видань України, 3 статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у міжнародних наукометричних базах (Scopus, WoS), які відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports належать до третього квартилю (Q3), 13 тез доповідей у збірниках матеріалів міжнародних та всеукраїнських конференцій та 2 статті в інших наукових виданнях, що носять апробаційний характер. Подано заявку на патент України на винахід №a202202683.

Структура та обсяг дисертації. Загальний обсяг дисертаційної роботи викладений на 160 сторінках друкованого тексту та містить вступ, п'ять розділів, загальні висновки, список використаних джерел та 1 додаток. Робота ілюстрована 24 таблицями та 63 рисунками. Список використаних джерел містить 193 найменування.

РОЗДІЛ 1

ПОРИСТІ КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ

1.1 Особливості структуроутворення в пористих керамічних матеріалах

Аналіз стану наукових досліджень, пов'язаних із методами одержання пористих матеріалів, показав, що за останнє тисячоліття значно зросла кількість публікацій, які охоплюють питання їх синтезу, вивченню властивостей та можливих сфер застосування [1-10].

Широкий спектр матеріалів із поруватою структурою можна класифікувати за рядом ознак, зокрема: розміром пор (мікро-, мезо-, макро-) та їх формою (циліндричні, пляшкоподібні, щілинні), структурною ієрархією (0D, 1D, 2D, 3D), природою твердої фази (кристалічна, аморфна), походженням (органічні, неорганічні, змішані), типом матриці (металева, полімерна, керамічна) тощо [11, 12].

Пористі матеріали широко застосовуються в біомедицині [13, 14] нафтохімічній промисловості [15], електроніці [16, 17], накопичення енергії [7, 18-19] та для захисту навколишнього середовища [9, 20-23].

Одними з представників сучасних пористих матеріалів є метал-органічні каркаси (*metal-organic frameworks*, MOF) та ковалентні органічні каркаси (*covalent organic frameworks*, COF), що належать до групи координаційних полімерів [24]. У структурі MOF є як органічні зв'язки, так і металеві центри, а структура COF характеризується наявністю неметалів, таких як бор чи нітроген. Тому саме їх варіювання забезпечує основний вплив на фізичні та хімічні характеристики матеріалів. Умови синтезу (температура, тиск, час реакції, тип розчинника) та метод одержання (повільна дифузія, гідротермальний, електрохімічний, механохімічний, мікрохвильовий, нагрівання та ультразвук) суттєво впливають на структуру та властивості координаційних полімерів [25, 26]. Однак швидкість синтезу нових MOF і COF структур значно обмежується через труднощі, що виникають у мономерному синтезі та кількості можливих типів зв'язків [24].

Пористі матеріали на основі органічної або полімерної матриці відрізняються від матеріалів на основі неорганічної матриці низькою термічною та механічною стабільністю, хімічною інертністю та корозійною стійкістю, що значно зменшує їх функціональність та звужує потенційну область застосування. Крім того, існують певні складності контролю їх структурних характеристик у процесі синтезу [27].

Традиційними представниками пористих матеріалів із органічною структурою є матеріали на основі вуглецю (активоване вугілля, графен, вуглецеві нанотрубки). Процеси їх структуроутворення відбуваються при високотемпературній активації. Зазвичай, це від 700 °C до 1100 °C для отримання активованого вугілля [28] та до 1200 °C або >3000 °C для вуглецевих нанотрубок, в залежності від методу синтезу [29]. При цьому складно забезпечити контроль над формуванням пор, а для збільшення величини питомої поверхні проводять додаткову хімічну активацію.

До тривимірних кристалічних структур, що мають однорідні пори молекулярних розмірів належать цеоліти. Природні цеоліти мають малі діаметри каналів (від 0,3 нм до 4,0 нм), що значно обмежує їх практичне використання. Синтез цеолітів відносно складний і досить трудомісткий процес, оскільки, здійснюється при досить агресивних умовах. Так, у більшості випадків, величини рН, при яких одержують штучні цеоліти, складають 10 – 11, а в деяких випадках можуть досягати 14. При цьому час синтезу може коливатись від декількох днів до кількох днів [30]. Крім того, деякі фази цеоліту мають дуже вузькі області стабільності і можуть бути отримані лише за певного співвідношення Si:Al [31].

Перспективними об'єктами для одержання пористих матеріалів є природні глинисті мінерали, структуру яких складають елементарні пакети зв'язаних між собою тетраедричних (Т) та октаедричних (О) шарів.

Тетраедричний шар утворений $[\text{MO}_4]^{4-}$, де М – Si^{4+} , що розташований у центрі тетраедру та оточений по краях чотирма атомами кисню. Сусідні тетраедри утворюють двовимірну гексагональну структуру (рис. 1.1 а) шляхом взаємодії між

собою трьома вершинами. При цьому тетраедри розташовуються таким чином, що їх основи лежать у площині, а вершини направлені в одну сторону.

Основним катіоном октаедричного шару (рис.1.1 б) є Al^{3+} , в якому октаедри з'єднуються спільними ребрами, утворюючи листи з гексагональною симетрією. Даний шар може розглядатись як міцна двошарова упаковка O^{2-} або OH^- , в октаедричних пустотах якої знаходиться Al^{3+} [32, 33].

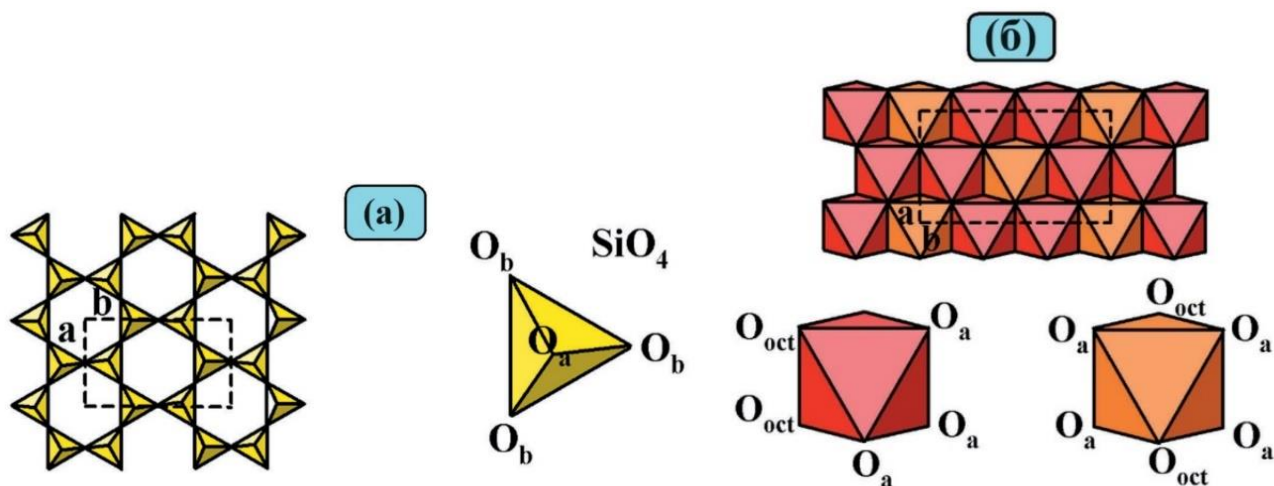


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення тетраедричного (а) та октаедричного (б) шару силікатів [модифікований згідно 32].

Формування структури глинистих мінералів відбувається шляхом чергування Т і О шарів. Так, при взаємному чергуванні тетраедричного і октаедричного шару утворюється структура ТО (або 1:1), яка характерна для каолінової і серпентинової групи (рис. 1.2 а). У випадку, якщо октаедричний шар розташовується між двома кремнійкисневими тетраедричними шарами формується ТОТ (або 2:1) структура, що характерна для більшості груп силікатів (тальк, пірофіліти, смектити, вермикуліти, слюди, хлорити) (рис. 1.2 б). Інша модифікація структури 2:1 утворена шляхом здвоєння двох кремнійкисневих тетраедричних шарів у шаховому порядку, внаслідок чого виникають жорсткі внутрішні канали та розвинена вторинна пориста структура (рис. 1.2 в). В англійських джерелах вона має додаткову назву *inverted ribbons*. Така структура характерна для сепіолітів та палигорськітової групи глин [32, 33].

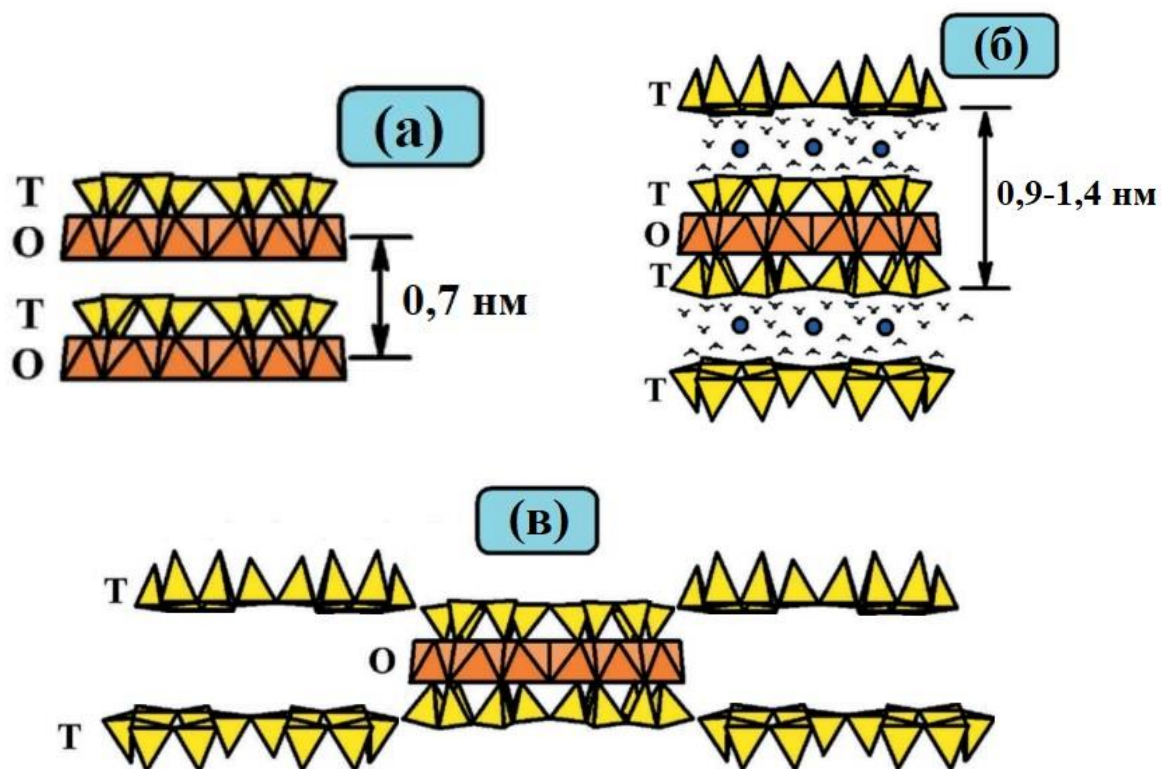


Рисунок 1.2 – Схематичне зображення основних структур глинистих мінералів (а – каолінітова група, б – сметитова група, в – палігорськітова група) [модифікований згідно 32]

Можливість об'єднання між собою тетраедрів $[\text{SiO}_4]^{4-}$ та інших елемент-кисневих поліедрів обумовлена особливостями силосанового зв'язку (Si-O-Si). Та не менш важливим аспектом при формуванні силікатних структур є різні за своєю природою хімічні зв'язки між атомами, що входять в їх будову.

Наприклад, зв'язки -Si-O та -Al-O, що за сучасними уявленнями є ковалентно-іонними з переважною часткою ковалентного та іонного зв'язку, відповідно [34]. Слабшими за хімічні зв'язки, що існують у межах структурних шарів, є сили, які виникають між ними. Для каолінітової групи такими зв'язками є водневі, що виникають між іонами O^{2-} та OH^- сусідніх елементарних пакетів, а для сметитів та слюд – ван-дер-ваальсові зв'язки.

У процесах структуроутворення важливою є здатність глинистих мінералів до іонного обміну, як в Т і О шарах, міжшаровому просторі, так і на базальних або бічних поверхнях (табл. 1.1). Наприклад, у міжпакетному просторі обмінного

комплексу монтморилоніту присутні катіони Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , частково Fe^{2+} і Al^{3+} , які за енергією вилучення із міжпакетного простору можуть бути розміщені в наступній послідовності: $\text{Na} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Al} > \text{Fe}$ [33, 35].

Таблиця 1.1 – Значення катіонної обмінної ємності (КОЄ) для основних глинистих мінералів [36, 37]

Назва мінералу	КОЄ, ммоль-екв/100 г
Каолініт	3-15
Галуазит	10-20
Монтморилоніт	60-150
Палигорськіт	5-60
Гідрослюда	5-25

Враховуючи різноманітність природи хімічного зв'язку, розвинутий ізо- та гетеровалентний ізоморфізм у тетраедричних і октаедричних шарах, а також ряду інших факторів, для глинистих мінералів природнього походження, можливою є зміна розмірів первинних структурних пакетів, а також їх деламінування (розшарування), що відіграє значну роль в процесах структуроутворення керамічних матеріалів.

Для зміни структури глинистих мінералів можна використовувати різні методи, зокрема подрібнення, термічну обробку, механохімічну активацію, плазмову обробку та хімічну активацію [32, 38-40].

При високотемпературній обробці (від 300 °C до 700 °C) природних глинистих мінералів відбувається видалення хімічно та структурно зв'язаної води, що приводить до зміни їх кристалічної структури. Також при достатньо високих температурах можуть проходити процеси спікання глини, в результаті чого значно зменшується кількість пор малого розміру, збільшення ефективного радіусу новоутворених пор з наступним зменшенням площі питомої поверхні [41].

Ряд досліджень показали перспективність використання хімічної активації, яка полягає в обробці глинистих мінералів різного структурного типу розчинами

кислот [42-44]. Як правило, для цього використовують неорганічні кислоти (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl) високої концентрації з додатковою температурною обробкою. Наприклад, у роботі [45] для кислотної активації палигорськіту застосовували сірчану кислоту в діапазоні концентрацій від 2 М до 12 М. Успішним є досвід використання кислотної обробки синтетичного лапоніту при синтезі гідрогелів на його основі [46].

Відомо, що при кислотній обробці глинистих мінералів, насамперед, відбувається руйнування октаедричного шару. Це відбувається за рахунок проникнення протонів H^+ у міжшаровий простір, де внаслідок дегідроксилювання проходить поступове вивільнення центральних атомів (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}) із октаедрів, а вже потім із тетраедрів [32, 47].

Для одержання пористих керамічних матеріалів із заданими структурно-сорбційними характеристиками, шляхом кислотної активації природних глин, необхідно дотримуватись оптимальних умов синтезу. Суттєво на даний процес впливають концентрація кислоти, час її контакту з твердою фазою та температура синтезу. Незначне відхилення від визначених умов може повністю зруйнувати структуру вихідної матриці. Значним недоліком даного методу є утворення кислих стічних вод та корозія обладнання [48].

Альтернативою кислотної активації, може бути лужна активація, яка, зазвичай, проводиться із використанням розчинів KOH і NaOH , де глинисті мінерали виконують роль алюмосилікатних прекурсорів [49]. В результаті чого утворюється пористий матеріал із цеолітною фазою. При модифікації метакаолініту та метагалуазиту розчином NaOH впродовж 24 годин при температурі 80 °C утворились цеолітні фази типу А і Х, що підтверджено рентгенофазовим аналізом та скануючою електронною мікроскопією [50]. Дослідження щодо використання лужно-активованих глинистих мінералів для одержання пористих геополімерів представлені в роботах [49, 51-52].

Слід зазначити, що при кислотній та лужній активації глинистих мінералів можна одержати пористі матеріали, які мають, переважно, мікро- (< 2 нм) або макро- (> 50 нм) пори [53].

Змінювати міжшаровий простір глинистих мінералів та, таким чином, впливати на їх поруватість, можна шляхом використання поверхнево-активних речовин (ПАР) [32, 38, 54-55]. Зазвичай, такий тип модифікування використовують для мінералів із шаруватою структурою, наприклад, типу 2:1. Це обумовлює легкість проходження деламінації структурних пакетів та можливість регулювання базальної відстані між ними.

Для покращення взаємодії полярних молекул із менш полярними неорганічними матрицями пропонується використовувати катіонні ПАР у вигляді четвертинних-амонієвих сполук із алкільними ланцюжками аліфатичної структури типу $[N(R)_4]^+X^-$, де R – алкільний радикал [34, 56-57]. До переліку четвертинних амонієвих катіонів належать: триметиламоній $(CH_3)_4N^+$, триметилфеніламоній $C_6H_5N^+(CH_3)_3$, бензилтриметиламоній $C_6H_5CH_2N^+(CH_3)_3$, гексадецилпіридиній $C_6H_5N^+(C_{16}H_{33})$, гексадецилтриметиламоній $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3$ та інші.

Під час інтеркаляції ПАР до міжшарового простору монтморилоніту відбувається збільшення базальної відстані (d_{001}). При чому, на цей процес суттєво впливає концентрація поверхнево-активної речовини та катіонна обмінна ємність глини [55].

З цією метою в роботі [58] використовують цетилпіридинію хлорид ($C_{21}H_{38}ClN$), інтеркаляція якого дозволила збільшити відстань між шарами Са-форми монтморилоніту до 4,37 нм, а середній діаметр пор до 11,26 нм. При цьому спостерігається зменшення величини питомої поверхні в 2,7 рази у порівнянні з вихідним мінералом, що може бути обумовлено значною щільністю розташування мономерів цетилпіридинію хлориду.

Використання аніонних або неіоногенних ПАР для створення пористої структури матеріалів на основі глинистих мінералів має ряд суттєвих обмежень. У випадку аніонних ПАР, це пов'язано з електростатистичним відштовхуванням між негативно зарядженими шарами глини та гідрофільною частиною поверхнево-активної речовини, а між молекулами неіоногенних ПАР та глинистими мінералами взагалі немає інтеркалюючої взаємодії [59].

За результатами [55] поліпропіленгліколь, як неіоногенна ПАР, викликала лише кристалічне розширення міжшарового простору ММТ, тоді як катіонна ПАР (гексадецилтриметиламонію хлорид) спричинила збільшення базальної відстані з 1,24 нм до 3,84 нм у області осмотичного розширення. Амфифільні ПАР, що були використанні в дослідженні (лецитин та його похідні) розширили структурні пакети монтморилоніту майже до 6 нм.

Отже, можливі різноманітні варіанти розміщення молекул ПАР між структурними пакетами глинистих мінералів: з заміщенням окремих неорганічних катіонів на внутрішній поверхні тетраедричних шарів, або з утворенням моно і подвійних шарів чи шарів з парафіноподібною структурою (рис. 1.3) [34, 60].

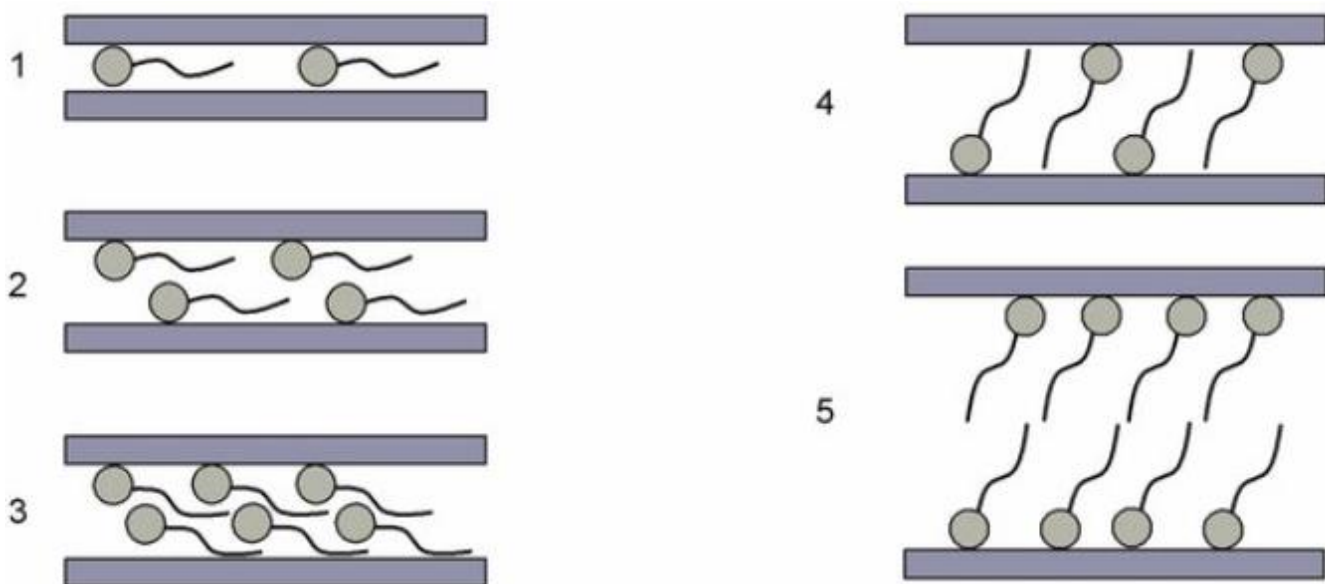


Рисунок 1.3 – Схема розташування молекул ПАР в міжшаровому просторі монтморилоніту (1 - горизонтальний моношар, 2 - горизонтальний подвійний шар, 3 - горизонтальний псевдопотрійний шар, 4 - моношар типу «парафін», 5 - подвійний шар з парафіновою структурою)

Значну роль при створенні пористих матеріалів на основі силікатної матриці відіграють поліядерні комплекси металів, як модифікатори, що здатні заміщувати менші за розміром природні обмінні катіони в міжшаровому просторі. В

англомовних джерелах вони відомі як *pillared interlayered clays* (PILC), тобто стовпчасті пілардовані глини.

В якості полігідроксокомплексів, зазвичай, використовують $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, $[(TiO_2)_8(OH)_{12}]^{4+}$, $[(Zr(OH)_2(H_2O)_4)]^{8+}$, хоча такі комплекси можуть бути і на основі Cr, Fe, Nb, Ta, Mo, Ni, Cu, Bi, Ga, Sn, V та ін. [61-63].

Більшість пілардованих глин відрізняються високою мікро- і мезопористістю, термічною стабільністю, підвищеною гідрофобністю та стійкістю, хоча одержують також термічно нестійкі зразки, наприклад Al-PILC [64]. В табл. 1.2 представлені структурні властивості типових матеріалів на основі пілардованих глин [65].

Таблиця 1.2 – Структурні властивості найпоширеніших пілардованих глин

Шифр пористого матеріалу	Питома поверхня ($S_{\text{пит}}$, м ² /г)	Базальна відстань (d_{001} , нм)
Al-PILC	100 - 300	1,7 - 2
Zr-PILC	200 - 300	1,4 - 2
Fe-PILC	100 - 200	1,4 - 1,8
Ti-PILC	100 - 350	1,2 - 1,8
Si-PILC	500 - 1000	3 - 4

Процес структуроутворення PILC включає в себе два етапи. На першій стадії синтезу відбувається обмін компенсуючих катіонів, що присутні в міжшаровому просторі глинистих мінералів, на інтеркалюючий катіон, який є значно більшим за розміром. Другим етапом є термічна обробка, під час якої утворюється жорсткий каркас із новими міжпакетними катіонами. Температура випалу суттєво впливає на розмір пор стовпчастих глин. Так, при температурах вище 700 °C відбувається руйнування їх мікропористої структури [65].

Використовуючи методи золь-гель технологій можна одержувати матеріали із заданим розміром пор. Формування високопористої структури досягається за рахунок створення гелевих структур на основі кремнезему безпосередньо у

міжшаровому просторі глинистих мінералів. Впорядковану систему пор можна одержати за допомогою використання ПАР, тобто шляхом темплатного синтезу. Як прекурсори, зазвичай, використовують силікат натрію (рідке скло), тетраетилортосилан (ТЕОС) або тетраметилортосилан (ТМОС). Силікат-іони, що утворюються в процесі гідролізу, конденсуються та формують навколо міцели ПАР силікатний каркас, морфологія якого визначається типом та розміром міцели. Контроль над розміром міцел, які утворюються, і відповідно, над розміром майбутніх пор можна здійснювати за рахунок використання ПАР з різною довжиною вуглецевого ланцюга та її концентрації в розчині або суспензії, оскільки, кожен додатковий атом С збільшує діаметр пор орієнтовно на 0,2 нм. На останній стадії процесу проводиться термічна обробка зразків, при якій видаляються органічні речовини та вода і залишається пористий силікатний каркас [34].

За таким методом відбувається структуроутворення мезопористих молекулярних сит (MCM-41, MCM-48, SBA-15) та пористих гетероструктур на основі глинистих мінералів. Для таких матеріалів характерна висока питома поверхня (до 1500 м²/г), просторово упорядкована система пор однакового розміру в інтервалі 2-10 нм, а також термічна стабільність до 800 °С, що значно розширює сфери їх використання [32, 38].

Одними з поширених пористих керамічних матеріалів синтетичного походження є матеріали на основі дисперсного кремнезему (аерогелів [66], ксерогелів [67-69] осажденного та пірогенного кремнезему [70-73]. Важливим фактором, що визначає закономірності їх структуроутворення є кислотність дисперсного середовища.

1.2 Хімія поверхні силікатних композитів

Для одержання сорбційних силікатних матеріалів на основі природних глинистих мінералів із заданою морфологією та поруватою структурою важливе значення має кількість та природа активних центрів на їх поверхні. Підвищення

ефективності взаємодії між забруднювачем та адсорбентом можливе за рахунок збільшення числа функціональних груп, наприклад, з використанням методів хімічного модифікування. Особливе значення поверхнева функціоналізація має для негативно заряджених алюмосилікатів, які проявляють високу адсорбційну здатність до катіонів та незначну для аніонних форм забруднювачів, таких як арсен і хром.

За аналізом структури глинистих мінералів можна оцінити природу активних центрів, що розташовуються на їх базальних та бічних поверхнях. Одними з таких реакційних центрів є гідроксильні групи, які можна поділити на 5 основних типів (рис. 1.4).

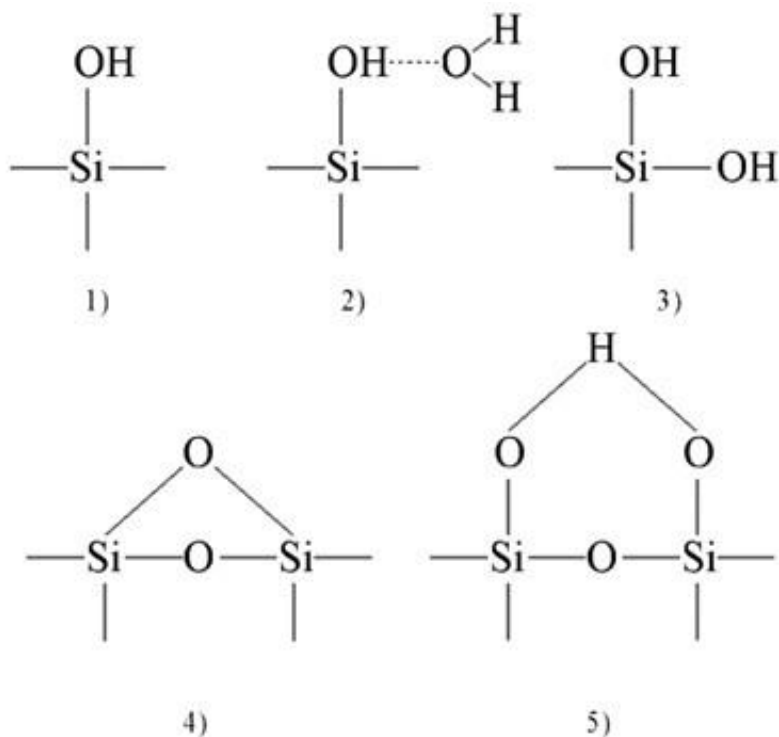


Рисунок 1.4 – Основні типи реакційних груп на поверхні алюмосилікатів: 1) силанольні; 2) молекули води; 3) гемінальні; 4) силоксанові; 5) віцинальні

Насамперед, це вільні окремі силанольні групи, які містяться, переважно, на бічних гранях кристалів [34, 74]. Далі, молекули води, що утворюють водневий зв'язок із силанольними групами. Внаслідок дегідратації поверхні утворюються силоксанові групи. Це відбувається, наприклад, при термічній обробці. [75, 76]. А

також – це гемінальні (близнюкові) -ОН групи, що зв'язані одним атомом Si та реакційноздатні віцинальні -ОН групи [34].

До інших активних центрів природних глинистих мінералів можна віднести:

- 1) атоми кисню тетраедричної сітки;
- 2) активні центри, що зумовлені наявністю нестехіометричних ізоморфних заміщень в октаедричних чи тетраедричних сітках;
- 3) обмінні катіони;
- 4) поляризовані молекули води, зв'язані обмінними катіонами;
- 5) гідрофобні активні центри, зумовлені можливою наявністю на поверхні органічних молекул;
- 6) активні центри, які утворюються внаслідок різноманітних дефектів кристалічної структури силікатів [77, 78].

Саме здатність до іонного обміну глинистих мінералів дозволяє проводити модифікування різними хімічними сполуками, що дозволяє цілеспрямовано змінювати хімію поверхневого шару. При цьому, цей механізм можна описати шляхом електростатичної взаємодії з відповідно зарядженими активними центрами або хімічної взаємодії.

Одним з можливих варіантів поверхневої функціоналізації є модифікування солями металів, такими як Fe(II), Fe(III), Al(III), Cu(II) тощо шляхом їх осадження [79]. Тобто, поверхню алюмосилікату покривають матеріалом із більшою обмінною ємністю. Якщо максимальна гідроксилізація поверхні кремнеземів, за правилом А.В. Киселева, становить $4,648 \text{ нм}^2$, то кількість гідроксильних груп на поверхні оксидів та оксигідроксидів заліза більша майже в 2 рази (табл. 1.3).

Таблиця 1.3 – Концентрація активних центрів основних оксигідроксидів заліза [80-82]

Назва сполуки	Концентрація активних центрів, нм^2	Літературне джерело
Гетит	3,0 – 8,2	[80]
	1,7	[81]

продовження табл.1.3

Гематит	4,4 – 10	[80]
	4,55	[81]
Феригідрит	1,4 – 11,4	[80]
Магнетит	5,88	[82]
Маггеміт	5,1 – 9,8	[80]
	0,78	[81]

Металвмісні силікатні композити на своїй поверхні мають два типи реакційних центрів: кислотні та основні. Останні утворені структурними фрагментами в залежності від сполуки модифікатора, наприклад $-\text{Cu}-\text{OH}$, $-\text{Mg}-\text{OH}$, $-\text{Al}-\text{OH}$. У водному середовищі, де рН наближене до нейтрального, відбувається дисоціація даних груп з відщепленням гідроксили. Саме основні реакційні центри вступають в реакції аніонного обміну та здатні до адсорбції органічних аніонів [74].

Слід зазначити, що не всі $-\text{OH}$ -групи, які знаходяться на поверхні оксигідроксидів металів, мають однакову здатність до приєднання чи віддачі протонів. Наприклад, гідроксильні групи на поверхні сполук типу $\text{Fe}_n\text{O}_m(\text{OH})_y$ можуть бути координовані від одного (FeOH) до трьох (Fe_3OH) поверхневими атомами заліза з додатковою присутністю гемінальних $-\text{OH}$ -груп (рис. 1.5).

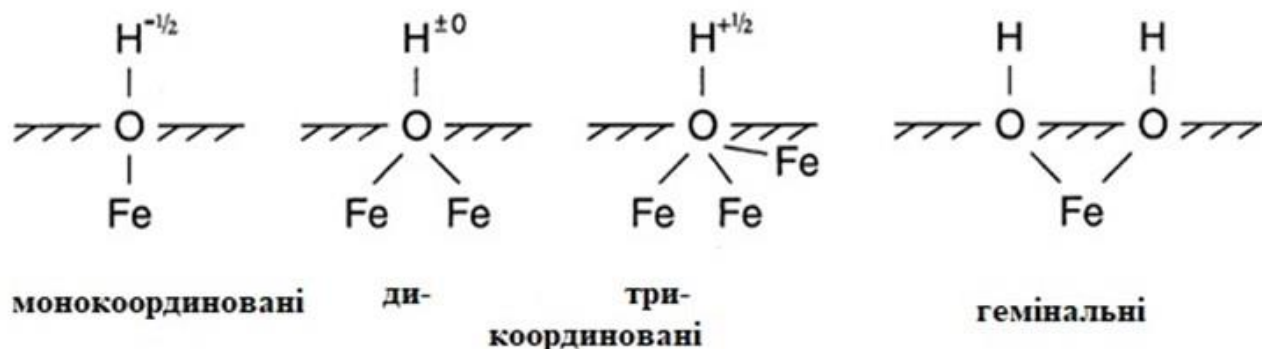


Рисунок 1.5 – Типи гідроксильних груп на поверхні оксигідроксидів заліза [80]

Дослідження [83-86] вказують, що композитні матеріали, поверхня яких модифікована сполуками металів, можуть ефективно очищати великі об'єми забруднених водних середовищ від токсикантів різного походження (Cu (II), Ni (II), Pd (II), барвників, фосфатів, лікарських засобів).

До нових перспективних методів модифікування силікатних композитів належить і використання наночастинок. Відомо про успішне нанесення наночастинок золота (AuНЧ) [87], нанорозмірного нульвалентного заліза (НВЗ) [88], нульвалентного алюмінію (Al^0) [89] на різні поверхні. Прикладами таких носіїв є іонообмінні смоли [90], мезопоруваті силікагелі [91], активоване вугілля [92], цеоліти [93] та ін. Крім того, існують нульвалентні метали (Cu^0 , Zn^0 , Mo^0 , W^0), які використовуються для захисту навколишнього середовища і потенційно можуть використовуватись для модифікування неорганічних поверхонь [94-96].

На поверхні глини можуть закріплюватись не лише монометалічні наночасточки, а й біметалічні частинки з нульовою валентністю (Fe^0/Ni^0 або Fe^0/Pd^0), які демонструють ефективне видалення різних типів забруднювачів (хлоровані органічні сполуки [97], барвники [98], та важкі метали [99]) з водного середовища.

Для всіх нанорозмірних металів характерна структура «ядро-оболонка» (*core-shell*), де ядро металу в нульовій валентності, покрите тонким шаром оксигідроксидів на його основі. Остаточню визначити структуру та хімічний склад оболонки достатньо складно. Наприклад, для НВЗ до її складу можуть входити: вюстит (FeO), магнетит (Fe_3O_4), маггеміт ($\gamma-Fe_2O_3$), гематит ($\alpha-Fe_2O_3$), гетит ($FeOOH$) як монофази, так і їх суміші [100, 101].

1.3 Адсорбційне вилучення аніонних форм забруднювачів із водних систем

Забруднення водного басейну та ґрунтів важкими металами залишається однією з найбільших екологічних загроз для довкілля. Беручи до уваги значну токсичність важких металів, відповідними міжнародними (World Health

Organization, 2017; United State Environmental Protection Agency, 2018; Council of the European Union, 1998) та вітчизняним (ДСанПіН 2.2.4-171-10, 2010) стандартами встановлені достатньо жорсткі норми щодо їх допустимого вмісту в різних за призначенням водах [102, 103].

Одними з найбільш небезпечних забруднювачів поверхневих, підземних і стічних вод є сполуки арсену (As), які характеризуються значною токсичною дією на всі живі організми [104]. До організму людини As може потрапляти з їжею (морепродукти, зернові, м'ясо), з повітрям (спалювання вугілля, викид газів промислових підприємств) та при курінні тютюну [105]. Однак, основним джерелом є водні ресурси (питна вода). Тривалий вплив As на людський організм призводить до його полісистемних дисфункцій. Сполуки арсену спричиняють захворювання шкіри (меланоз, кератоз, гіперпігментацію), впливають на дихальну (порушення функцій легень, бронхіт), нервову (невропатія, енцефалопатія) та серцево-судинну системи, збільшують ризик виникнення ракових захворювань [106, 107]. Саме тому Всесвітньою організацією охорони здоров'я (ВООЗ) рекомендовано концентрацію As у питній воді на рівні, що не перевищує 10 мкг/дм³ [108].

Для сполук арсену характерним є його існування в чотирьох ступенях окиснення (-3, 0, +3, -5), що залежить від концентрації розчиненого кисню, окисно-відновного потенціалу та pH водного середовища. Найбільш поширеними є неорганічні форми As, які у водних об'єктах із анаеробними умовами зустрічаються у вигляді арсенітних (H_3AsO_3^0 та H_2AsO_3^-), а в окиснювальних умовах – арсенатних форм (H_2AsO_4^- та HAsO_4^{2-}) [108-110].

Забруднення арсеном ґрунтових вод відбувається переважно шляхом природних процесів вивітрювання та вилуговування з арсенвмісних порід [111]. У поверхневі водойми він потрапляє разом зі стічними водами підприємств кольорової металургії, лакофарбних та поліграфічних виробництв, внаслідок сільськогосподарської діяльності та ін. [110]. При цьому ризик забруднення поверхневих вод арсену набагато нижчий, ніж ґрунтових вод [112]. Поверхневі води можуть містити невисокі концентрації органічних форм арсену. В деяких

озерах домінуючими формами арсену є монометиларсенати, концентрація яких значно змінюється в залежності від сезону, через біологічну активність води. Загальна схема трансформації арсену в навколишньому середовищі наведена на рис. 1.6.

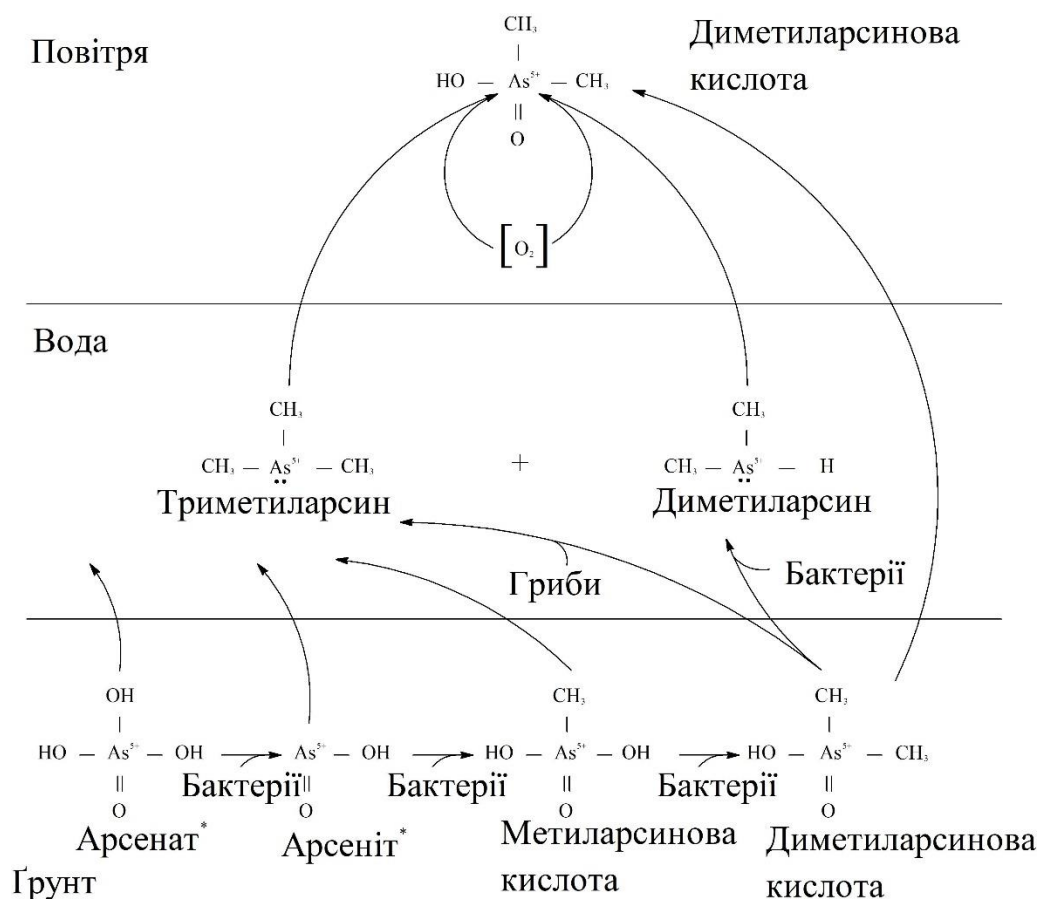


Рисунок 1.6 – Трансформація арсену в навколишньому середовищі

Проблема вмісту As у поверхневих та ґрунтових водах виявлена і визнана в багатьох країнах світу і не залежить від рівня їх економічного розвитку (США, Угорщина, Китай, Мексика, Індія тощо). А в окремих регіонах його концентрація в природних водоймах досягає десятків і сотень мікрограмів у 1 дм^3 [107, 108, 113, 114].

На сьогодні одним із шляхів забруднення водного середовища важкими металами є бойові дії на території України. Внаслідок підриву складів

боєприпасів, руйнування об'єктів критичної інфраструктури та промислових підприємств токсиканти потрапляють до ґрунтів, підземних та поверхневих вод. Відбувається накопичення ВМ сільськогосподарськими культурами. Наприклад, соняшник звичайний (*Helianthus annuus*) і салатна гірчиця (*Brassica juncea*) є гіперакумуляторами сполук хрому (VI) [115], тобто можуть їх накопичувати без явних ознак фітотоксичності для самої рослини [116]. Але споживання насіння, стебел, листя та продуктів їх переробки несе потенційний ризик для здоров'я людей.

Хром (Cr) є другим найпоширенішим забруднювачем поверхневих та підземних вод, оскільки широко використовується в промислових процесах (гальванічні виробництва, дублення шкіри, синтез пігментів та барвників). Сполуки хрому можуть існувати в декількох ступенях окиснення (від +2 до +6), але найбільш стабільними формами у природному середовищі є Cr (III) та Cr (VI). Високий ризик для забруднення водних середовищ несе аніона форма Cr (VI), яка є розчинною в широкому діапазоні рН та має більшу мобільність, у порівнянні з Cr (III). Але, за умов навколишнього середовища, наприклад, природнього окиснення, відбувається перехід Cr (III) в Cr (VI) [117, 118].

Ризики для здоров'я людини залежать від дози, рівня впливу та тривалості контакту з середовищем, що містить сполуки хрому. При надлишку в живому організмі Cr (VI), шляхом складних механізмів, викликає розвиток ракових захворювань. Одним з основним способів пошкодження клітин є підвищення рівню оксидативного стресу, стимуляція хромосомних розривів та утворенням ДНК-аддуктів [117]. Саме тому хром належить до канцерогенів 1 групи, а ВООЗ встановлює дві гранично допустимі його концентрації: 0,05 мг/дм³ для Cr (VI) та 2 мг/дм³ для Cr (III) [103, 117, 118].

Серйозну проблему для навколишнього середовища становить поширення й таких аніонів, як фосфати чи нітрати [119, 120]. Основною причиною збільшення вмісту іонів PO₄³⁻ у стічних водах житлово-побутових об'єктів та промислових підприємств є надмірне використання миючих засобів. Існування іонів NO₃⁻ у ґрунтах пов'язане з надмірним використанням азотних добрив у

сільськогосподарській галузі. Після сильних опадів чи зрошування нітрати можуть просочуватись у ґрунтові води та забруднювати джерела природної води. Надлишок фосфат- та нітрат- іонів спричинює процеси евтрофікації водних систем та виникнення в них дефіциту кисню, що негативно впливає на екосистеми в цілому [120-122].

Для очищення вод від неорганічних (важкі метали) та органічних (барвники, пестициди) токсикантів застосовують різні технології, що базуються на фізико-хімічних процесах. Основними серед них є хімічне осадження, іонний обмін, електрохімічна обробка, коагуляція з наступною флокуляцією, ультра- та нанофільтрація, зворотний осмос, флотація, фотокаталіз та адсорбція. Вибір методу видалення забруднювачів залежить від його форми знаходження у воді, концентрації, додаткового вмісту солей та органічних речовин у природній чи стічній воді [123, 124].

Так, наприклад, під час процесів нанесення гальванічного покриття (нікелювання, хромування, цинкування, міднення) утворюються промивні води, які, як правило, не регенеруються окремо, а подаються в загальні очисні споруди. Оскільки, для одержання 1 м² гальванічного покриття у відходи потрапляє до 2 г металу, при використанні традиційних методів нейтралізації стічних вод утворюється значна кількість гальванічних шламів [125]. Саме тому, на гальванічних підприємствах доцільним є додаткове використання адсорбційних методів очищення промивних вод [126].

За допомогою нанесення шару оксидів Fe (III) на поверхню попередньо термообробленого природного сепіоліту, отримано сорбент, який ефективно вилучає іони As (III) та As (V) із стічних вод. Недоліком даного синтезу є тривале нагрівання (48 годин) глинистої суспензії при температурі 70°C [127].

Мезопористий гідратований кремнезем, модифікований наночасточками нульвалентного заліза, SiO₂@NBZ, є сорбентом комбінованої дії, який ефективно вилучає аніони арсенату в діапазоні концентрацій від 2 мг/дм³ до 10 мг/дм³ та катіони Pb (II), Cd (II) [128].

Стовпчасті глини типу Zr-PILC, Fe-PILC, Ti-PILC, Fe-Zr-PILC, Fe/Ti-PILC проявляють адсорбційну здатність до аніонів As(III), As(V), Cr(VI) та U(VI)) [63, 65, 129].

Якщо арсен присутній у воді у формі арсенітів, то його, в більшості випадків, попередньо окислюють до арсенатів із допомогою хімічних або електрохімічних методів [130, 131].

Поєднання термічної обробки бентонітової глини Дашуківського родовища (Черкаської обл.) з наступною хімічною обробкою розчином FeCl_3 , привело до одержання сорбційного матеріалу, який очищає воду від іонів хрому (VI) в динамічному режимі на 65% [132].

Для виготовлення адсорбентів використовують галуазитові нанотрубки [133-135]. Нанесення на їх поверхню хімічних реагентів, які містять карбоксильні групи [136], поверхнево-активні речовини [137], шару поліпіролу [138] приводить до значного підвищення адсорбційної здатності по відношенню до іонів хрому (VI), а обробка наночасточками оксиду заліза дозволяє ефективно видаляти барвники із вод [139].

Шляхом плазмової модифікації природних цеолітів в роботі [140] вдалося збільшити адсорбцію Cr (VI) на 70% за 1 годину. За період від 2 до 4 місяців поглинання іонів хрому зросло орієнтовно на 130% у порівнянні з необробленими гранулами цеоліту. Це може бути обумовлено збільшенням кількості поверхневих дефектів внаслідок плазмової обробки.

При цьому, не завжди модифікування алюмосилікатної матриці приводить до збільшення кількості активних адсорбційних центрів. Наприклад, наявність полімерного шару із поліакриламідом на поверхні каолініту знижує адсорбцію іонів HCrO_4^- і CrO_4^{2-} у порівнянні з необробленим каолінітом [141].

Висновки до розділу 1

На основі проведеного аналізу наукових публікацій розглянуто методи одержання пористих матеріалів, їх властивості та сфери застосування. Особливу

увагу приділено процесам структуроутворення при отриманні поруватих композитів на основі природних глинистих мінералів.

Показано, що хімічне модифікування поверхні силікатів значно підвищує їх адсорбційну здатність щодо аніонних форм забруднювачів із водних систем. Визначено актуальність та доцільність проведення досліджень, пов'язаних із одержанням ефективних сорбційних матеріалів на основі доступної та дешевої природної сировини та залізовмісних сполук для захисту водного середовища від забруднення такими небезпечними токсикантами, як As(V) та Cr(VI).

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкти дослідження

2.1.1 Підготовка природних глинистих мінералів

В даній роботі об'єктами дослідження обрано представників глинистих мінералів українських родовищ із різними структурними типами: монтморилоніт (Черкаське родовище бентонітових глин, Дашуківська ділянка, Черкаська обл.), сапоніт (Варварівське родовище сапонітових глин, Ташківська ділянка, Хмельницька обл.) та каолініт (Глуховецьке родовище каоліну, Вінницька обл.).

Першим етапом підготовки зразків було очищення монтморилоніту (ММТ) та каолініту (К) від домішок кварцу, польових шпатів, карбонатів та інших із використанням загальноприйнятих методик [74, 79]. Для цього попередньо подрібнений зразок глини засипали до ємності з дистильованою водою. Співвідношення твердої фази до рідкої становило 30:1000. Суспензію ретельно перемішували до повного зникнення грудочок, а потім залишали відстоюватись впродовж 24 годин. Методом декантації відділяли вискодисперсну фракцію глинистого мінералу від осаду, який потім переносили до порцелянової чаші для випарювання та висушували в сушильній шафі до постійної маси при температурі 105 °С. Отримані зразки подрібнювали у порцеляновій ступці та просіювали для одержання фракції $\leq 0,315$ мм.

Для отримання Na^+ - форми монтморилоніту (Na-MMT) очищений від домішок ММТ тричі обробляли розчином NaCl із концентрацією 1М. Співвідношення твердої та рідкої фаз у цьому випадку становило 1:20. При кожній обробці суспензію перемішували, витримували впродовж декількох днів, тверду фазу відділяли та проводили її багаторазове відмивання дистильованою водою від надлишку солей. У промивній воді контролювали відсутність Cl^- - іонів за реакцією з AgNO_3 . Після відстоювання проводили декантацію рідкої фази, а осад

висушували до постійної маси у сушильній шафі при 105 °С. Отриманий зразок подрібнювали у кульовому млині об'ємом 2 дм³ впродовж 8 годин та просіювали через сито до отримання фракції $\leq 0,2$ мм.

Природний сапоніт (САП) подрібнювали, розтирали у порцеляновій ступці та просіювали для отримання необхідної фракції через сито $\leq 0,315$ мм.

Всі підготовлені проби глинистих мінералів зберігали без доступу повітря та вологи в ексикаторі в ємностях із притертими корками.

2.1.2 Отримання кислотно-активованого каолініту

Для отримання кислотно-активованих зразків очищених від домішок каолін (К) попередньо термічно обробляли при температурі 600 °С у муфельній печі для отримання метакаоліну (МК), який відрізняється високою реакційною здатністю у порівнянні із вихідним мінералом. Час витримки при максимальній температурі становив 2 години. Після охолодження зразок розтирали у порцеляновій ступці та просіювали через сито для одержання фракції $\leq 0,315$ мм [142].

Кислотну активацію термічно обробленого каолініту виконували двома методами. Згідно першої модифікованої методики [143] готували суспензію метакаолініту в хлоридній кислоті з концентрацією 2,5М. Співвідношення твердої фази до рідкої становило 1:10. Активацію проводили при температурах 60 °С та 80 °С, безперервно перемішуючи суспензію впродовж 4 годин. Підтримування необхідної температури здійснювали за допомогою термостату. Після закінчення процесу кислотного модифікування проводили багаторазове відмивання зразків дистильованою водою до нейтрального значення рН промивних вод та відділяли тверду фазу фільтруванням через декілька шарів фільтрувального паперу «синя стрічка» на лійці Бюхнера під вакуумом. Якість промивання контролювали за величиною електропровідності з використанням кондуктометра. Отриманий осад висушували в сушильній шафі при температурі 80 °С впродовж 2 годин, та 1 годину – при 105 °С. Зразки розтирали в керамічній ступці, просіювали на ситі для отримання фракції $\leq 0,315$ мм та зберігали без доступу повітря [142].

Другий метод кислотного активування метакаолініту базувався на використанні ультразвукової обробки з допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-3Т. Ідея полягала в тому, щоб поєднати процес інтенсивного диспергування часточок мК та нагрівання (до 90 °С), яке самочинно відбувається під час застосування ультразвукового опромінення. Було одержано 4 зразки мК/УЗ-1, мК/УЗ-2, мК/УЗ-3, мК/УЗ-4, які озвучували 15, 30, 45 та 60 хвилин відповідно. Наважку випаленого при температурі 600 °С каолініту заливали 2,5М розчином НСІ у певному співвідношенні та проводили ультразвукову обробку спочатку при максимальній потужності, щоб нагріти суспензію до 90 °С, а потім потужність зменшували до рівня, необхідного для підтримування заданої температури впродовж визначеного часу. Після чого суспензію охолоджували до кімнатної температури, проводили багаторазове відмивання осаду дистильованою водою до нейтрального рН. Якість промивання контролювали за величиною електропровідності з використанням кондуктометра. Тверду фазу від рідкої відділяли фільтруванням під вакуумом. Отриманий осад висушували в сушильній шафі 2 години при температурі 80 °С, 1 годину – при 105 °С та подрібнювали до фракції $\leq 0,315$ мм.

2.1.3 Отримання пористих матеріалів на основі монтморилоніту

Для отримання матеріалів із поруватою структурою на основі Na-форми монтморилоніту використовували модифіковану методику (№1) темплатного золь-гель синтезу, яка наведена в роботі [144, 145]. До 1% суспензії Na-ММТ поступово, при перемішуванні, впродовж 2 годин вносили попередньо одержаний спиртовий золь кремнезему, модифікований іонами Fe^{3+} , з поверхнево-активною речовиною (ПАР) за допомогою перистальтичного насосу. В якості джерела SiO_2 використовували тетраетоксисилан (ТЕОС), а темплату – катіонну ПАР, гексадецилтриметиламонію бромід (ГДТМА). Після додавання всього об'єму золю, суспензію продовжували перемішувати ще 1 годину. Процес гідролізу ТЕОСу проводили в лужному середовищі. Для цього до отриманої системи

додавали 25% розчин гідроксиду амонію (NH_4OH) з розрахунку 10 см^3 на 100 см^3 вихідної глинистої суспензії та перемішували ще 4 години. Після закінчення синтезу тверду фазу від рідкої відділяли центрифугуванням та проводили чотирикратне промивання отриманого осаду дистильованою водою від надлишку солей. Після чого матеріал висушували при 80°C протягом 10 годин в сушильній шафі, а потім термічно обробляли впродовж 3 годин при 550°C в муфельній печі для видалення темплату. Отримані зразки розтирали та просіювали для одержання фракції $\leq 0,315 \text{ мм}$.

З метою вивчення впливу компонентів золю на порувану структуру було синтезовано ряд зразків із різним масовим співвідношенням ТЕОС/ММТ та молярним співвідношенням ПАР/ММТ_(КОЄ).

Зразки з різним масовим співвідношенням ТЕОС/ММТ (2:1, 4:1 та 7:1) отримували шляхом послідовного інтеркалювання до міжшарового простору монтморилоніту, спиртового кремнезоль та поверхнево-активної речовини. Після внесення золю, систему витримували 1 годину при 60°C , далі видаляли надлишковий золь, додавали наважку ПАР, з розрахунку $\text{ПАР} / \text{ММТ}_{(\text{КОЄ})} = 5/1$ та перемішували на магнітній мішалці впродовж 3 годин. Далі відділяли тверду фазу центрифугуванням, промивали її дистильованою водою декілька разів, висушували при 80°C та випалювали при 550°C . Отримані зразки розтирали у керамічній ступці до повного проходження через сито $\leq 0,315 \text{ мм}$.

Серію зразків з різним молярним співвідношенням поверхнево-активної речовини в перерахунку на величину катіонообмінної ємності глинистого мінералу (КОЄ), отримували шляхом поступового додавання до 1% суспензії На-монтморилоніту розчину золю, що містить розраховану кількість ПАР для виконання співвідношення $\text{ПАР} / \text{ММТ}_{(\text{КОЄ})} = 5/1, 2/1, 1/1$. При цьому масове співвідношення ТЕОС/ММТ становило 7 до 1. Після внесення всього об'єму золю до отриманої системи додавали 25% розчин гідроксиду амонію (NH_4OH) та залишали перемішуватись 4 години. Далі центрифугуванням відділяли тверду фазу від рідкої, проводили промивання отриманого осаду дистильованою водою, його висушування при 80°C протягом 10 годин, а потім випал впродовж 3 годин

при температурі 500 °С. Отримані зразки розтирали у керамічній ступці до повного проходження через сито $\leq 0,315$ мм (Методика №2, у якій виключено стадію модифікування золю кремнезему іонами Fe^{3+}). Після вивчення структурно-сорбційних характеристик одержаних сорбентів було обрано зразок із найкращими показниками (П-ММТ).

2.1.4 Отримання пористих матеріалів у гранульованій формі

Для отримання пористих матеріалів у гранульованій формі використовували керамічні маси, які містили каолінит та пороутворювач у різному масовому співвідношенні (табл. 2.1). В якості пороутворювачів було обрано: полівініловий спирт (ПВС) $((\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$, молекулярна маса приблизно 70000, Merck), целюлозу сульфатну, вибілену з листяних порід деревини довжина волокна, якої складала 1,2–1,3 мм (4% суспензія) та активоване вугілля фракцією $\leq 0,315$ мм (комерційний зразок).

Таблиця 2.1 – Характеристика складу керамічних мас для виготовлення гранульованих зразків

№	Шифр зразку	Температура випалу t, °С	Вміст пороутворювача в керамічній масі С, %
без пороутворювача			
1	К-600	600	-
2	К-700	700	-
3	К-800	800	-
з ПВС			
4	М2-700	700	1,8
5	М3-700		2,4
6	М4-700		3,3
7	М2-800	800	1,8

продовження табл.2.1

8	М3-800		2,4
9	М4-800		3,3
з целюлозою			
10	КЦ-1	800	1
11	КЦ-2		2
12	КЦ-3		3
з активованим вугіллям			
13	Сакт-1	800	12,05
14	Сакт-2		7,2
15	Сакт-3		2,67

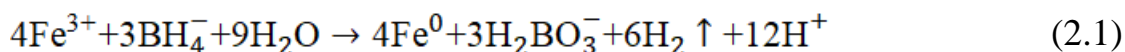
Гранулювання зразків проводили методом пластичного формування, формувальна вологість керамічних мас складала 26-28 %. Випал зразків проводили в муфельній печі при температурі 600-800 °С в атмосфері повітря, витримка при максимальній температурі становила 2 години. Було одержано зразки циліндричної форми довжиною 3-4 мм.

2.1.5 Одержання ферумвмісних керамічних матеріалів

В роботі було отримано ферумвмісні зразки, на основі порошкоподібних і гранульованих форм природних глинистих мінералів та синтезованих пористих керамічних матриць. В якості модифікаторів обрано нанорозмірне залізо (Fe^0) та оксигідроксиди заліза (ІІІ), які одержували як в чистому вигляді (феригідрит Fh), так і при сумісному осадженні з іонами Co^{2+} (залізо/кобальт оксигідроксид).

Серію зразків «керамічна матриця – Fe^0 » у порошкоподібній формі було отримано за методикою, описаною в [146]. Попередньо приготовлену суспензію на основі К, МК/УЗ-4, ММТ та П-ММТ переносили до тригорлої колби, додавали 200 см³ розчину $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ певної концентрації та перемішували протягом 1

години. Співвідношення керамічна матриця (г) : залізо (г) складало: для каолініту (К) – 1:0,01; 1:0,05; 1:0,1 та 1:0,2, а у всіх інших зразків – 1:0,2. Далі проводили відновлення іонів Fe^{3+} до Fe^0 розчином борогідриду натрію (NaBH_4) в кислому середовищі (рН на рівні ~ 2). Загальна тривалість процесу відновлення, який у загальному вигляді описується рівнянням 2.1, складала 2 години:



Після чого тверду фазу відділяли від рідкої центрифугуванням, тричі промивали етиловим спиртом та висушували під вакуумом за температури 60°C впродовж 24 годин. Отримані ферумвмісні матеріали (К- Fe^0 , мК/УЗ-4- Fe^0 , ММТ- Fe^0 , П-ММТ- Fe^0) подрібнювали до фракції $\leq 0,315$ мм.

Нанесення шару Fe^0 на гранули проводили шляхом просочення випалених керамічних зразків (К-800, М4-800, КЦ-1, КЦ-2, КЦ-3, Сакт-1, Сакт-2, Сакт-3) 1М розчином $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ впродовж 1 години з наступним відновленням іонів Fe^{3+} до Fe^0 розчином борогідриду натрію NaBH_4 в кислому середовищі. Після цього отримані гранульовані матеріали відділяли від рідкої фази та тричі промивали етиловим спиртом. Одержані модифіковані зразки висушували під вакуумом за температури 60°C та зберігали в герметичній тарі [124, 126].

Обробку поверхні вихідних глинистих мінералів (К, ММТ, САП) та синтезованих неорганічних матриць (мК/УЗ-4, П-ММТ) феригідритом (Fh) проводили згідно модифікованої методики, описаної в [147, 148]. Для цього готували суспензію відповідного зразку в розчині $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Масове співвідношення алюмосилікату до заліза становило 1:1. Після перемішування протягом 1 години, до отриманої суспензії поступово додавали 1М розчин КОН до моменту встановлення величини рН в системі на рівні 7-8. В результаті чого утворюється осаду коричневого кольору, який промивали декілька разів дистильованою водою від надлишку іонів OH^- та Cl^- . Після відстоювання суспензії максимально зливали рідку фазу та фільтрували осад на лійці Бюхнера під вакуумом з використанням фільтру «синя стрічка». Одержані зразки (К-Fh, мК/УЗ-

4-Fh, MMT-Fh, П-MMT-Fh, САП-Fh) висушували при 80 °С у сушильній шафі впродовж 10 годин, розтирали і просіювали до отримання фракції $\leq 0,2$ мм.

Також проводили модифікування поверхонь К, мК/УЗ-4 та САП оксигідрооксидами заліза та кобальту шляхом їх співосадження за модифікованою методикою, описаною в роботі [149]. На першому етапі синтезу готували розчин, який містив розраховані кількості солей $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, об'ємом 500 cm^3 . Співвідношення іонів металів ($\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, (%)) варіювалось від 95:5 до 50:50. До отриманого розчину вносили відповідний неорганічний носій та залишали перемішуватись протягом 1 години. Масове співвідношення К, мК/УЗ-4 та САП до оксигідроксидів заліза та кобальту (в розрахунку на катіони металів) становило 1:0,1 та 1:1. В табл. 2.2 наведені співвідношення компонентів синтезованих зразків та їх шифр.

Таблиця 2.2 – Співвідношення компонентів синтезованих зразків шляхом співосадження солей

$\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ (%)	Неорганічний носій : $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ (г : г)	Шифр зразка
Зразки на основі сапоніту		
95:5	1:0,1	САП-Fh/Co (5%) - 1:0,1
90:10	1:0,1	САП-Fh/Co (10%) - 1:0,1
80:20	1:0,1	САП-Fh/Co (20%) - 1:0,1
50:50	1:0,1	САП-Fh/Co (50%) - 1:0,1
95:5	1:1	САП-Fh/Co (5%) - 1:1
80:20	1:1	САП-Fh/Co (20%) - 1:1
Зразок на основі каолініту		
80:20	1:1	К-Fh/Co (20%) – 1:1
Зразок на основі кислотно активованого каоліну		
80:20	1:1	мК/УЗ-4-Fh/Co (20%) – 1:1

Після цього, продовжуючи перемішування, додавали 1М розчин КОН для створення рН 7-8 в системі, що контролювали за допомогою рН-метра. При цьому спостерігається утворення темно-коричневого осаду. З метою видалення залишкових OH^- іонів отриманий осад промивали 4 рази дистильованою водою. Тверду фазу від рідкої відділяли фільтруванням під вакуумом на лійці Бюхнера. Зразки сушили у сушильній шафі при 80 °С, подрібнювали у порцеляновій ступці, просіювали через сито до отримання фракції $\leq 0,2$ мм та зберігали у герметично закритих контейнерах та ексикаторах.

Для порівняння ефективності ферумвмісних керамічних матеріалів у процесах очищення вод від іонів металів, за описаними вище методиками було синтезовано ряд залізовмісних зразків (Fh/Co) без неорганічних матриць.

Вміст заліза на поверхні отриманих матеріалів визначали за даними хімічного аналізу розчину, після його вилуговування концентрованою азотною кислотою (HNO_3) з досліджуваних зразків.

2.1.6 Отримання хімічно-модифікованих силікатних композитів

Для отримання хімічно-модифікованих композитів на основі Na-ММТ (П-ММТ та мК/УЗ-4) та триамінопропілтриетоксисилану (АПТЕС) у полярному розчиннику використовували модифіковану методику, наведену в роботі [150]. Суспензію Na-ММТ з концентрацією твердої фази 1% диспергували впродовж 20 хв у водно-спиртовому середовищі (об'ємне співвідношення дистильованої води до етилового спирту складало 1:3) за допомогою ультразвукового диспергатора при частоті 22 кГц. А у випадку приготування суспензій на основі П-ММТ та мК/УЗ-4 використовували перемішування на магнітній мішалці впродовж 1 години. Перед початком проведення хімічного модифікування, за допомогою концентрованої HCl , встановлювали величину рН глинистої суспензії на рівні 4. Після чого суспензію переносили до тригорлої колби, яку розміщували в термостаті для нагрівання та підтримування постійної температури синтезу на рівні 80 °С. За допомогою перистальтичного насоса при постійному

перемішуванні впродовж 1 години в колбу подавали розчин АПТЕС у спирті об'ємом 50 см^3 з розрахунком, що на 1 г неорганічної матриці йде 4,5 ммоль АПТЕС. Систему продовжували перемішувати ще впродовж 5 годин при 80°C та витримували впродовж 24 годин в сушильній шафі при 80°C для повноти проходження хімічної реакції.

Після видалення надлишку модифікатора шляхом багаторазового відмивання модифікованих зразків етиловим спиртом, при якому відділення твердої фази від рідкої здійснювали за допомогою центрифугування, зразки (γ -Na-MMT, γ -P-MMT, γ -nK) висушували в сушильній шафі при температурі 80°C впродовж 6 годин та подрібнювали до отримання фракції $\leq 0,315 \text{ мм}$.

Кількість $-\text{NH}_2$ груп, закріплених на поверхні композитів, визначали титруванням аліквоти (5 мл) кислого розчину, в якому впродовж доби знаходилась наважка (0,1 г) досліджуваного матеріалу, розчином КОН концентрацією 0,1N з використанням індикатора фенолфталеїну.

2.1.7 Вихідні водні системи

Дослідження ефективності отриманих пористих матеріалів на основі глин України для захисту навколишнього середовища проводили на прикладі очищення водного середовища від аніонних форм токсикантів (As (V), As (III), Cr (VI)) в діапазоні концентрацій близьких до гранично допустимих (ГДК).

Для приготування водних розчинів As (V) та Cr (VI) використовували стандартні розчини H_3AsO_4 (концентрація As 1000 мг/дм^3) та $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (концентрація Cr 1000 мг/дм^3), відповідно, виробництва Merck. А для приготування розчинів As (III) – сіль $\text{Na}_3\text{AsO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а). Всі розчини готували на дистильованій воді з додаванням 1M розчину NaCl для створення іонної сили ($I = 0,01$).

Вплив суміші катіонів важких металів (Cu (II), Co (II), Zn (II), Cd (II)) на вилучення іонів Cr (VI) із водних систем зразками «керамічна матриця – Fe^0 » вивчали на модельних розчинах, які готували на дистильованій воді з

використанням азотнокислих солей ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) та біхромату калію ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Значення іонної сили ($I = 0,005$) встановлювали 1М розчином KNO_3 .

Експерименти з вивчення сорбційної здатності зразків на основі сапоніту щодо вилучення іонів Cr (VI) зі стічних вод, що утворюються внаслідок нанесення гальванічного хромування, проводили на модельному розчині, що додатково містить в своєму складі іони Cu (II), Ni (II), Zn (II). Для його приготування використовували дистильовану воду та стандартні розчини хрому, міді, нікелю та цинку (Sigma), pH – 4,21.

Здатність до вилуговування (десорбції) Cr (VI) з керамічної матриці, після утилізації відпрацьованого адсорбенту, досліджували в можливих середовищах експлуатації будівельної кераміки такого типу. Для цього використовували модельні розчини водопровідної води, води з високим рівнем мінералізації (3000 мг/дм³) та води з pH 4, хімічний склад яких представлено в табл. 2.3 та табл. 2.4.

Таблиця 2.3 – Хімічний склад водопровідної води, мг/дм³

Складова	Ca^{2+}	Cu^{2+}	$\text{Fe}_{\text{заг}}$	Mg^{2+}	Al^{3+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	Mn^{2+}
Вміст	71,05	0,121	0,041	10,60	0,116	12,90	0,019

Таблиця 2.4 – Хімічний склад води з високим рівнем мінералізації, мг/дм³

Складова	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	Cl^-	HCO_3^-
Вміст	80	80	1520	2000	200-400

Величину pH модельних розчинів корегували 0,1М розчином NaOH і контролювали на іономірі И – 160 М.

2.2 Методи дослідження

2.2.1 Рентгенофазовий аналіз та ІЧ-спектроскопія

Контроль мономінеральності вихідних зразків глинистих мінералів та визначення фазового складу синтезованих пористих керамічних матеріалів та їх модифікованих форм проводили з використанням рентгенографічного методу аналізу. Дослідження здійснювали на дифрактометрі Ultima-IV, Rigaku (Японія) з використанням відфільтрованого λ_{Cu} -випромінювання. Інтервал кутів $2\theta = 5 - 90^\circ$. Аналіз отриманих рентгенівських спектрів здійснювали з використанням міжнародної бази даних дифракції ICDD (PDF-2).

ІЧ-спектроскопічні дослідження проводились з використанням спектрофотометра TENSOR 37 FT-IR в спектральній області $4000-600 \text{ cm}^{-1}$. Зразки порошкоподібних матеріалів попередньо змішували з KBr (for spectroscopy, Aldrich) у співвідношенні зразок : KBr = 1 : 100. Аналіз отриманих спектрів здійснювався за допомогою програмного забезпечення Spectrum.

2.2.2 Рентген-флюорисцентний аналіз

Елементний склад вихідного та кислотно активованого каоліну визначали з використанням рентген-флюорисцентного аналізу на спектрометрі Primini, Rigaku (Японія). Зразки для дослідження готували методом шлікерного лиття, формуючи таблетки необхідної товщини та діаметру.

2.2.3 Методи визначення параметрів поруватої структури

Визначення характеристик пористої структури зразків проводили методом низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту (Quantachrome NOVA-2200e Surface Area and Pore Size Analyzer, USA). Обробку отриманих результатів

проводили за допомогою програмного забезпечення ASiQwinTM V3.0. Значення величини питомої поверхні ($S_{\text{пит}}$, м²/г) розраховано за багатоточковим методом БЕТ (Брунауера, Еммета та Теллера). Сумарний об'єм пор (V_{Σ} , см³/г) визначали за максимальним адсорбованим об'ємом азоту при відносному тиску $p/p_0 \approx 0,99$. Для оцінки об'єму мікропор (V_{μ} , см³/г) використовували заснований на рівнянні Дубініна-Радускевича DR-метод та t-plot метод, а їх відсотковий вміст ($V_{\mu, \%}$, %) розраховували за наступною формулою:

$$V_{\mu, \%} = \frac{V_{\mu}}{V_{\Sigma}} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

Розподіл пор за розміром визначали класичним методом Баррета-Джойнера-Халеди (BJH) та за сучасною теорією функціонала густини (DFT), що забезпечує більш універсальний підхід до розрахунків параметрів пор, у порівнянні з класичними методами. Середній розмір пор розрахований за DFT.

2.2.4 Термічний аналіз

Вивчення впливу температури на структуру пористих матеріалів на основі Na-форми монтморилоніту проводили в алюмінієвих тиглях в інтервалі температур 20 – 1000 °C на дериватографі Linseis STA 1400 при нагріванні їх в атмосфері повітря зі швидкістю 10 град./хв. Точність вимірювання температури становила ± 1 °C. В якості зразку порівняння використовували α -Al₂O₃ (еталонний матеріал). Під час проведення термічного аналізу фіксували чотири залежності: зміну маси зразка зі збільшенням температури (термогравіметрична крива - ТГ), швидкість зміни маси зразка (диференціальна термогравіметрична крива - ДТГ), різницю в енергії, що надходить у зразок та еталонний матеріал у часі (крива високотемпературної диференціальної скануючої калориметрії - ВДСК), а також зміну самої температури у часі.

2.2.5 Методи дослідження морфології поверхні

Для дослідження морфології зразків використовували метод скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією (ЕДС) (мікроскоп Tescan MIRA3 LMU (Чехія)). Досліджуванні матеріали попередньо металізували золото-паладієвим напиленням у середовищі низького вакууму. Аналіз отриманих зображень проводили з використанням програмного забезпечення ImageJ. Точковий елементний аналіз проводився в різних точках на поверхні, щоб мінімізувати вплив можливої неоднорідності поверхні.

Для гранульованих зразків із нанесеним шаром Fe^0 додатково проводили експрес характеристику поверхні з використанням оптичного мікроскопу, цифрової камери Delta Optical HCDE-50 (China) та програмного забезпечення ScopeTek View (China).

2.2.6 Методи визначення механічних властивостей керамічних матеріалів

Механічну міцність керамічних гранул оцінювали шляхом моделювання процесу сорбції у водному середовищі за зміною маси зразків-гранул до та після струшування проб на шейкері впродовж 3 годин.

Величину водопоглинання (W , %) керамічних гранул на основі каолініту визначали за стандартною методикою, описаною в [151, 152] та розраховували за формулою:

$$W = \frac{(m_1 - m_0)}{m_0} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

де m_0 – маса сухої гранули, г;

m_1 – маса насиченого водою зразка, г.

Механічну міцність зразків у формі балочок оцінювали за їх межею міцності при статичному навантаженні (згині) на лабораторному приладі. Для кожного

зразку проводили три паралельних вимірювання. Міцність на згин $\sigma_{\text{згин}}$ (МПа) розраховували за формулою:

$$\sigma_{\text{згин}} = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2}, \quad (2.4)$$

де F – руйнуюче навантаження, Н;

l – відстань між опорами, м;

b – ширина зразка, м;

h – товщина зразка, м.

2.2.7 Методи визначення сорбційних характеристик

Сорбцію іонів As (V), As (III) та Cr (VI) природними глинистими мінералами, одержаними поруватими зразками та їх модифікованими формами проводили в статичних умовах при кімнатній температурі (20 ± 5 °C) та заданій іонній силі. При цьому об'єм водної фази становив – 50 см³, а наважка сорбенту – 0,1 г. Для встановлення сорбційної рівноваги порошкоподібні зразки безперервно перемішували з розчинами на шейкері впродовж 1 години, а гранульовані – впродовж 2 годин. Після чого відділяли водну фазу та визначали в ній рівноважну концентрацію металу методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (Thermo Scientific iCAP 7400 ICP-OES).

Значення величини адсорбції (a , мг/г) розраховували за формулою:

$$a = \frac{(C_{\text{вих}} - C_p) \cdot V}{m}, \quad (2.5)$$

де $C_{\text{вих}}$, C_p – вихідна та рівноважна концентрація металу, мг/ дм³;

V – об'єм розчину, дм³;

m – маса наважки сорбенту, г.

2.2.8 Аналіз кінетичних процесів сорбційних експериментів

Аналіз кінетичних процесів проводили з використанням кінетичних моделей псевдо-першого порядку та псевдо-другого порядку, лінійні форми яких мають вигляд, відповідно:

$$\ln(a_{max} - a_t) = \ln a_{max} - k_1 t \quad (2.6)$$

$$\frac{t}{a_t} = \frac{1}{k_2 a_{max}^2} + \frac{t}{a_{max}} \quad (2.7)$$

де a_{max} – величина сорбції в рівновазі, [мг/г];

a_t – величина сорбції в момент часу t (хв), [мг/г];

k_1 – константа швидкості адсорбції моделі псевдо-першого порядку, [хв⁻¹],

k_2 – константа швидкості адсорбції моделі псевдо-другого порядку, [г/мг·хв].

Опис отриманих ізотерм проводили за допомогою рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха, відповідно:

$$a_{max} = \frac{K_L \cdot C_p}{1 + K_L \cdot C_p} \quad (2.8)$$

$$a_{max} = K_F \cdot C_p^{1/n} \quad (2.9)$$

де a_{max} – максимальна величина сорбції [мг/г];

C_p – рівноважна концентрація іонів ВМ [мг/дм³];

K_L – константа рівняння Ленгмюра [дм³/мг];

K_F – константа рівняння Фрейндліха [дм³/мг];

n – емпірична константа в рівнянні Фрейндліха.

Для моделі Ленгмюра також було розраховано значення розподільного фактора (R_L), за допомогою якого можна оцінити характер адсорбції:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_p} \quad (2.10)$$

Розрахунок ступеня очищення (X , %) вод від забруднення важкими металами проводили за формулою:

$$X = \frac{(C_{вих} - C_p)}{C_{вих}} \cdot 100\% \quad (2.11)$$

2.2.9 Математична обробка результатів досліджень

Для оцінки достовірності отриманих експериментальних даних використовували статистичні методи обробки [153].

При проведенні визначень концентрації важких елементів методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою кожний зразок аналізувався тричі, а за остаточний результат обирали середнє значення трьох паралельних вимірювань. Відносне стандартне відхилення (RSD) $\leq 2\%$.

При побудові кінетичних кривих та ізотерм сорбції використовували апроксимацію В-сплайн ($R^2 > 0.9$).

Для додаткової оцінки точності моделей адсорбції була розрахована нормована середньоквадратична похибка (NRMSE, %):

$$NRMSE = \frac{\sum (a_{\text{теор}} - a_{\text{експ}})^2}{\sum a_{\text{експ}}^2} \cdot 100\% \quad (2.12)$$

де, $a_{\text{теор}}$ (мг/дм³) значення величини адсорбції, розраховане за моделлю Ленгмюра або Фрейндліха, $a_{\text{експ}}$ (мг/дм³) експериментальне значення величини адсорбції.

Висновки до розділу 2

Описано підготовку обраних природних глинистих мінералів (каолініту, монтморилоніту, сапоніту) та методики одержання пористих неорганічних матриць на їх основі за різних умов синтезу. Представлено методики модифікування поверхні поруватих керамічних матеріалів методом співосадження ферумвмісних сполук (нульвалентне залізо, оксигідроксиди заліза та оксигідроксиди заліза/кобальту) та хімічного модифікування кремнійорганічними речовинами. Обґрунтовано вибір основних методів дослідження фізико-хімічних та структурно-сорбційних властивостей досліджуваних матеріалів.

РОЗДІЛ 3

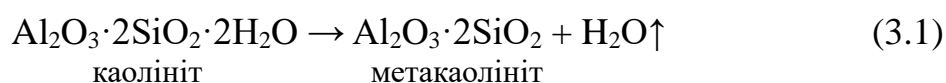
СТРУКТУРНО-СОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КАОЛІНІТУ

3.1 Структурно-сорбційні характеристики пористих матеріалів на основі кислотно активованого каолініту

Одним з представників групи мінералів 1:1 є каолініт ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$), породоутворюючий мінерал каолінових глин, представлених на території України 41 родовищем [154]. Серед цих глин найбільш досконалою кристалічною структурою, високою дисперсністю та хімічною однорідністю відрізняється каолініт Глуховецького родовища [155].

Важливо зазначити, що катіонообмінна ємність природного каолініту досить низька. Тому для отримання пористих матеріалів з покращеними структурно-сорбційними характеристиками доцільно використовувати метакаолініт - більш хімічно активну форму, яку одержують в процесі термічної обробки вихідного мінералу. [156, 157].

Процес переходу каолініту в метакаолініт може відбуватись в діапазоні температур від 450 до 700 °C і в загальному вигляді описується рівнянням:



При цьому метакаолініт зберігає незначну ступінь впорядкованості структури, але при нагріванні каолініту відбуваються зміни в тетраедричному та октаедричному шарах. Наприклад, різке збільшення співвідношення вмісту $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$, що вказує на наявність перегрупування іонів у октаедричному шарі.

На рис. 3.1 представлені дифрактограми термічно модифікованого при температурі 600 °C каолініту (метакаолініту (мК)) та вихідного мінералу (К).

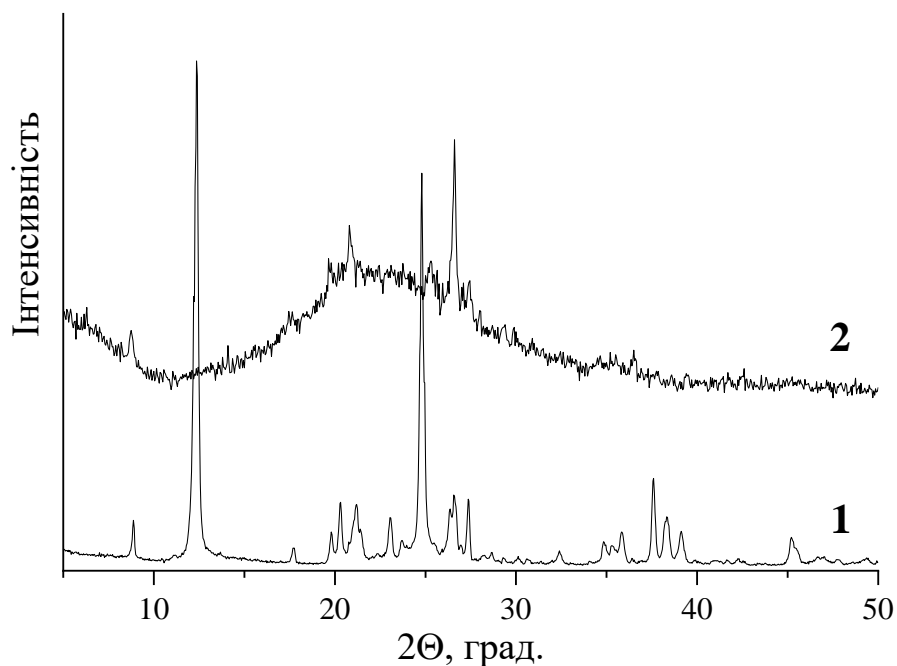


Рисунок 3.1 – Дифрактограми вихідного каолініту (1) та метакаолініту (2)

Крива 1 вказує на практичну мономінеральність вихідного каолініту із характеристичними піками ($2\theta = 12^\circ$ (0.715 nm), 20° (0.434 nm), 25° (0.358 nm) та 38° (0.238 nm)) згідно з PDF File No. 01-078-2110. Крім самого породотворюючого мінералу, є невелика кількість домішок кварцу ($2\theta = 21^\circ$ (0.426 nm) і 27° (0.334 nm) згідно з PDF File No. 01-083-2472 та анатазу ($2\theta = 25^\circ$ (0.319 nm)) згідно з PDF File No. 98-000-5224 та іліту ($2\theta = 8,5^\circ$). Термічна обробка каолініту при 600°C призводить до поступового ослаблення інтенсивності характеристичних рефлексів (крива 2), що пов'язано із частковим руйнуванням його кристалічної структури. Слід зазначити, що при температурі 800°C каолініт переходить практично у рентгеноаморфний стан [142, 158] а за температури вище 1200°C продуктами випалу є муліт та кристобаліт [34].

Крім цього, під час термічної обробки каолініту відбувається його дегідроксилізація, що підтверджується отриманими ІЧ-спектрами (рис. 3.2). Відповідно до структури каолініту, активність його гідроксильних груп є різною. Так, -ОН-групи, що знаходяться всередині структурних пакетів є найбільш міцно зв'язаними і характеризуються смугою поглинання ІЧ при $3620\text{--}3625\text{ см}^{-1}$,

поверхневі -ОН зі смугами поглинання: 3695-3700, 3665-3670, 3650-3655 см^{-1} , зв'язані не так міцно і частина з них утворює міжпакетні водневі зв'язки.

При температурі близько 280 $^{\circ}\text{C}$ починається процес дегідроксилізації, який супроводжується послабленням смуг 3700, 3675, 3665 см^{-1} та їх зближення, в той час інтенсивність максимуму 3625 см^{-1} залишається без змін. Дегідроксилізація, що проходить від 400 $^{\circ}\text{C}$ захоплює всі типи ОН-груп та супроводжується різким зменшенням інтенсивності всіх смуг [159].

Тому, якщо для вихідного каолініту (рис. 3.2, крива 1) характерною є наявність смуг валентних коливань -ОН груп при 3690-3620 см^{-1} , то у випадку термообробленого зразку (рис. 3.2, крива 2) дані смуги зникають. Видалення кристалізаційної води зі структурних пакетів каолініту призводить до перебудови структурних алюмокисневих поліедрів $[\text{AlO}_6]$ із зменшенням їх симетрії до $[\text{AlO}_5]$. Також збільшується ширина смуг в діапазоні 1115-1000 см^{-1} та 450 см^{-1} , які належать зв'язку Si-O-Al та Si-O-Si, відповідно. Фіксація даних змін додатково підтверджує структурні зміни, зокрема аморфізацію кристалічної структури.

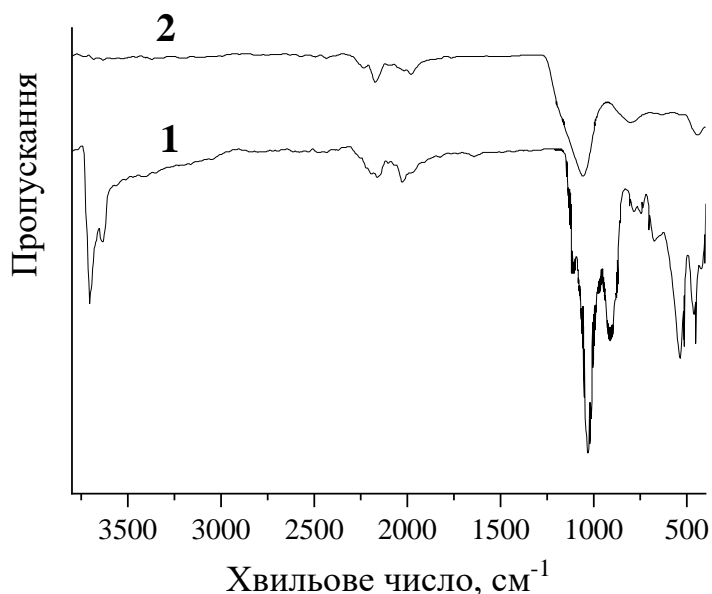


Рисунок 3.2 – ІЧ-спектри вихідного каолініту (1) та метакаолініту (2)

В поруватій структурі термічно модифікованого зразку відсутні значні зміни у порівнянні з вихідним каолінітом, водночас через появу нових активних центрів на поверхні його реакційна здатність зростає. Для подальшого впливу на пористу

структуру було обрано метод кислотної активації, суть якої полягала в обробці метакаолініту 2,5 М розчином хлоридної кислоти за різних температур.

На рис. 3.3. представлені ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту зразками вихідного каолініту та його кислотно активованих зразків.

Отримані ізотерми належать до II типу згідно класифікації де Бура і є типовими для непористих або із незначною макропористістю матеріалів. Для зразку вихідного каолініту низькі значення адсорбованого об'єму азоту при $p/p_0 < 0,1$ вказують на незначну кількість або повну відсутність мікропор (< 2 нм). Характер ізотерми при $p/p_0 \sim 1$ говорить про наявність вузьких макропор (> 50 нм), на що вказує також низькою питомою поверхнею каолініту (табл. 3.1).

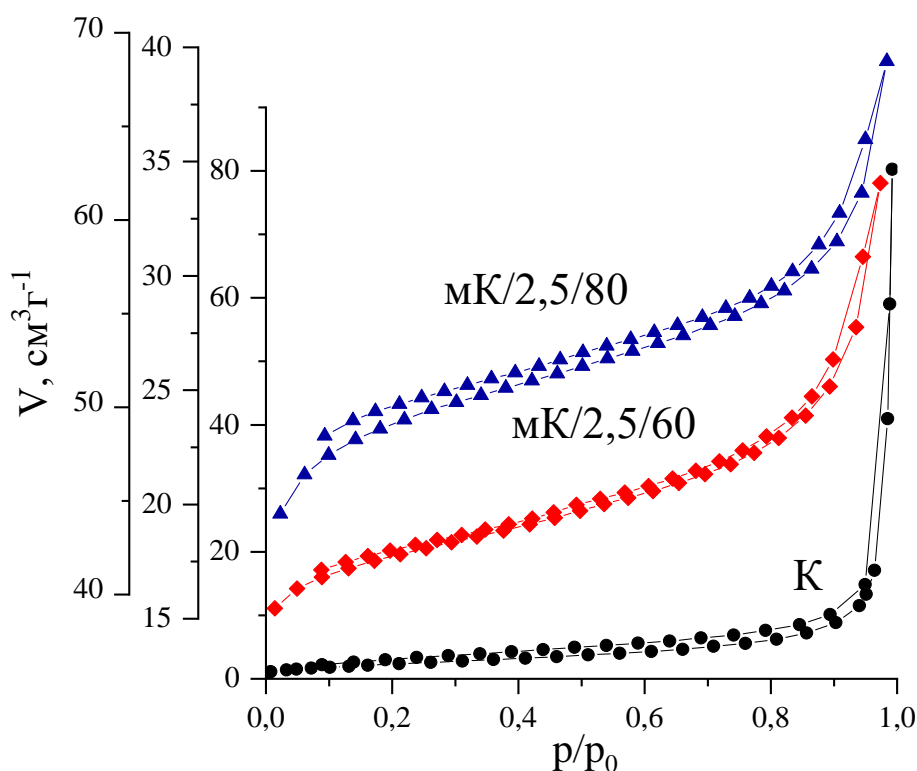


Рисунок 3.3 – Ізотерми адсорбції/десорбції азоту на кислотно активованих зразках термічно обробленого каолініту

Для зразків мК/2,5/60 та мК/2,5/80 зі зростанням адсорбованого об'єму азоту при $p/p_0 < 0,1$ зростає і кількість мікропор. Тобто, при кислотній активації з використанням 2,5М НСl, регулюючи температуру її проведення, можна в 3-4 рази

збільшити кількість мікропор. При цьому зростає і величина питомої поверхні. Лише зі збільшенням температури активації на 20 °С питома поверхня зростає більш ніж вдвічі (з 61 м²/г до 140 м²/г).

Таблиця 3.1 – Параметри поруватої структури кислотно активованих зразків термічно обробленого каолініту

Зразок	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\mu}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\mu\%}, \%$	$r, \text{нм}$
Каолініт	9	0,0423	0,0112	26,47	1,448
МК/2,5/60	61	0,057	0,0382	67,02	0,737
МК/2,5/80	140	0,104	0,0835	80,3	0,737

Такі зміни поруватої структури обумовлені змінами в структурі алюмосилікатів в процесі проходження кислотної активації, а саме, частковим або повним розчиненням октаедричних шарів глинистих мінералів і вимиванням алюмінію в залежності від умов проведення процесу [160].

Однак, класичні методи кислотної активації мають низьку економічну ефективність через великі витрати часу та енергії, що особливо важливо для промислового виробництва пористого матеріалу. Тому для підвищення ефективності кислотної обробки метакаолініту, цікаво було дослідити вплив додаткового ультразвукового випромінювання на фізико-хімічні та структурні властивості матеріалу. Як зразок порівняння обрано матеріал з найбільшою величиною питомої поверхні, що досягається шляхом кислотної активації без УЗ-випромінювання, тобто МК/2,5/80.

При реалізації активації в даний спосіб, процес відбувається в дві стадії. Метою першої стадії є більш швидке нагрівання суспензії до температури активації (до 90 °С). Після чого розпочинається друга стадія, яку ведуть в режимі підтримки температури суспензії впродовж визначеного часу, а саме, 15 (МК/УЗ-1), 30 (МК/УЗ-2), 45 (МК/УЗ-3) чи 60 хв (МК/УЗ-4).

На рис. 3.4 та в табл. 3.2 представлені результати дослідження поруватої структури зразків, що отримані при ультразвуковій обробці. Для порівняння додано криву вихідного каолініту.

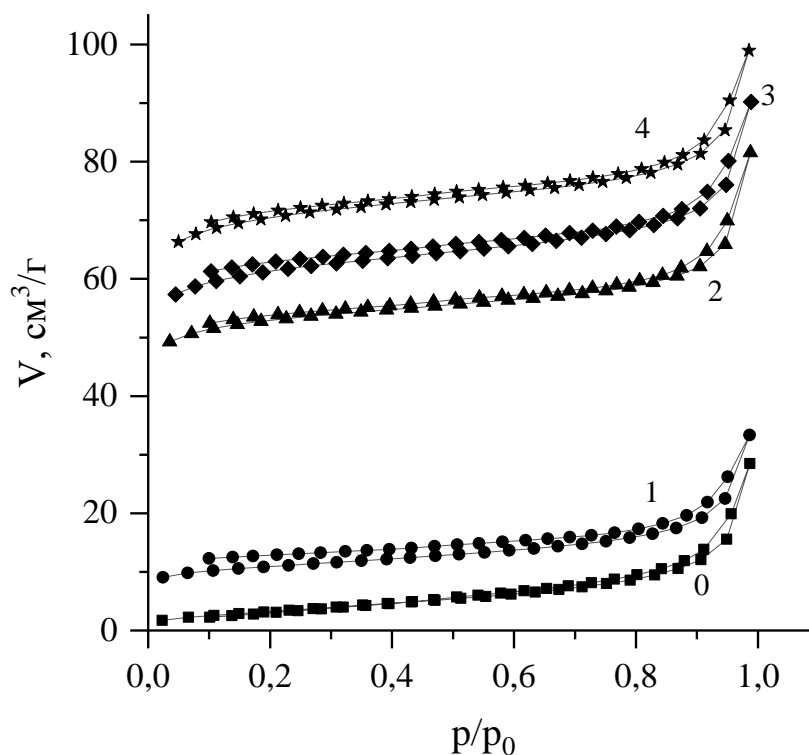


Рисунок 3.4 – Ізотерми адсорбції/десорбції азоту на зразках, активованих під дією ультразвуку: 0 – вихідний каолініт, 1 – мК/УЗ-1, 2 – мК/УЗ-2, 3 – мК/УЗ-3, 4 – мК/УЗ-4

Таблиця 3.2 – Параметри поруватої структури зразків, кислотна активація яких відбувалась при ультразвуковій обробці

Зразок	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\mu}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\mu, \%}, \%$	$r, \text{нм}$
К	9	0,0423	0,0112	26,47	1,448
мК/УЗ-1	18	0,0495	0,0244	49,29	0,923
мК/УЗ-2	35	0,121	0,09086	75,09	0,771

продовження табл.3.2

мК/УЗ-3	183	0,134	0,1059	79,03	0,807
мК/УЗ-4	200	0,147	0,1201	81,7	0,844

При збільшенні часу впливу ультразвуку на глинисту суспензію мК спостерігається поступове зростання адсорбованого зразками об'єму азоту в області низьких тисків. Це свідчить про розвиток мікропористої структури зразків. Загальна кількість мікропор зростає в ряду мК/УЗ-1 > мК/УЗ-2 > мК/УЗ-3 > мК/УЗ-4 з 26,47% до 81,7%.

Максимальне зменшення середнього радіусу пор, у порівнянні з вихідним каолінітом, відбувається в 2 рази. Хоча, для зразків, отриманих з та без додаткового УЗ-випромінювання, даний показник відрізняється не суттєво.

За однакових вихідних умов додаткове використання ультразвукового випромінювання при одержанні кислотно активованих форм каолініту сприяє підвищенню величин питомої поверхні з 140 м²/г для зразку мК/2,5/80 до 200 м²/г для зразку мК/УЗ-4.

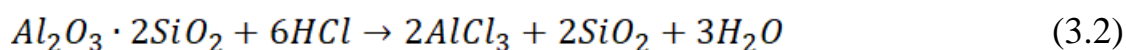
На дифрактограмах, для всіх зразків із кислотною обробкою зменшується інтенсивність характеристичних піків, а також спостерігається часткове їх зміщення в область менших кутів, що можливе за рахунок розщеплення структурних пакетів каоліну. Тому, всі наступні дослідження проводили на зразку з найбільшою питомою поверхнею (200 м²/г), тобто кислотну активацію, якого проводили впродовж 60 хв при 90 °С з додатковою УЗ-обробкою (мК/УЗ-4).

За результатами рентгено-флюорисцентного аналізу (табл.3.3) для вихідного каолініту співвідношення Si/Al дорівнює 1.5, що є близьким до теоретичного (1.2) [34, 155]. Це можна пояснити наявністю додаткових центрів силіцію за рахунок кварцу у складі каоліну, що узгоджується з даними рентгенофазового аналізу (рис. 3.1).

Таблиця 3.3 – Елементний аналіз вихідного та модифікованого зразку каолініту, (мас.%)

Зразок	Al	Si	K	Ti	Fe	Zr
К	35.18	54.23	4.87	2.72	2.75	0.25
МК/УЗ-4	7.63	82.1	4.4	4.78	0.85	0.24

При проведенні кислотної активації спостерігається видалення іонів Al^{3+} з октаедричного шару зразків та значне збільшення вмісту Si, що відбувається за рахунок проходження хімічної реакції [161]:



Також, це підтверджується спектром енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (рис. 3.5).

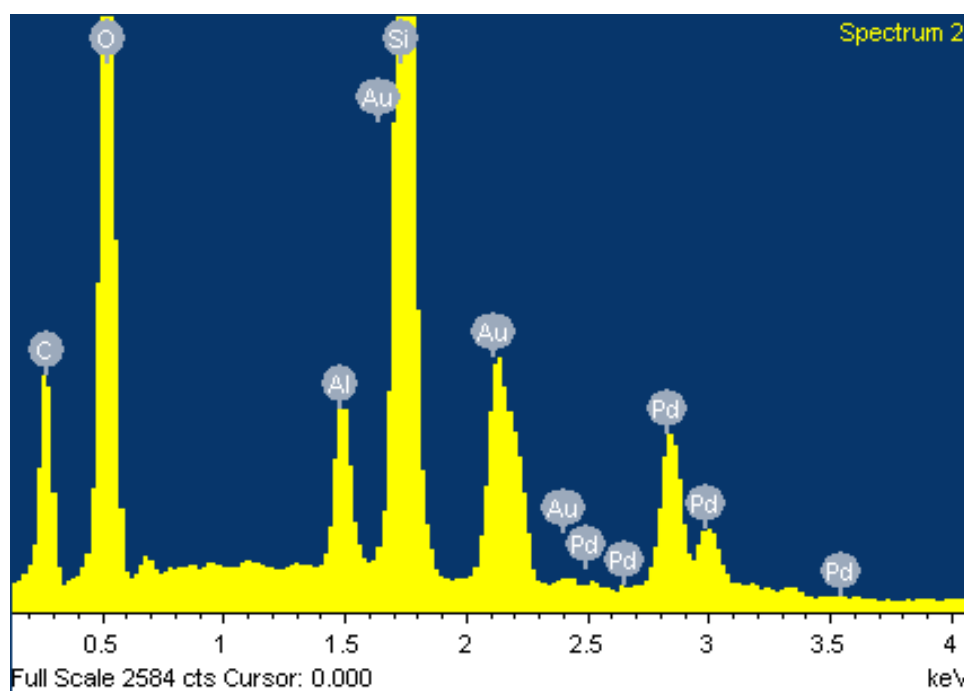


Рисунок 3.5 – ЕДС спектр зразку МК/УЗ-4

Збільшення вмісту титану (табл. 3.3) в кислоно активованому зразку може бути обумовленим тим, що при проведенні ультразвукової обробки використовували титановий випромінювач.

На рис. 3.6 представлено СЕМ-зображення зразку МК/УЗ-4.

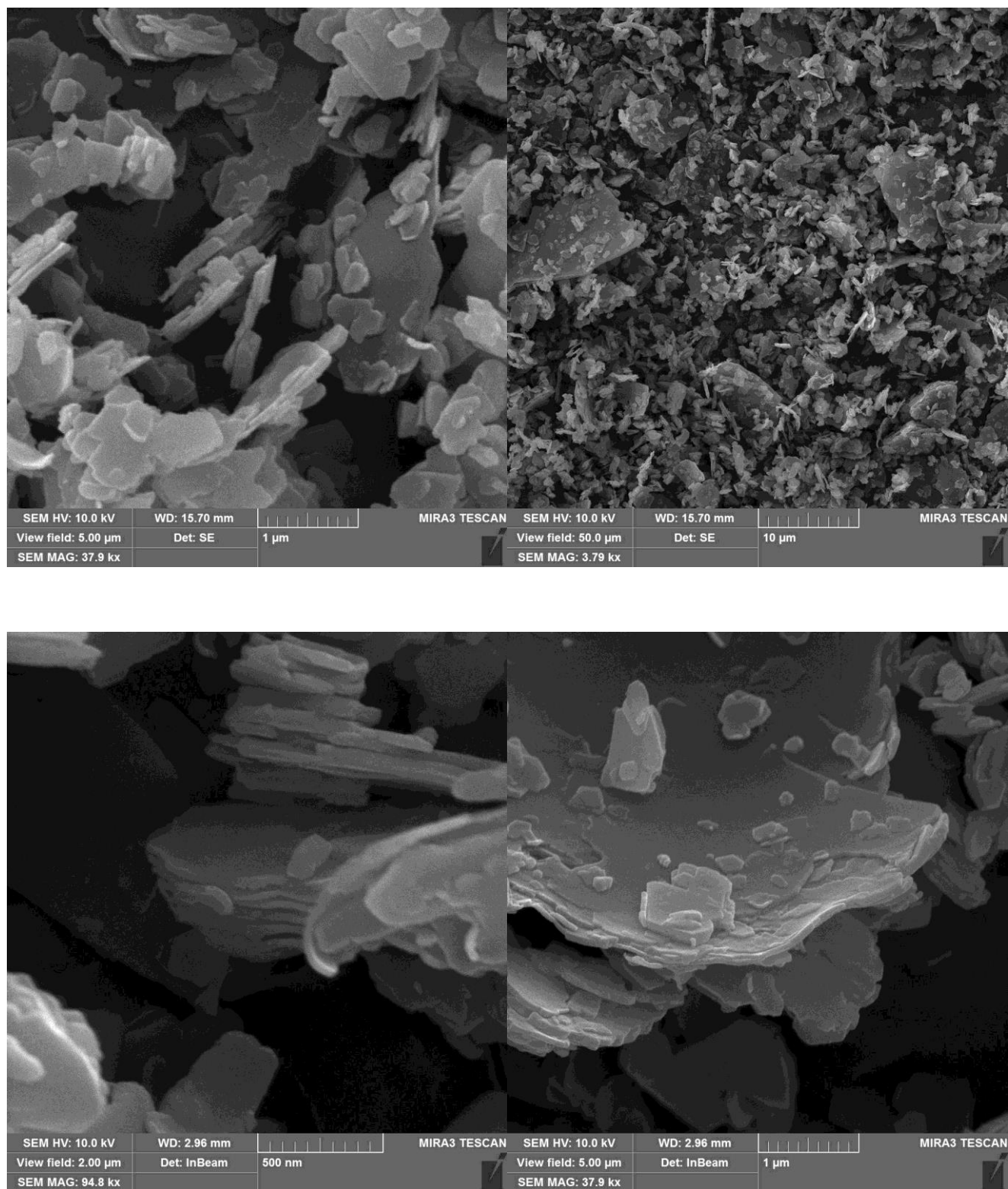


Рисунок 3.6 – СЕМ зображення кислотно активованого при ультразвуковій обробці зразку каолініту

Для вихідного каолініту характерні частинки з шаруватою структурою, відносно гладкою поверхнею та щільним приляганням листів один до одного, що підтверджено СЕМ-зображеннями в роботах [162, 163].

При послідовній термічній та кислотній обробці відбувається розщеплення структурних пакетів каолініту, їх хаотичне розміщення та часткове руйнування одиничних частинок, поява нерівних країв. Завдяки цьому, в кислотно активованих зразках, збільшується питома поверхня у порівнянні з вихідним К (табл. 3.1 та 3.2).

Таким чином, було отримано серію матеріалів із значно покращеними структурно-сорбційними характеристиками, у порівнянні з природнім каолінітом.

3.2 Структурно-сорбційні характеристики пористих ферумвмісних матеріалів на основі каолініту

Останнім часом у природоохоронній практиці набувають широкого застосування матеріали на основі нанорозмірних порошків оксидів металів, що мають ряд унікальних властивостей, зокрема високі сорбційні та каталітичні характеристики [164]. Перспективними матеріалами для очищення поверхневих і підземних вод від різних органічних і неорганічних забруднювачів є нанорозмірні порошки нульвалентного заліза (Fe^0), що мають високі сорбційні властивості та низьку вартість [165-168]. Водночас схильність до агрегації та швидкого окиснення такого роду порошків створюють значні труднощі для їх використання в природоохоронній практиці [114]. Тому, доцільно наносити часточки нульвалентного заліза на поверхню різних інертних носіїв, в тому числі, глинистих мінералів. Це приведе до стабілізації композиційного матеріалу та значно розширить сфери його використання в сорбційних технологіях.

З метою визначення оптимальної кількості нанесеного шару модифікатора на поверхню каолінітової підложки, було отримано серію матеріалів із різним співвідношенням $\text{K}:\text{Fe}^0$ на природному каолініті (рис. 3.7). Після визначення

оптимального співвідношення, аналогічна кількість Fe^0 була нанесена і на поверхню зразка мК/УЗ-4.

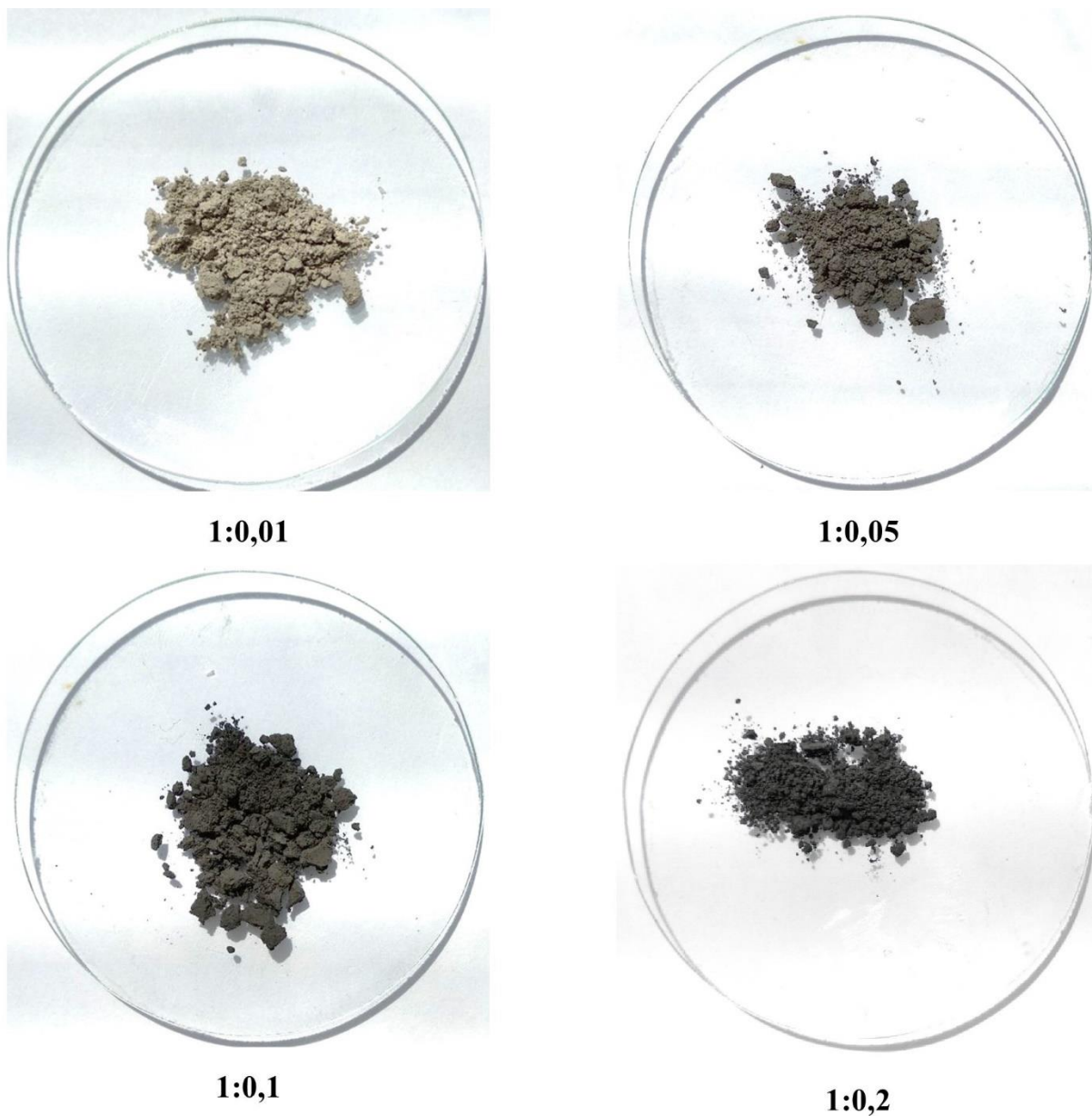


Рисунок 3.7 – Візуальний вигляд матеріалів на основі вихідного каолініту з різним співвідношенням $\text{K}:\text{Fe}^0$

Окрім візуального підтвердження, успішна модифікація поверхні К була зафіксована рентгенографічно (рис. 3.8). Для порівняння використовували дифрактограму каолініту (крива 1).

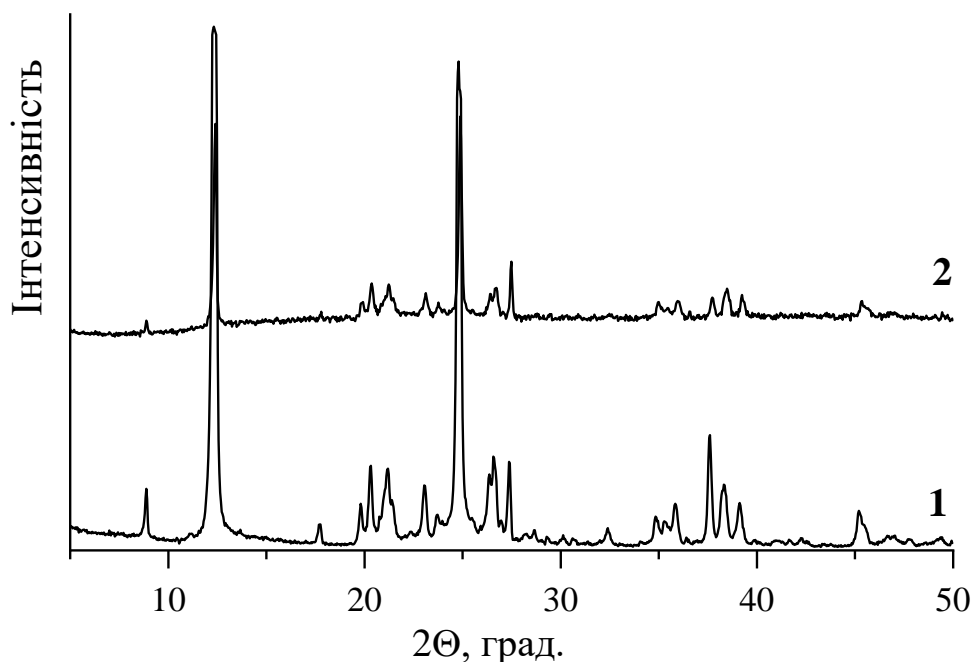


Рисунок 3.8 - Дифрактограми вихідного (1) та модифікованого (2) каолініту

Дифрактограма синтезованого зразку (крива 2), вказує на наявність модифікуючого аморфного шару сполук заліза, що ймовірно складається з оксиду заліза FeO та оксигідроксидів заліза FeOOH на його поверхні. Оскільки, характерний пік, для кристалічного Fe^0 , при $2\theta = 44,6$ ($0,198$ нм) (PDF File No. 01-076-6588) не зафіксовано, це може вказувати на його аморфну природу [169].

В роботі [169] показано, що композиційний матеріал на основі природного каолініту та аморфного нульвалентного заліза ефективніше видаляє іони Cd^{2+} із забрудненого середовища у порівнянні з сорбентом з кристалічним Fe^0 . Аналогічна картина спостерігається і для зразку, де в якості неорганічної матриці використовували кислотно активований матеріал. Морфологія його поверхні представлена на рис. 3.9.

Можна побачити, що як на базальній, так і на бічній поверхні зразку локалізовані агломерати сферичної форми, що характерні для нульвалентного заліза, із середнім розміром близько 100 - 150 нм.

Параметри пористої структури композитних матеріалів із нанесеним шаром Fe^0 наведені у табл. 3.4.

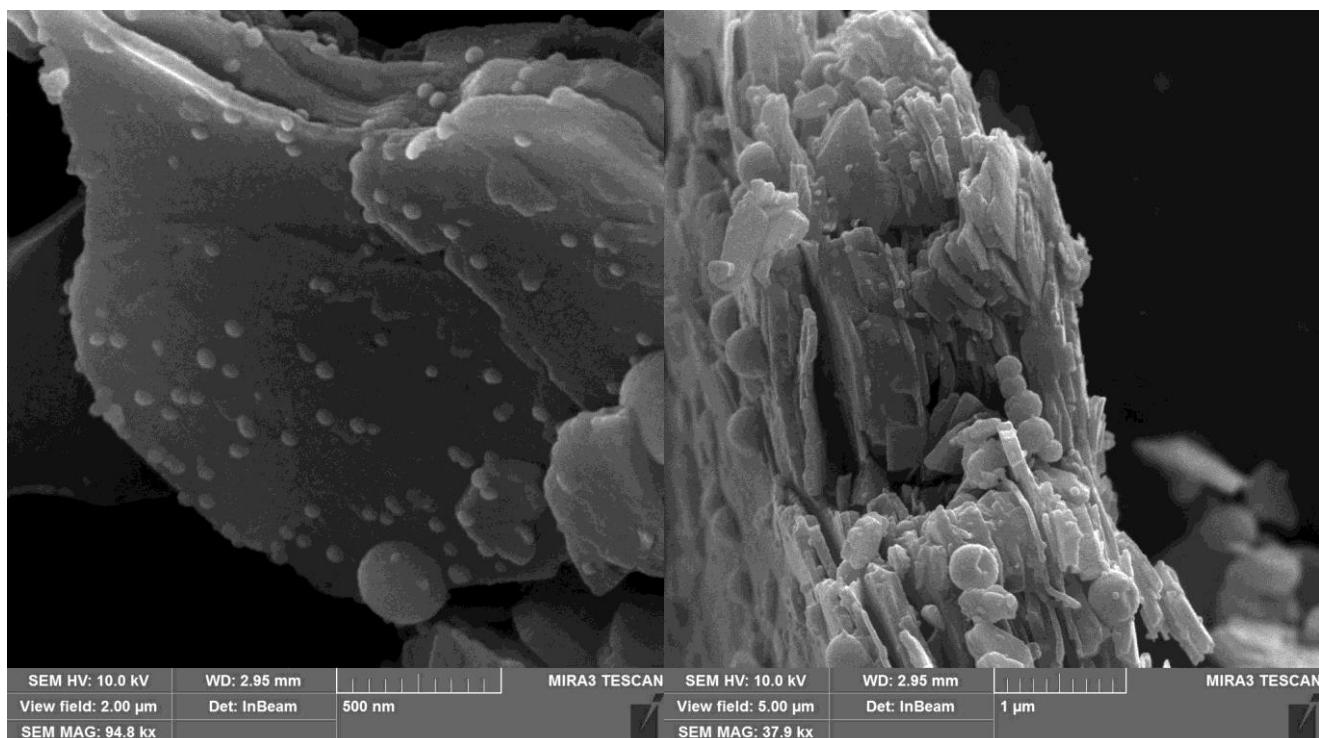


Рисунок 3.9 – СЕМ-зображення поверхні ферумвмісного композиту на основі кислотно активованого каолініту

Таблиця 3.4 – Характеристика пористої структури композитів на основі каолініту та Fe^0

Зразок	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\mu}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\mu, \%}, \%$	$r, \text{нм}$
К	9	0,0423	0,0112	26,47	1,448
К- Fe^0	12	0,093	0,0029	3,12	0,236
мК/УЗ-4- Fe^0	59	0,078	0,0025	3,21	1,45

Менше значення величини питомої поверхні для зразку К- Fe^0 у порівнянні з мК/УЗ-4- Fe^0 обумовлено різною структурою та хімією поверхні неорганічних матриць, які використовувались для одержання композитів. У випадку природного каолініту можливе утворення великих скупчень сферичних часточок Fe^0 на поверхні мінералу, що з одного боку покращує сорбційну здатність за рахунок утворення додаткових активних центрів, а з іншого – зменшує питому поверхню із збільшенням розміру часточок.

На рис. 3.10 представлені дифрактограми модифікованого оксигідрооксидами металів кислотно активованого каолініту.

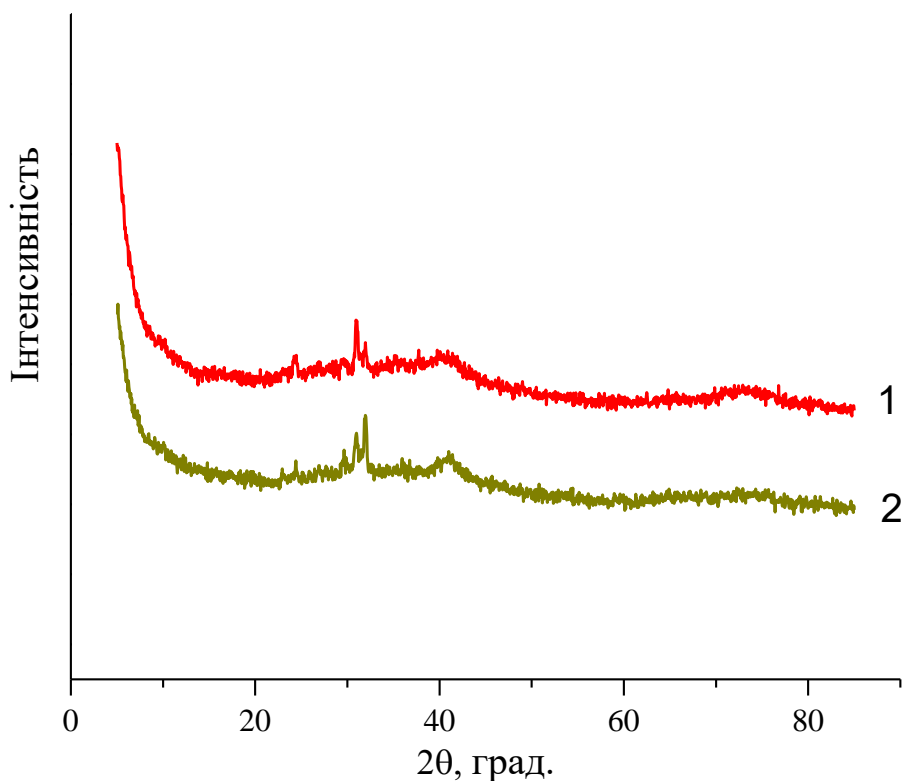


Рисунок 3.10 – Дифрактограми модифікованого оксигідрооксидами металів кислотно активованого каолініту

Крім підтвердження деструкції каолініту після кислотної активації з додатковим ультразвуковим випромінюванням дані зразки мають аморфну фазу, що підтверджує успішне осадження оксигідроксидів заліза для зразку мК/УЗ-4-Fh (1:1) (крива 1) та співосадження оксигідроксидів заліза та кобальту для зразку мК/УЗ-4-Fh/Co (20%) – 1:1(крива 2).

В таблиці 3.5 представлені характеристики пористої структури ферумвмісних композитів з оксигідрооксидами заліза К-Fh (1:1), мК/УЗ-4-Fh (1:1) та оксигідрооксидами заліза та кобальту мК/УЗ-4-Fh/Co (20%) – 1:1.

Таблиця 3.5 – Характеристика пористої структури ферумвмісних композитів з оксигідрооксидами

Зразок	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\mu}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\mu, \%}, \%$	$r, \text{нм}$
К	9	0,0423	0,0112	26,47	1,448
К-Fh (1:1)	196	0,173	0,135	78	1,81
мК/УЗ-4-Fh (1:1)	356	0,287	0,236	82,3	1,81
мК/УЗ-4-Fh/Co (20%) – 1:1	322	0,223	0,204	91,5	1,81

Отримані дані вказують на те, що модифікування поверхні природного чи кислотно активованого метакаолініту оксигідрооксидами заліза приводить до значного покращення структурно-сорбційних характеристик зразків. Так, питома величина питомої поверхні модифікованих зразків у 20-30 разів перевищує таку для вихідного мінералу.

3.3 Очищення вод від іонів As (V) та Cr (VI) з використанням сорбційних матеріалами на основі каолініту

Крім параметрів пористої та особливостей кристалічної структури на сорбційну здатність силікатів і матеріалів на їх основі впливають хімія поверхні сорбентів, кількість потенційних активних центрів та рН водного середовища.

На рис. 3.11 представлено залежність ступеню очищення As (V) забруднених систем від кількості нанесеного нульвалентного заліза на поверхню каолініту. Отримані результати свідчать про те, що зі збільшенням вмісту нанодисперсного заліза зростає сорбційна здатність композитів. Так, максимальний ступінь очищення становиться 97,74% для зразку з масовим співвідношенням К- $\text{Fe}^0 = 1:0,2$.

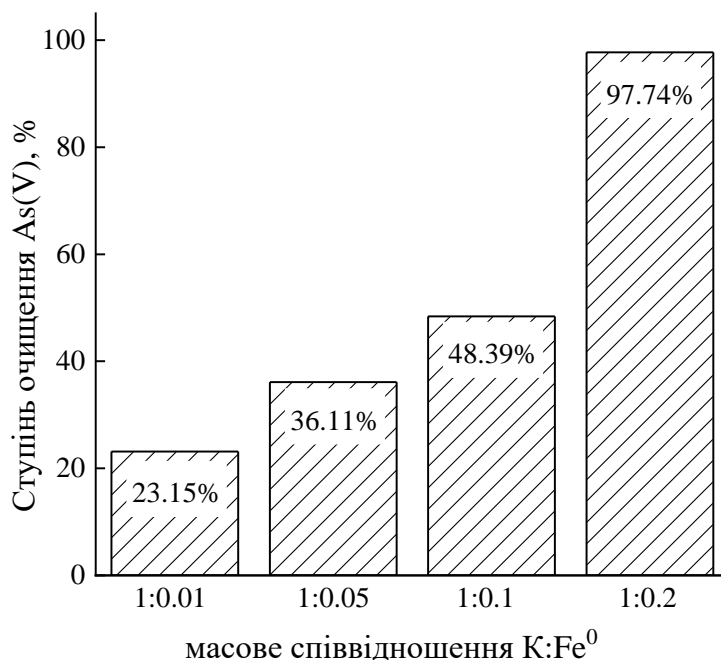


Рисунок 3.11 – Залежність ступеня очищення модельних розчинів від арсенатів модифікованими зразками каолініту

Дослідження впливу величини рН на сорбцію As (V) залізовмісними матеріалами показало, що дана величина не впливає на процес сорбції арсенат-іонів в широких межах. Це обумовлено електростатичною взаємодією між позитивно зарядженою поверхнею часточок нанорозмірного нульвалентного заліза та негативно зарядженою формою H_2AsO_4^- в діапазоні рН 3-7 [170].

Вивчення впливу часу контакту між зразками стабілізованого нульвалентного заліза та арсенат-іонами на процес сорбції показало, що їх видалення відбувається достатньо інтенсивно і час встановлення сорбційної рівноваги в системі становить 30 хвилин за умов постійного струшування розчинів.

Кінетичні моделі сорбції As (V) псевдо-першого та псевдо-другого порядку на залізовмісному нанокompозиті K-Fe⁰ у лінійній формі представлені на рис. 3.12. Розраховані параметри кінетичних моделей наведено в табл. 3.6.

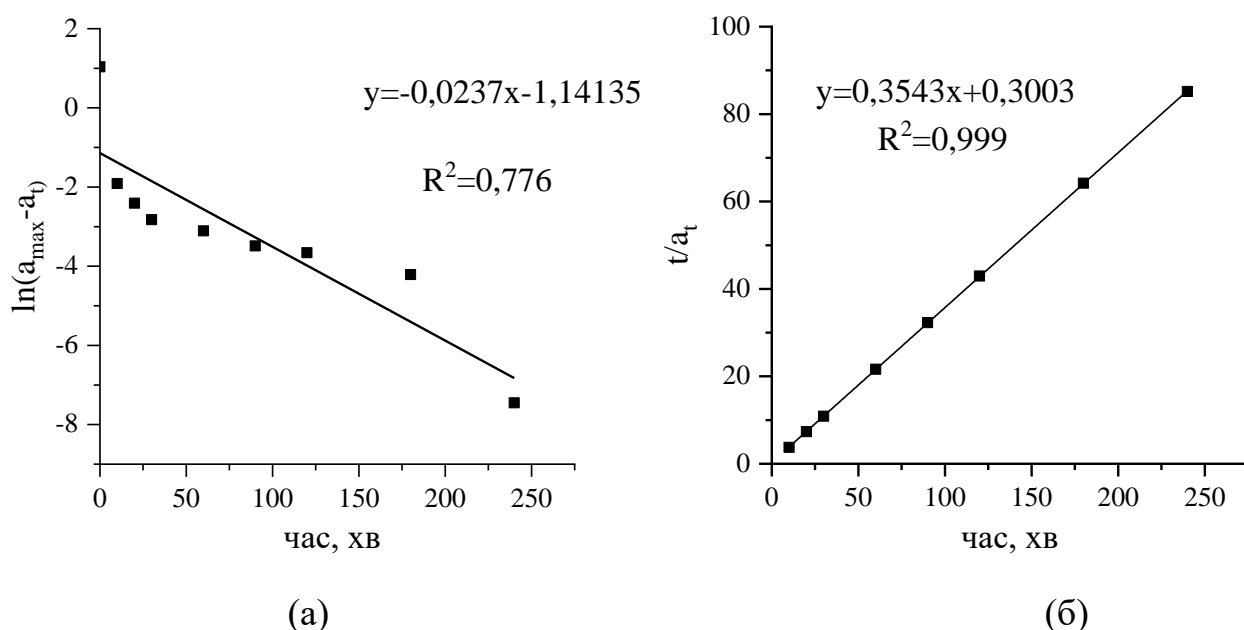


Рисунок 3.12 – Моделі псевдо-першого (а) та псевдо-другого (б) порядку сорбції іонів арсену залізовмісним композитом на основі каолініту

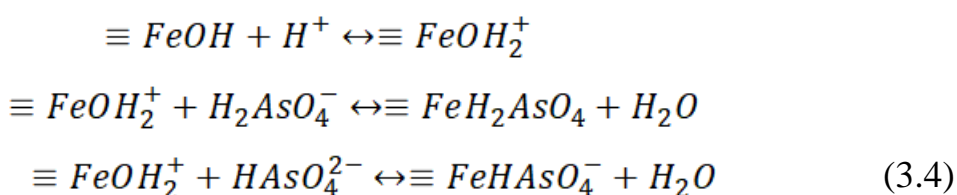
Таблиця 3.6 - Параметри кінетичних моделей сорбції As(V) стабілізованим Fe⁰ (C_{вих} = 6 мг/дм³, T=293К, pH = 6,2)

Параметр	Зразок
	К-Fe ⁰
$a_{\text{експ}}$, мг/г	2,819
Модель псевдо-першого порядку	
$a_{\text{теор}}$, мг/г	0,320
k_1 , хв ⁻¹	0,0237
R^2	0,776
Модель псевдо-другого порядку	
$a_{\text{теор}}$, мг/г	2,82
k_2 , г/мг·хв	0,415
R^2	0,999

Отримані експериментальні дані вказують, що модель псевдо-першого порядку не відповідає адсорбційним процесам, які перебігають у дослідженому

матеріалі, оскільки значення коефіцієнту регресії значно менше 1. Тобто, в даному випадку зв'язок між швидкістю, з якою відбувається заняття адсорбційних центрів та кількістю вільних сорбційних центрів не підтверджений. Для моделі псевдо-другого порядку значення $R^2 > 0,99$ свідчить про високу спорідненість між арсенат-іонами і сорбентом [114].

Оскільки основні активні центри синтезованого матеріалу представлені у вигляді частинок нанорозмірного нульвалентного заліза, що мають «core-shell» структуру, то процес сорбції починається на поверхні сорбенту:



Після того, як всі зовнішні сорбційні центри заповнені адсорбатом, можливе проникнення арсенат-іонів в пори матеріалу, де відбувається внутрішня адсорбція. По мірі зменшення концентрації As(V) в розчині з часом, швидкість дифузії також зменшується і досягається стан рівноваги [108, 171].

Ізотерми сорбції As (V) на вихідному і модифікованому зразках каолініту наведені на рис. 3.13. Отримані дані вказують на те, що сорбент з нанесеним шаром Fe^0 проявляє значно більшу сорбційну здатність по відношенню до арсенат-іонів, ніж природний мінерал. Розраховані коефіцієнти рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха (табл. 3.7) вказують на збільшення граничної адсорбції більше ніж у 62 рази. Так, величина максимальної сорбції арсену на композиті складає 6,2 мг/г, а на каолініті – лише 0,1 мг/г.

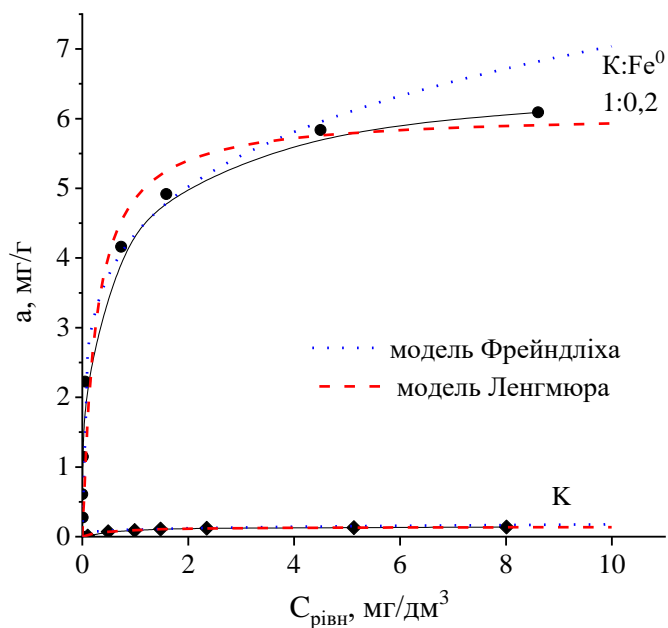


Рисунок 3.13 – Ізотерми сорбції As (V) на зразках вихідного каолініту (1) та залізовмісного нанокмползиту (2)

Таблиця 3.7 – Коефіцієнти рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха для ізотерм сорбції іонів арсену (V)

Зразок	Модель Ленгмюра				Модель Фрейндліха		
	$a_{\max},$ мг/г	$K_L,$ мг/дм ³	R^2	R_L	$1/n$	K_F	R^2
K-Fe ⁰ (1:0.2)	5,34	11,12	0,888	0.004- 0.037	0,222	4,33	0,995
Каолініт	0,152	2,11	0,865	0.19- 0.83	0,444	0,102	0,957

Більші величини коефіцієнта кореляції R^2 вказують на те, що ізотерми сорбції краще описуються рівнянням Фрейндліха. За величинами констант Фрейндліха (K_F) можна оцінити спорідненість сорбату до поверхні адсорбенту. Значення нормованої середньоквадратичної похибки для даної моделі коливається в межах до 0,2 %, що додатково підтверджує те, що вона краще описує процес сорбції.

Стабілізація нанорозмірного нульвалентного заліза на матриці каолініту призводить до збільшення спорідненості майже у 43 рази.

Згідно зі значеннями розподільного фактора (R_L) характер сорбції на зразках модифікованого та вихідного каолініту є сприятливим. Низькі значення R_L для зразку K-Fe⁰ (1:0.2) вказують на достатньо високу та сприятливу адсорбцію, з незворотнім характером.

На рис. 3.14 представлені ізоТЕРМИ сорбції Cr (VI) зразками на основі кислотно активованого каолініту в діапазоні вихідних концентрацій 1-15 г/дм³.

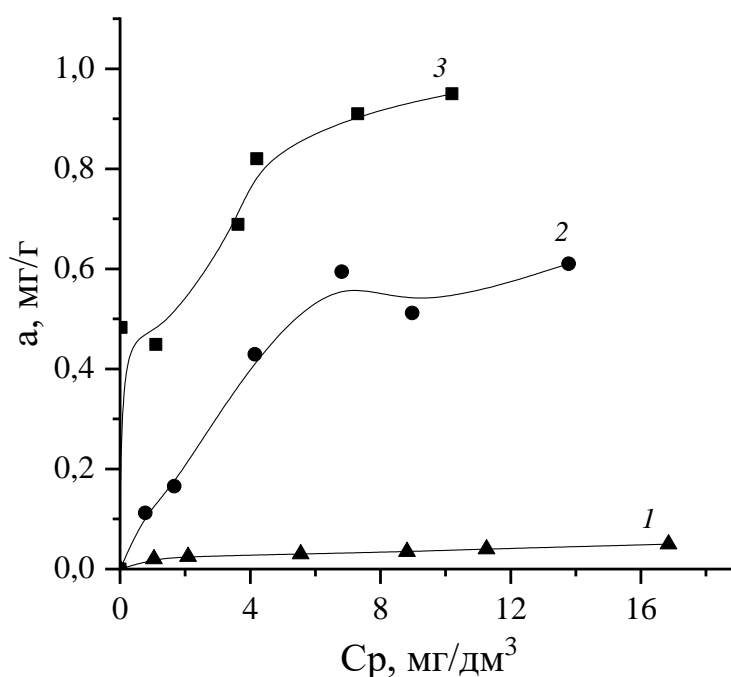


Рисунок 3.14 – ІзоТЕРМИ адсорбції Cr (VI) зразками на основі кислотно активованого каолініту: 1 - мК/УЗ-4 (рН = 4,2); 2 - мК/УЗ-4-Fe⁰ (рН = 6,5); 3- мК/УЗ-4-Fe⁰ (рН = 4,2)

Отримані дані вказують на те, що ефективність видалення хрому зразками на основі нульвалентного заліза залежить від рН водного середовища. Вищі значення сорбції спостерігаються при рН = 4,2. Характер ізоТЕРМ сорбції для іонів As (III) та As (V) на даних зразках є аналогічним, з максимальними величинами адсорбції в межах 1,5 – 2 мг/г.

На рис. 3.15 показано ізотеру сорбції хрому (VI) сорбентом із нанесеним шаром оксигідроксиду заліза (рН = 6,5, вихідні концентрації 1-15 мг/дм³).

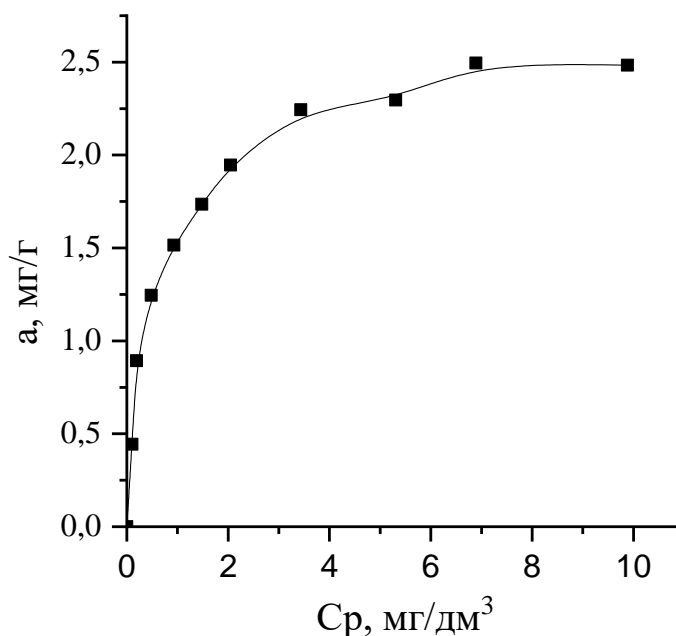


Рисунок 3.15 – Ізотерна адсорбції Cr (VI) зразком кислотно активованого каолініту з нанесеним шаром оксигідроксиду заліза

Як можна побачити, величина максимальної сорбції майже у 2,5 рази перевищує таку для зразку з нульвалентним залізом (рис. 3.14).

Дослідження кінетичної взаємодії (рис. 3.16) водних розчинів As (III) із ферумвмісними матеріалами на основі каолінітової матриці показало, що процес видалення арсену протікає досить швидко. Вже за перші 30 хв відбувається взаємодії більше 50% іонів As (III) з поверхневими групами матеріалів.

Під час очищення забруднених водних систем від сполук As (V) зразками К-Фh (1:1), мК/УЗ-4-Фh (1:1), мК/УЗ-4-Фh/Со (20%) – 1:1 спостерігається схожа картина. В обох випадках кінетичний процес також описується моделю псевдо-другого порядку.

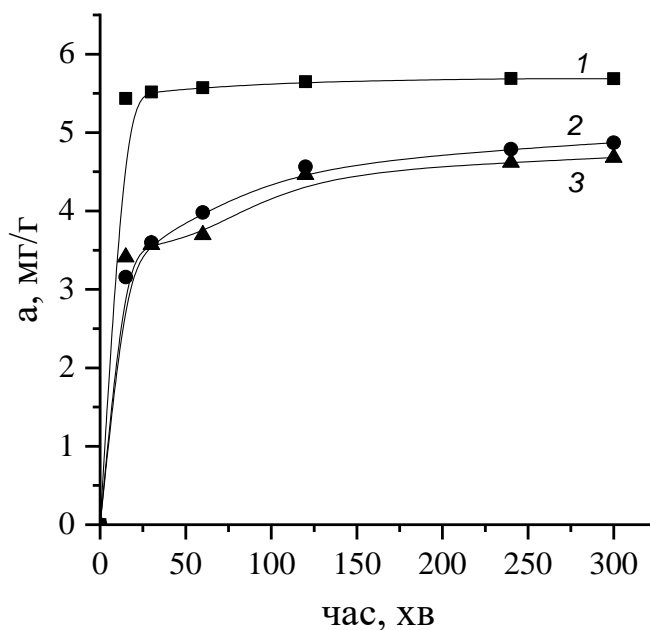


Рисунок 3.16 – Кінетика сорбції As (III) ферумвмісними матеріалами (1- К- Fh (1:1), 2- мК/УЗ-4-Fh (1:1), 3- мК/УЗ-4-Fh/Co (20%) – 1:1

Ізотерма сорбції As (III) зображена на рис. 3.17. В діапазоні вихідних концентрацій 3-30 мг/дм³ ферумвмісними зразками на основі каолінітової матриці максимальна величина сорбції (15,5 мг/г) спостерігається для зразку з лише нанесеним шаром феригідриту на поверхню природного каолініту.

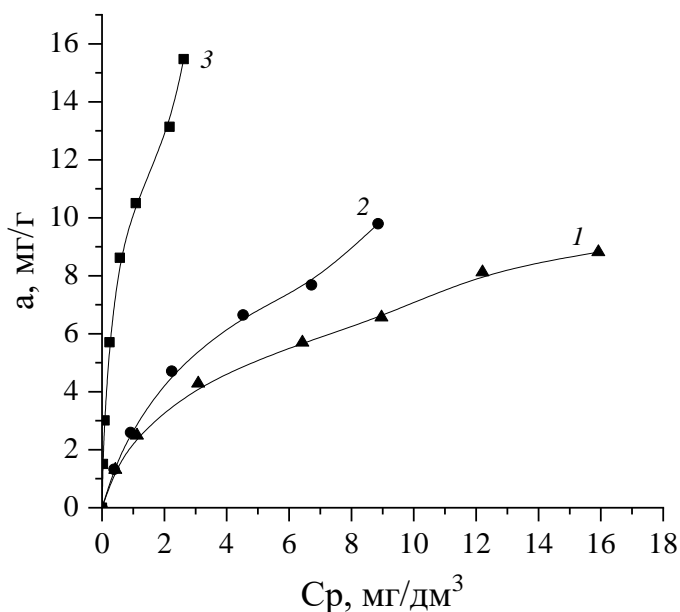


Рисунок 3.17 – Ізотерми сорбції As (III) ферумвмісними матеріалами (1- мК/УЗ-4-Fh/Co (20%) – 1:1, 2 - мК/УЗ-4-Fh (1:1), 3 – К-Fh (1:1))

Незважаючи на те, що зразок мК/УЗ-4-Fh/Co (20%) має достатньо високу питому поверхню ($322 \text{ м}^2/\text{г}$) його сорбційна здатність до іонів As(III) є найнижчою серед модифікованих зразків. Показано, що ефективність адсорбції As (III) ферумвмісними матеріалами в температурному інтервалі від 20 до 25 °C не змінюється.

Щодо сорбції іонів As (V), то для зразків зберігається загальна тенденція сорбційної здатності в наступному ряду K-Fh (1:1) > мК/УЗ-4-Fh (1:1) > мК/УЗ-4-Fh/Co (20%) – 1:1.

Таким чином, всі синтезовані зразки мають достатньо високі сорбційні властивості та можуть бути використані як перспективні матеріали для очищення водного середовища від токсикантів аніонної форми.

3.4 Структурно-сорбційні характеристики та фізико-хімічні властивості гранульованих матеріалів на основі каолініту

При очищенні великих об'ємів забруднених вод особливу роль мають економічні аспекти пропонованих технологій. Суттєві переваги повинні мати технології водоочищення з використанням матеріалів на основі дешевої та доступної сировини. Перспективним напрямком в процесах очищення вод від різних неорганічних забруднень, в тому числі, іонів важких металів, є застосування природних силікатів, які поєднують достатньо високу ефективність з низькою вартістю, доступністю, механічною міцністю та хімічною стійкістю. Шаруваті силікати є однією з найбільш важливих видів силікатної сировини, з точки зору застосування її в процесах водоочищення. Однак, їх широке використання є суттєво обмеженим у зв'язку з високою дисперсністю в природному стані і неможливістю, таким чином, створення безперервних технологічних процесів. Одним із шляхів вирішення цього питання є проведення гранулювання дисперсних мінералів, яке може бути реалізовано як з використанням різних зв'язуючих речовин неорганічної та органічної природи, так і без введення добавок шляхом наступної термічної обробки [124].

В той же час процеси формування поруватої структури при термічній обробці дисперсій, яка є основною операцією при одержанні гранульованих сорбентів на основі шаруватих силікатів, вивчені недостатньо. Це не дозволяє цілеспрямовано підійти до регулювання сорбційних властивостей таких матеріалів та стримує їх широке застосування в технології водоочищення і, зокрема, в процесах очищення вод від іонів важких металів. У зв'язку з цим актуальним є вивчення особливостей структуроутворення і визначення можливостей регулювання параметрами поруватої структури шаруватих силікатів в процесі гранулювання і термічної обробки, а також сорбції іонів металів на них. Крім того, враховуючи те, що гранулювання порошкоподібних сорбентів призводить до зниження сорбційних характеристик природних мінералів, важливим є розгляд питання підвищення адсорбційної здатності гранульованих силікатних матеріалів щодо іонів металів шляхом модифікування їх поверхні.

Результати визначення водопоглинання гранул на основі каолініту в залежності від температури випалу та вмісту ПВС в керамічній масі приведено в табл. 3.8.

Таблиця 3.8 – Залежність водопоглинання гранульованих зразків від температури випалу та вмісту ПВС в масі

Зразки	Температура випалу $t, ^\circ\text{C}$	Вміст ПВС в керамічній масі С, %	Величина водопоглинання W, %
Каолініт (без пороутворювача)			
К-600	600	—	35,5
К-700	700	—	36,2
К-800	800	—	35,9
Каолініт з полівініловим спиртом			
М2-700	700	1,8	33,9
М3-700		2,4	34,1

продовження табл. 3.8

M4-700		3,3	34,7
M2-800	800	1,8	34,8
M3-800		2,4	33,9
M4-800		3,3	34,9

Необхідно зазначити, що на величину водопоглинання одержаних гранул практично не впливає ні підвищення температури випалу від 600 °С до 800°С, ні додавання полівінілового спирту при приготуванні керамічних мас у вивченому діапазоні масових співвідношень.

На рис. 3.18 представлені фотографії на прикладі зразку К-800, на яких зображено поетапне одержання гранульованого сорбенту на основі каолініту.

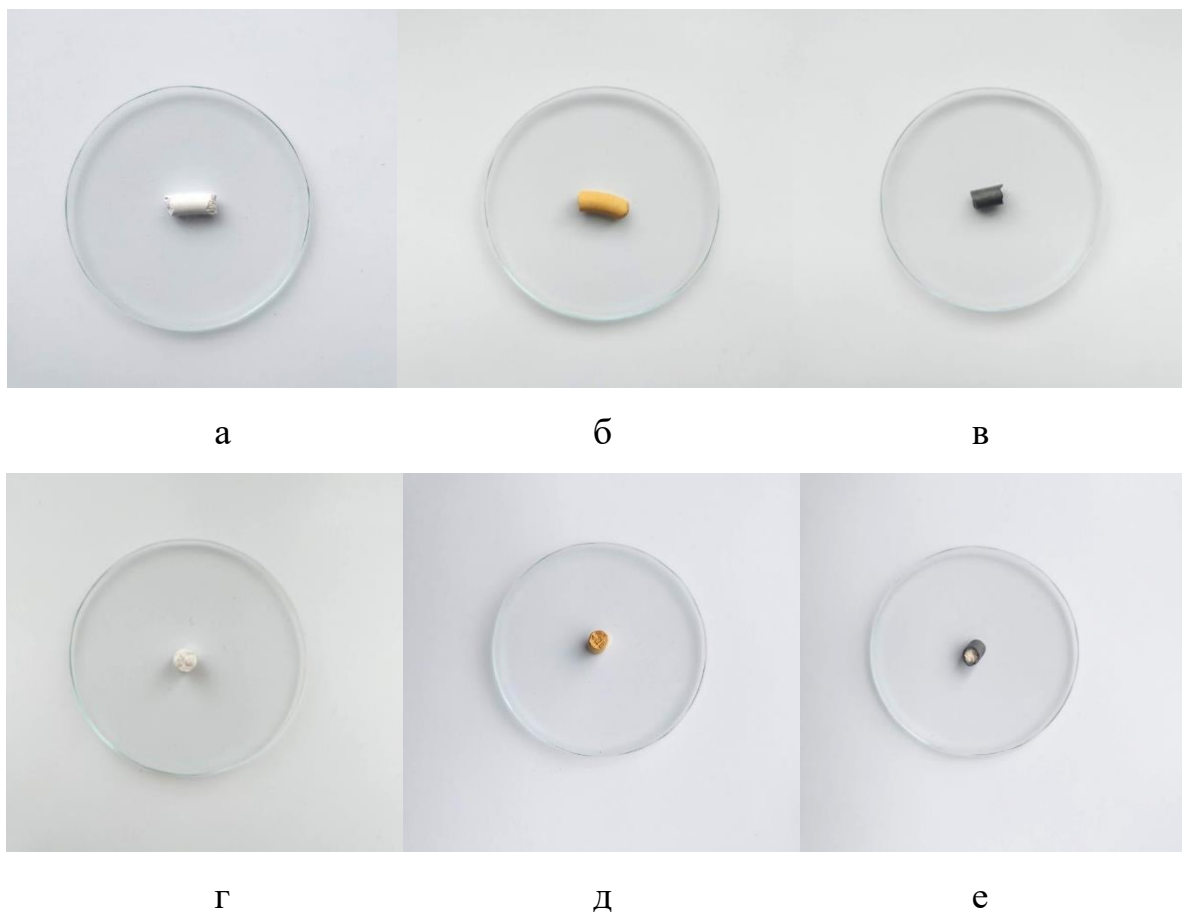


Рисунок 3.18 - Фотографії поетапного одержання гранульованого сорбенту на основі каолініту: а, г – гранула на основі каоліну; б, д – гранула просочена розчином заліза; в, е – гранула після відновлення іонів Fe^{3+} до Fe^0

Слід звернути увагу на те, що в процесі синтезу відбуваються якісні зміни з матеріалом, а саме, можна побачити, що гранула на основі каоліну (рис. 3.18, а, г) набуває світло-коричневого кольору після просочення розчином $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.18, б, д) та стає ззовні чорною після відновлення іонів Fe^{3+} до Fe^0 борогідритом натрію (рис. 3.18, в, е).

Підтвердження наявності модифікуючого шару нульвалентного заліза на поверхні гранул каолініту проводили за допомогою оптичної мікроскопії (рис. 3.19) та скануючої електронної мікроскопії (рис. 3.20 та рис. 3.21).

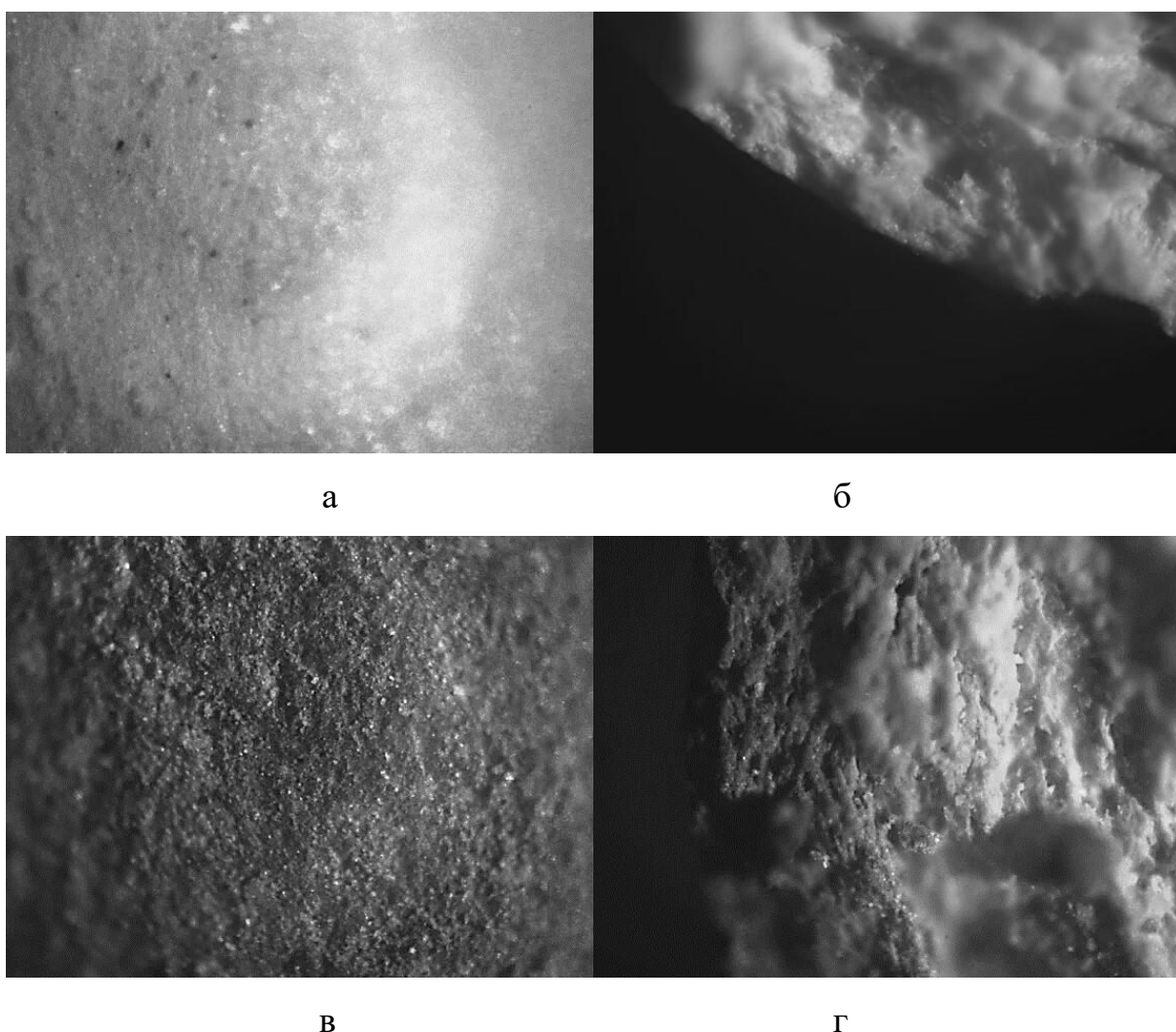
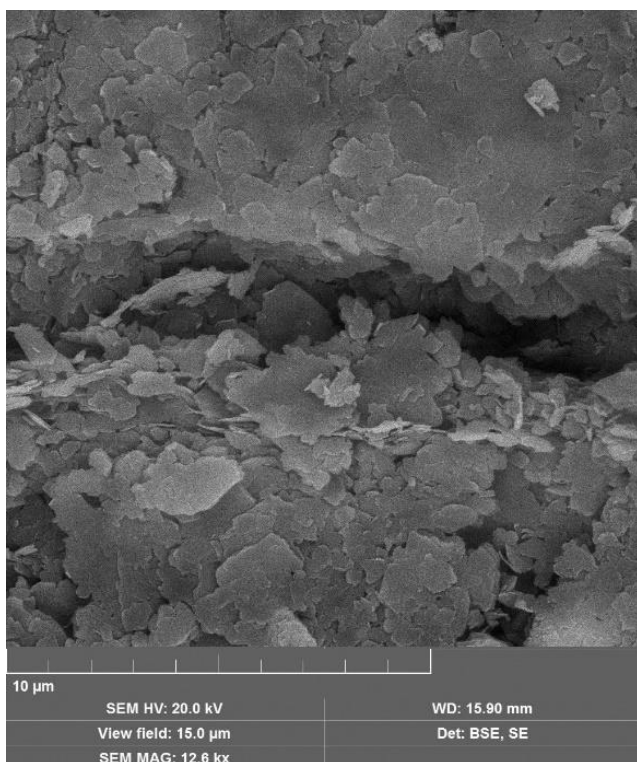
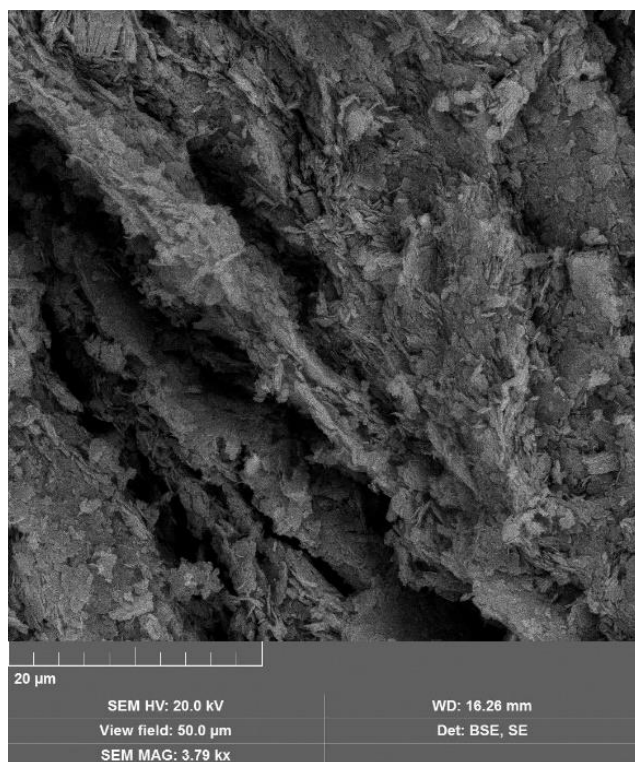


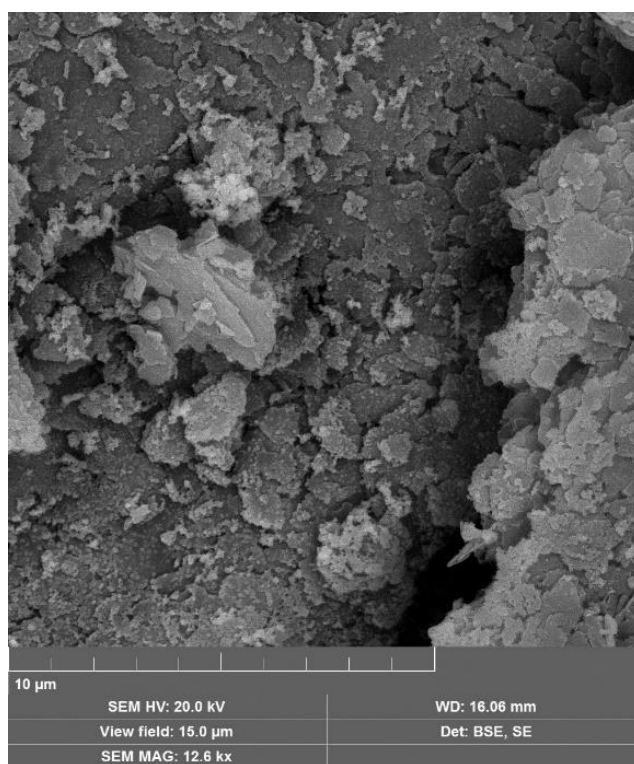
Рис. 3.19. Фотографії гранул каолініту, зроблені з допомогою оптичної мікроскопії: а, б – К-800; в, г – К-800- Fe^0 (збільшення в 50 разів)



а



б



в

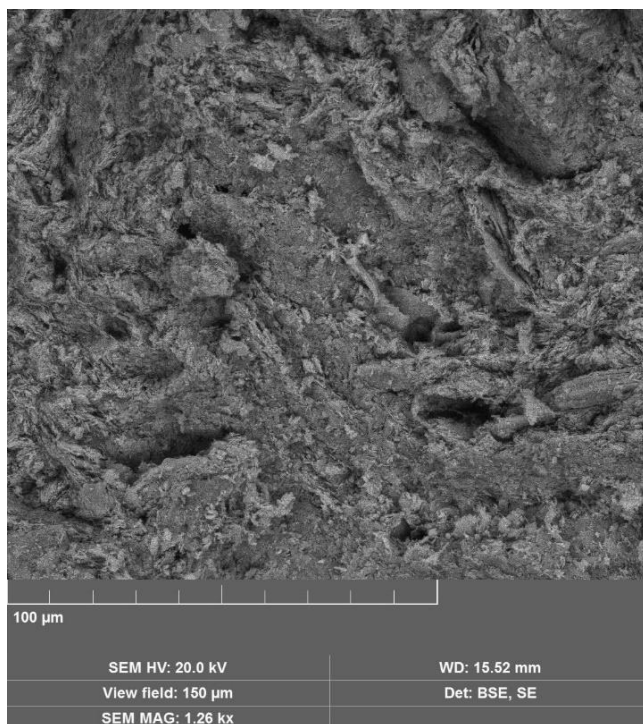
Рисунок. 3.20 - СЕМ зображення гранул з целюлозою: а, б – до модифікування; в – після модифікування нульвалентним залізом

Візуально спостерігається різниця між гранулами K-800 (рис. 3.19 а, б) та K-800-Fe⁰ (рис. 3.19 в, г). На фото останніх чітко прослідковується шар нульвалентного заліза чорного кольору.

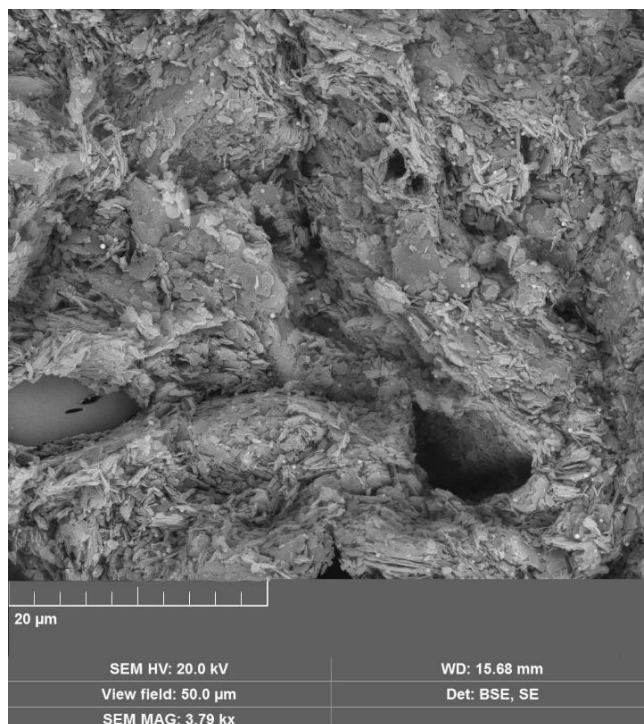
Іншим способом одержання ефективних сорбційних матеріалів на основі глини є утворення композитів із целюлозою або активованим вугіллям, які добре себе зарекомендували у процесах очищення вод від забруднення іонів металів [172, 173].

Якщо такого роду матеріали піддавати термічній обробці при високих температурах, можна одержати поруваті керамічні сорбенти за рахунок вигорання органічної складової. На даний час процеси структуроутворення в гранульованих матеріалах на основі каоліну та волокон целюлози чи часточок активованого вугілля вивчені недостатньо. Крім того, цікаво дослідити можливість використання таких пористих носіїв для одержання сорбційних матеріалів, модифікованих нульвалентним залізом.

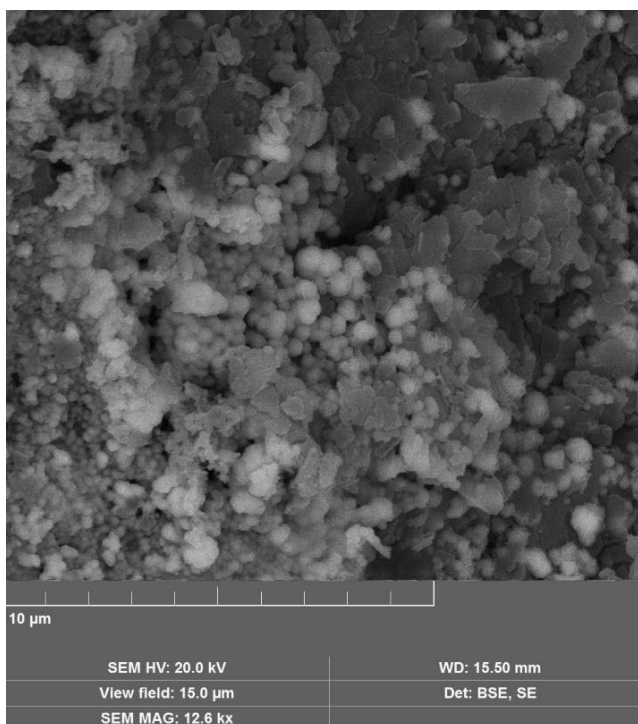
На рис. 3.20 та рис. 3.21 представлено СЕМ зображення гранул з целюлозою та активованим вугіллям до та після модифікування нульвалентним залізом відповідно.



а



б



В

Рисунок. 3.21 - СЕМ зображення гранул з активованим вугіллям: а – до модифікування; б, в – після модифікування нульвалентним залізом

Окрім підтвердження проходження успішного модифікування поверхні гранульованих зразків на СЕМ-зображеннях, добре видно пори характерного розміру та форми. Вони утворюються внаслідок повного видалення пороутворювача з гранули-сирцю при температурі випалу 800 °С. Загальна характеристика поруватої структури гранул на основі каолініту наведена в табл. 3.9.

Таблиця 3.9 – Характеристика поруватої структури отриманих гранульованих матеріалів

Назва зразку	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	Середній радіус пор, нм
К-800	19	0,0342	1,385
М4-800	10	0,0304	6,020
К-800- Fe^0	8	0,0248	6,161

продовження табл. 3.9

M4-800- Fe^0	9	0,0279	6,055
Целюлоза			
КЦ-1	20	0,0539	5,368
КЦ-2	16	0,0541	7,268
КЦ-3	15	0,0785	9,951
КЦ-1- Fe^0	17	0,0493	5,232
КЦ-2- Fe^0	15	0,0345	5,900
КЦ-3- Fe^0	12	0,0384	6,024
активоване вугілля			
Сакт-1	13	0,0348	5,256
Сакт-2	11	0,0262	5,637
Сакт-3	9	0,0312	5,672
Сакт-1- Fe^0	9	0,0210	4,243
Сакт-2- Fe^0	8	0,0186	4,655
Сакт-3- Fe^0	7	0,0358	9,093

При збільшенні вмісту целюлозного пороутворювача, середній розмір пор, що утворюються внаслідок його вигорання зростає з 5,37 нм до 9,95 нм. Це можна пояснити тим, що целюлоза нерівномірно розподіляється в керамічній масі або під час її вигорання стінки між сусідніми порами руйнуються та утворюються пори більшого розміру. Для порівняння, середній розмір пор гранули каоліну без додавання пороутворювачів дорівнює 1,44 нм.

Збільшення середнього радіусу пор характерне і для зразків, для приготування яких в якості пороутворювача використовували розчин ПВС або активоване вугілля.

Для зразків з Fe^0 спостерігається зворотна тенденція, тобто середній розмір пор зменшується в ряду $\text{КЦ-3-Fe}^0 > \text{КЦ-2-Fe}^0 > \text{КЦ-1-Fe}^0$ та $\text{Сакт-3-Fe}^0 > \text{Сакт-2-Fe}^0 > \text{Сакт-1-Fe}^0$, що зумовлено агломерацією нульвалентного заліза. Також, така

агломерація може впливати на величину питомої поверхні зразків, знижуючи її у порівнянні з величинами питомої поверхні для аналогічних зразків без додаткового модифікування.

Утворення шару нульвалентного заліза підтверджується результатами хімічного аналізу (табл. 3.10) точкового елементного аналізу (рис. 3.19).

Таблиця 3.10 – Порівняння кількості нанесеного Fe^0 на поверхню гранульованого зразку в залежності від пороутворювача

Шифр зразку	Вміст пороутворювача в керамічній масі, мас. %	Кількість нанесеного заліза, г (у співвідношенні до 1 г глини)
К-800- Fe^0	-	0,011
М4-800- Fe^0	3,3	0,012
Сакт-1- Fe^0	12,05	0,02
Сакт-2- Fe^0	7,2	0,019
Сакт-3- Fe^0	2,67	0,016
КЦ1 %-Fe	1	0,01
КЦ2 %-Fe	2	0,013
КЦ3 %-Fe	3	0,016

На ЕДС спектрах модифікованих зразків (рис. 3.22), у порівнянні з вихідними гранулами, інтенсивність піків Fe є значно вищою, крім того загальна кількість піків Fe теж збільшується. Наявність піків Cl пояснюється використанням розчину $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для модифікування гранул та, відповідно, недостатньо повним відмиванням отриманого матеріалу на фінальному етапі синтезу. Характеристичні піки Au та Pd , що присутні на двох спектрах, утворюються внаслідок нанесення золото-паладієвого напилення на етапі пробопідготовки зразків.

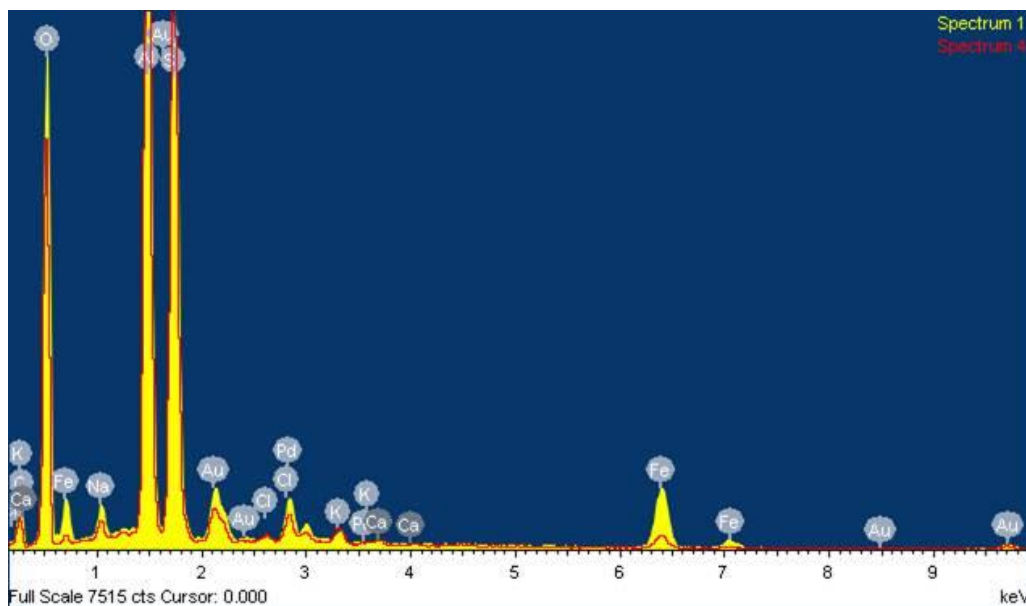


Рисунок 3.22 – Результати ЕДС аналізу отриманих гранул (червоний спектр – вихідна гранула, жовтий спектр – модифікована гранула)

Результати вивчення адсорбційних властивостей отриманих пористих матеріалів на основі каоліну представлені на рис. 3.23-3.25, де а – розчини, що містять лише Cr (VI), б – розчини, що містять Cr (VI) та сторонні іони важких металів. Порівняння ефективності вилучення іонів Cr (VI) гранульованими зразками у всіх випадках проводили при вихідній концентрації хрому 10 мг/дм³.

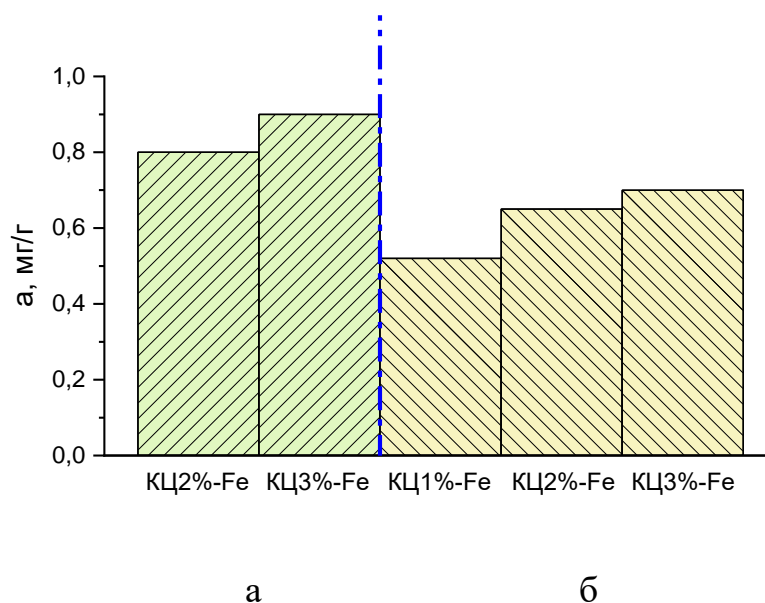


Рисунок 3.23 – Результати адсорбції аніонів хрому залізовмісними матеріалами, в яких пори утворенні целюлозою

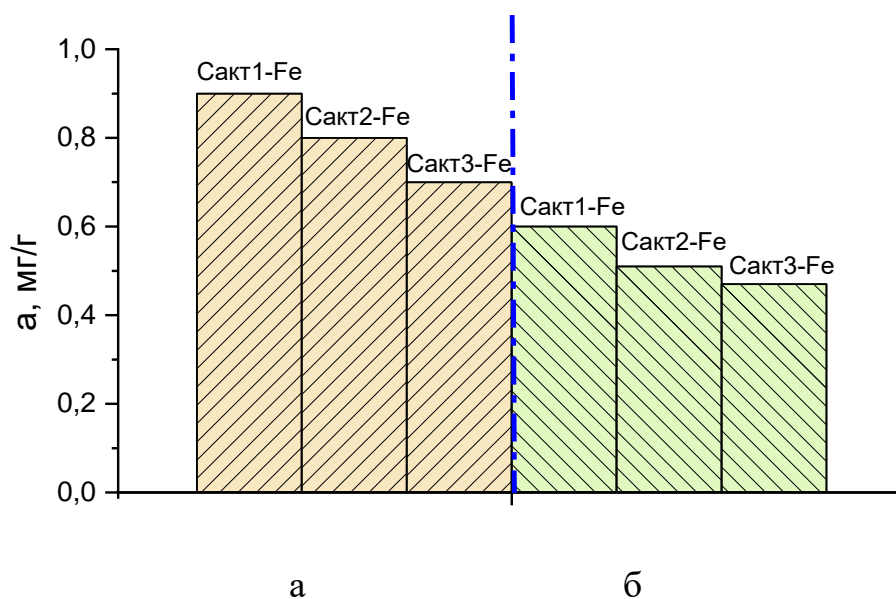


Рисунок 3.24 – Результати адсорбції аніонів хрому залізовмісними матеріалами, в яких пори створені активованим вугіллям

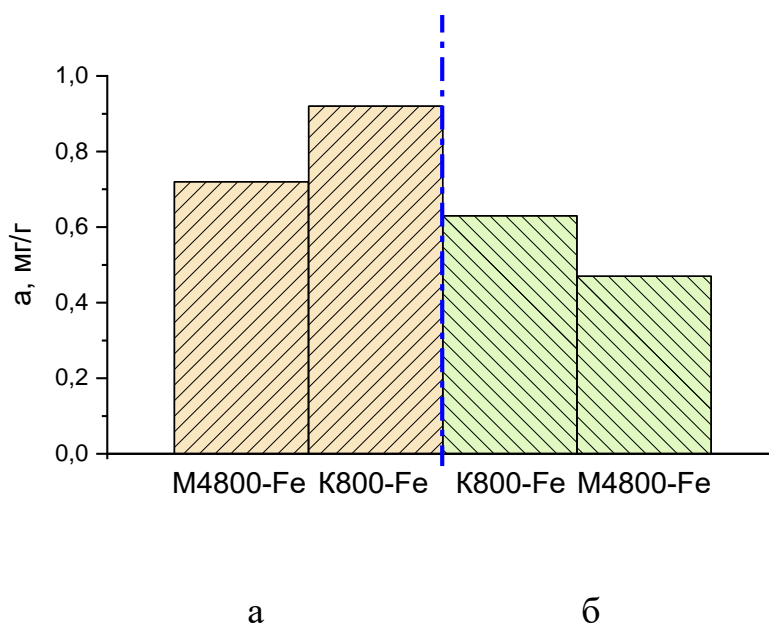


Рисунок 3.25 – Результати адсорбції аніонів хрому залізовмісними матеріалами, в яких пори створенні ПВС

При вилученні іонів Cr(VI) з модельних розчинів, що містять сторонні іони важких металів, сорбційна здатність зразків зростає зі збільшенням кількості пороутворювача в керамічній масі, а відповідно і кількості нанесеного шару Fe^0 .

Так, для зразку КЦЗ %–Fe величина сорбції дорівнює 0,7 мг/г. При цьому слід зауважити, що ефективність видалення Cr(VI) для аналогічних зразків з модельних розчинів, що містять лише іони хрому, не значно відрізняється.

Серед гранульованих зразків найкраще іони хрому з водного середовища адсорбують матеріали, де пори утворені целюлозою, після цього активованим вугіллям, а потім ПВС. Така тенденція проявляється, як у воді, де присутні лише іони хрому, так і у воді з сторонніми катіонами. При цьому величини сорбції відрізняються не суттєво.

Таким чином, отримані пористі матеріали можуть використовуватись для доочищення промивних вод гальванічних підприємств, що є багатокомпонентними системами.

Висновки до розділу 3

Вивчено структурно-сорбційні характеристики поруватих порошкоподібних та гранульованих зразків на основі каоліну та його модифікованих форм. Показано, що застосування ультразвукової диспергації при кислотній активації метакаолініту приводить до покращення поруватої структури одержаних зразків. Встановлено підвищення фізико-хімічних властивостей сорбційних матеріалів із нанесеним шаром нульвалентного заліза та оксигідроксидів заліза та кобальту по відношенню до сполук арсену та хрому.

Досліджено морфологію, хімічний склад та основні фізико-хімічні особливості видалення іонів хрому гранульованими сорбентами, отриманими із використанням різних пороутворювачів. Показано, що найвищі сорбційні властивості проявляють зразки, виготовлені із додаванням целюлози.

РОЗДІЛ 4

СТРУКТУРНО-СОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МОНТМОРИЛОНІТУ ТА САПОНІТУ

4.1 Структурно-сорбційні характеристики пористих матеріалів на основі монтмориленіту

Для одержання пористого матеріалу на основі монтмориленіту було обрано метод темплатного-золь гель синтезу, який базується на використанні темплатів, що слугують своєрідними шаблонами, за якими і відбувається формування кінцевої структури матеріалу, а утворення матриці з рівномірним розподілом пор відбувається за рахунок проходження золь-гель процесів [34]. При виборі темплату, а саме – гексадецилтриметиламонію броміду (ГДТМА), що є катіонною поверхнево-активною речовиною, враховувалось, що розмір пор, які формуватимуться, залежить від довжини вуглеводневого радикала. Так, при використанні ПАР, яка містить 22 атомів карбону (C_{22}) в молекулі і більше, переважно утворюються пори розміром понад 50 нм, а при C_8 – мікропори [174]. Ланцюг ГДТМА має довжину C_{19} , тому при коректному визначенні оптимальних умов синтезу, можна отримати матеріал з мезопористою структурою. Опис отриманих зразків наведено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Назва і склад матеріалів на основі монтмориленіту

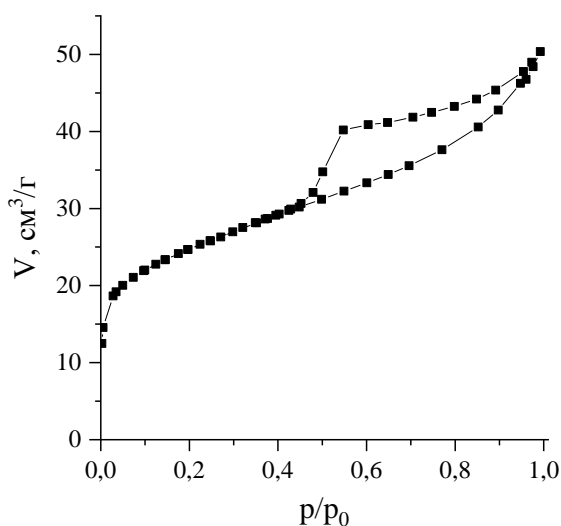
Зразок	масове співвідношення ТЕОС/ММТ	Молярне співвідношення ПАР/ММТ _{(КОЕ)*.}
1	2/1	5/1
2	4/1	5/1
3	7/1	5/1
4**	7/1	1/1

продовження табл. 4.1

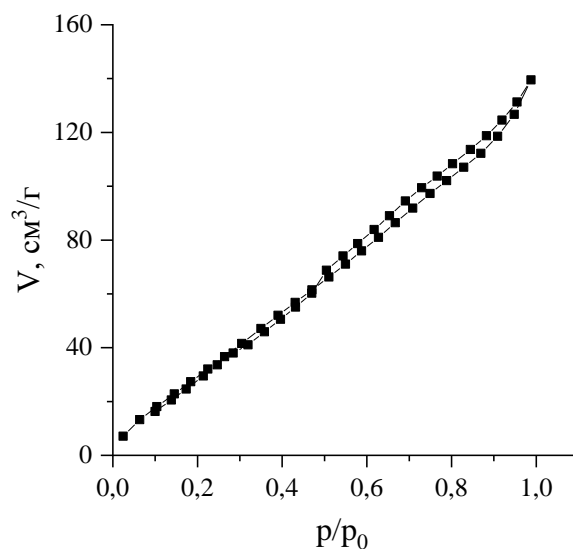
5**	7/1	2/1
6**	7/1	5/1

*-значення КОЄ прийнято на рівні 100 ммоль-екв/100 г, **-синтез за іншою методикою

Відомо, що інтенсивний помел приводить до механічної активації глинистих мінералів, внаслідок чого суттєво змінюється їх структура [159]. На рис. 4.1 представлені ізотерми сорбції-десорбції азоту Na-формами ММТ, одна з яких подрібнених вручну з використанням керамічної ступки з пестиком (рис. 4.1, а), а інша - механічно активована (рис. 4.1, б). Отримані результати вказують на те, що інтенсивний помел приводить до значного підвищення питомої поверхні глинистого мінералу. Так, вона становить 172 м²/г для механічно активованої форми, що майже у 2 рази більше, чим питома поверхня неактивованого зразку (89 м²/г).



а



б

Рисунок 4.1 – Ізотерми адсорбції/десорбції азоту вихідним ММТ (а) та механічно активованим ММТ (б) зразками Na-ММТ

Тому у подальших експериментах при синтезі високопоруватої підложки використовували Na-форму ММТ, яка була подрібнена із допомогою кульового млина.

На рис. 4.2 представлені ізоТЕРМИ сорбції-десорбції азоту синтезованими зразками (1, 2 та 3, які одержані в умовах однакового молярного співвідношення ПАР/ММТ_(КОС) (5/1) та різного масового співвідношення ТЕОС/ММТ (2/1, 4/1, 7/1 відповідно), одержаними за методикою, описаною в розділі 2, підпункт 2.1.3 із використанням золю кремнезему, модифікованим іонами Fe³⁺. Ідея полягала в тому, що при такому методі синтезу значно збільшується хімічна активність високодисперсних часточок золю кремнезему, що позитивно впливатиме на процеси структуроутворення при одержанні порстого керамічного матеріалу. Для всіх зразків спостерігається IV тип ізоТЕРМ із петлею гістерезису, що характерний для мезопористої структури. Зі збільшенням кількості ТЕОСу в складі інтеркаляційного золю зростає значення питомої поверхні ($S_{\text{пит}}$): для зразку 1 вона становить 308 м²/г, для зразку 2 - 447 м²/г, а для зразку 3 - 518 м²/г, що вказує на успішність проходження процесу інтеркаляції SiO₂ у міжшаровий простор монтморилоніту. Введення додатково високодисперсних часточок кремнезему значно покращує структурно-сорбційні характеристики зразків.

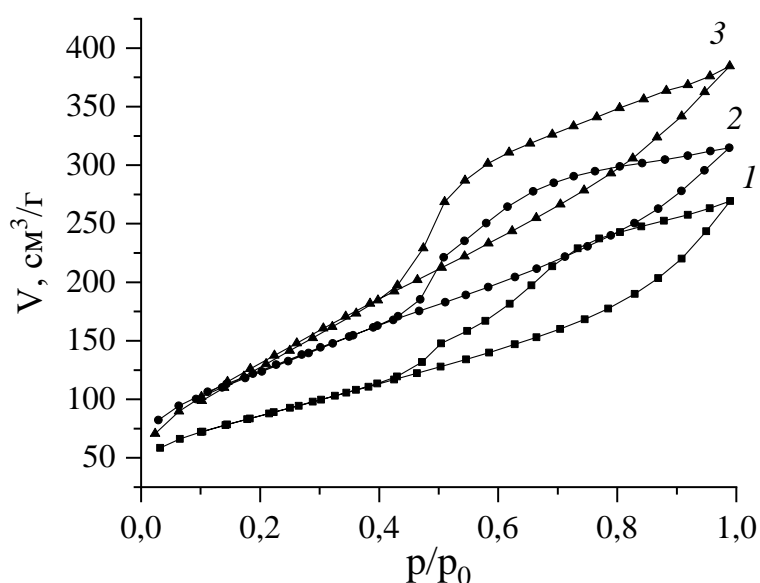


Рисунок 4.2 – ІзоТЕРМИ адсорбції/десорбції азоту поруватими матеріалами

Недоліком такого методу синтезу є багатостадійний процес одержання, який триває понад 3 доби. Тому було прийнято рішення внести корективи у схему синтезу – для інтеркаляції використовувати свіжеприготовлений золь кремнезему без додаткової модифікації його іонами заліза. Таким чином були отримані зразки 4, 5, та 6, які мали різне молярне співвідношення ПАР/ММТ(КОЄ) (1/1, 2/1 та 5/1 відповідно, але одне масове співвідношення ТЕОС/ММТ (7/1).

На рис. 4.3 представлені ізотерми сорбції-десорбції азоту на зразках із різним вмістом ПАР (молярне співвідношення ПАР/ММТ_(КОЄ) для зразку 4 – 1:1, 5 – 2:1, 6-5:1), а в табл. 4.2 – параметри їх поруватої структури.

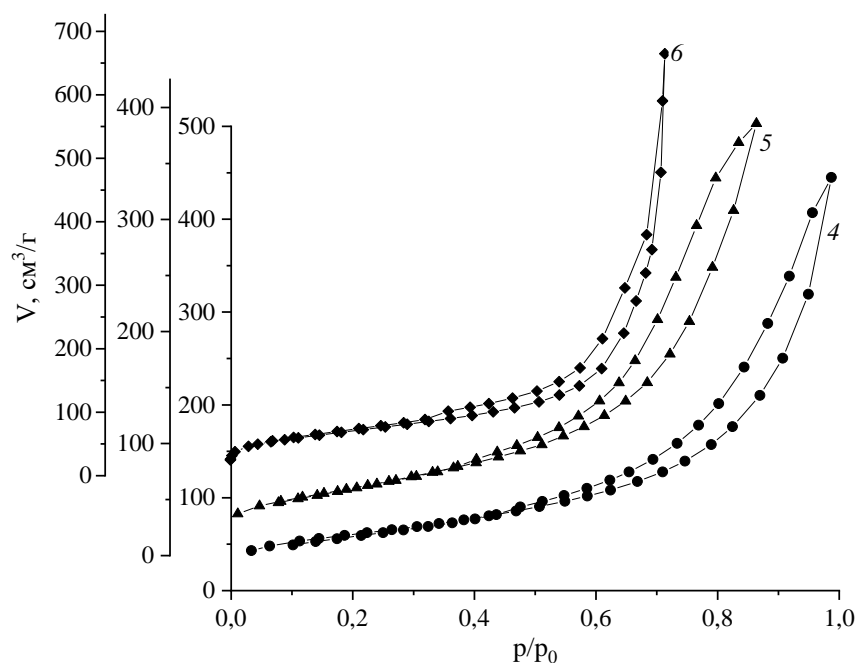


Рисунок 4.3 – Ізотерми адсорбції/десорбції азоту зразками на основі ММТ з різним вмістом ПАР

Таблиця 4.2 – Параметри поруватої структури зразків з різним вмістом ПАР

Зразок	$S_{\text{пит}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$	$r, \text{ нм}$
4	204	0,596	1,87
5	209	0,687	2,16
6	224	1,031	9,19

Отримані дані вказують на те, що зі збільшенням кількості внесеного ГДТМА покращуються параметри поруватої структури зразків, а саме, підвищуються величина питомої поверхні, загальний об'єм пор та їх середній радіус. Наприклад, для зразку 6, який показав найкращі результати, характерним є широкий розподіл пор за радіусом у діапазоні 2-50 нм (рис. 4.4). Тому саме його було обрано в якості об'єкту для модифікування та вивчення фізико-хімічних властивостей. У всіх подальших експериментах його шифр - П-ММТ.

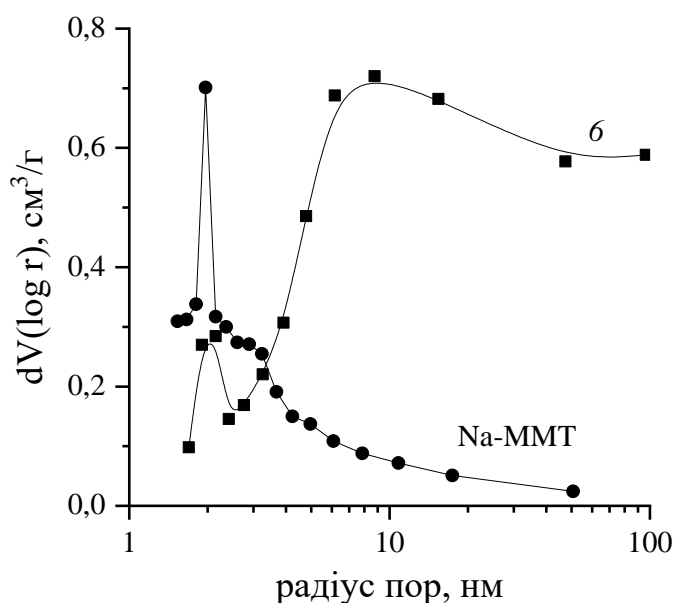


Рисунок 4.4 – Розподіл форм за розміром для вихідного монтморилоніту (Na-форму ММТ) та пористої матриці на його основі (зразок 6)

Успішне інтеркалювання золю кремнезему в міжшаровий простір ММТ та розширення його структурних пакетів було зафіксовано рентгенографічно (рис.4.5). На дифрактограмі Na-ММТ спостерігається серія базальних рефлексів (1,240; 0,315; 0,253 нм) та лінії двомірної дифракції (0,447; 0,256; 0,224 нм), що характерно для даної групи мінералів. Також присутні незначні домішки кварцу, про що свідчить наявність інтенсивних ліній із міжплощинною відстанню 0,425; 0,334; 0,245 нм (на рис. 4.4 не позначені) [33, 74]. Зміщення базального рефлексу d001 в область менших кутів (див. криву, що відповідає П-ММТ) вказує на відсутність зворотного процесу деламінування структури глинистого мінералу.

Тобто, у процесі синтезу структурні пакети Na-MMT розшаровуються. При цьому збільшується відстань між ними і молекули ПАР та часточки золю кремнезему «вклинюються» в міжшаровий простір MMT, створюючи при цьому пористу структуру, яка закріплюється у процесі термічної обробки.

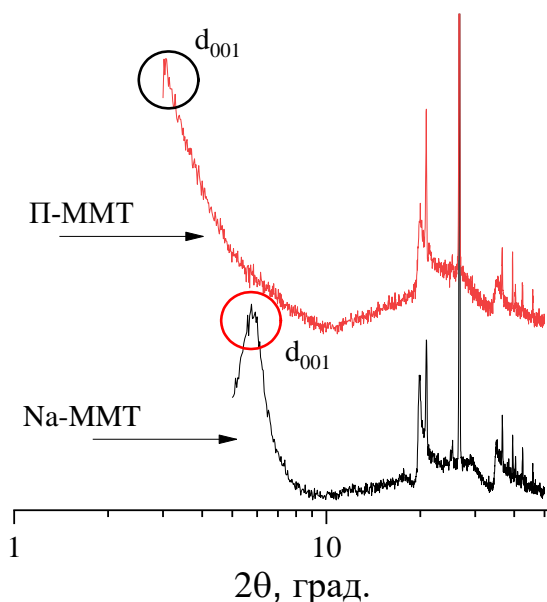


Рисунок 4.5 – Дифрактограми вихідного Na-MMT та пористої матриці на його основі (П-MMT)

Для визначення фазових і структурних змін, які відбуваються при випалі синтезованих зразків проводили термогравіметричний аналіз (рис. 4.6 та рис. 4.7). Втрата маси зразками в процесі термічної обробки наведена в табл. 4.3. Було проаналізовано ефекти, які відбуваються у зразку П-MMM. Для порівняння приведено дані Na-MMT та зразку 2 до та після випалу (див. табл. 4.1). На рис. 4.6: ТГ - термогравіметрична крива, ДТГ - диференціальна термогравіметрична крива, ВДСК - крива високотемпературної диференціальної скануючої калориметрії.

В інтервалі температур від 200 до 500 °C виявлено наявність екзотермічного ефекту внаслідок згорання органічних речовин [175, 176] у невеликій кількості для зразків Na-MMT, П-MMT та 2 (після випалу) (низько інтенсивні піки на кривих ВДСК).

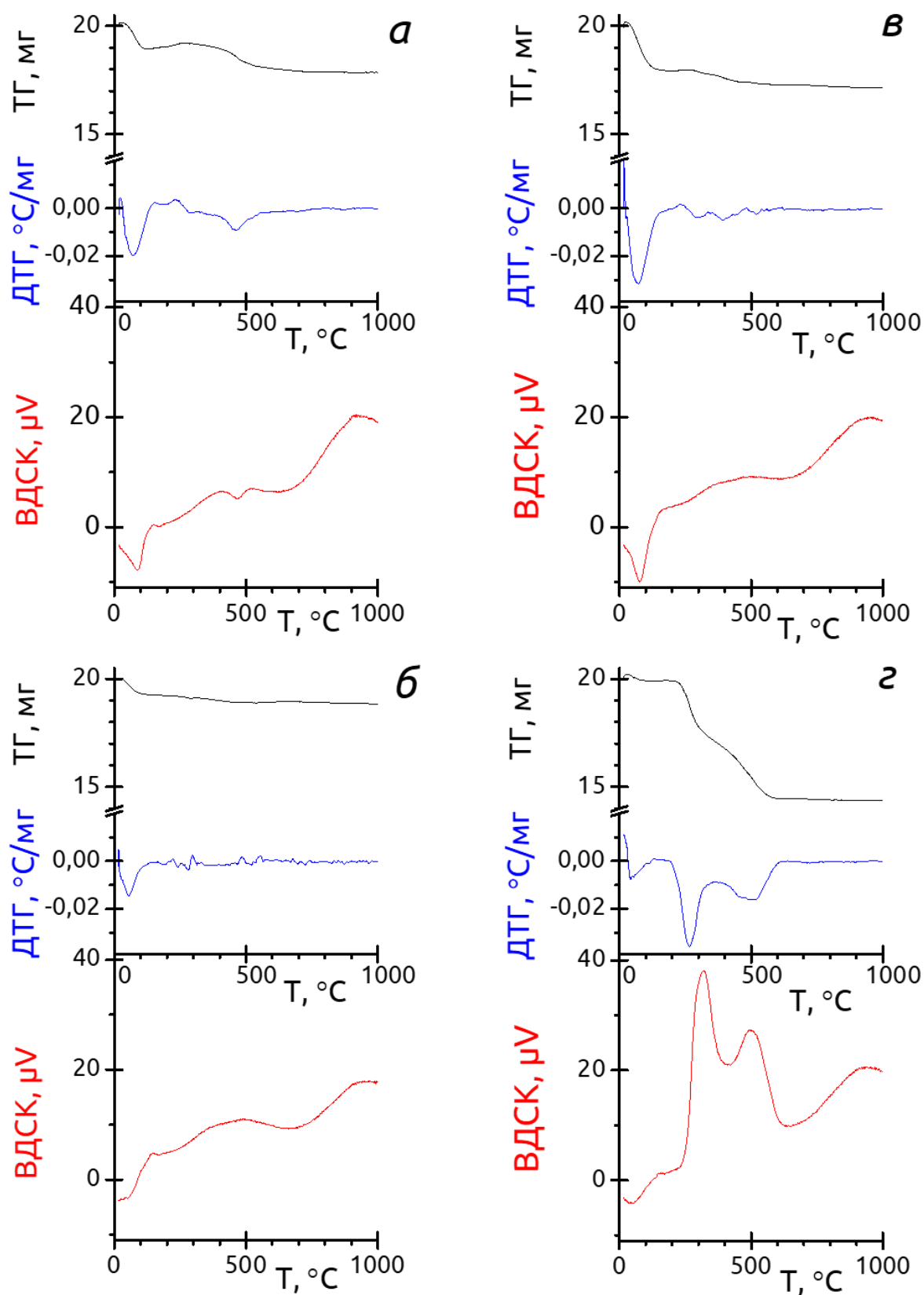


Рисунок 4.6 – Дериватографічний аналіз зразків: Na-ММТ (а), П-ММТ (б), 2, після випалу (в), 2, до випалу (г)

Найбільша кількість органічних речовин спостерігалася для зразка 2 (до випалу), оскільки він був лише просушений при 30 °С, на відміну від зразків П-ММТ та 2 – випалених при 500 °С), який мав найбільшу втрату маси при нагріванні до 500 °С (два інтенсивні піки на кривій ВДСК, рис. 4.7, табл. 4.3).

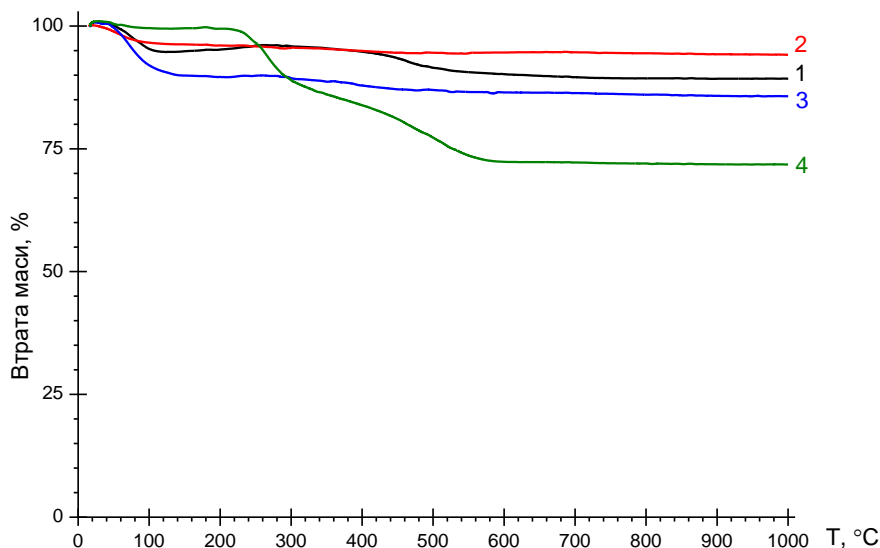


Рисунок 4.7 - Втрата маси зразками в процесі дериватографічного аналізу:

1 - Na-ММТ; 2 - П-ММТ; 2 – зразок 2, після випалу; 4 – зразок 2, до випалу

У монтморилонітах процес дегідроксилування починається до повної втрати сорбованої води і проявлявся ендотермічним ефектом на кривих ВДСК, починаючи з 500 °С. Серед зразків Na-ММТ та просушений при 30 °С зразок 2 показали найбільшу втрату маси в діапазоні температур 500-800 °С, що приписується дегідроксилуванню, на відміну від випалених при 500 °С зразків П-ММТ і 2. Для монтморилонітів руйнування кристалічної решітки і виділення значної частини структурної води збігається з ендотермічним ефектом перекристалізації кварцу з α - в β -модифікацію (573 °С). Ендотермічний пік на кривих ВДСК в інтервалі температур 500-800 °С може відображати перекриття процесів дегідроксилування та розкладання карбонатів, останнє проходить в інтервалі температур 600-800 °С [177, 178], і/або кальциту, що закінчуються до 800 °С [33]. При температурах вище 800 °С зміна маси відбувалася у не значній мірі, оскільки дегідроксилування завершується, а подальші перетворення

супроводжується високотемпературними реакціями спікання, склування [179] та декальцинації [33, 177, 180] які супроводжуються екзотермічною реакцією, і викликаються кристалізацією аморфних продуктів розпаду (рекристалізація монтморилоніту). Тому, екзотермічна реакція між 900 і 1000 °С ймовірно була результатом створення аморфної склоподібної фази та утворення шпінелі [33, 180].

Таблиця 4.3 – Втрата маси зразками в процесі дериватографічного аналізу

Зразок	Діапазон температур, °C	Втрата маси, %
Na-MMT	20-200	4,8
	200-500	3,6
	500-800	2,3
	800-1000	-
6	20-200	4,0
	200-500	1,4
	500-800	0,2
	800-1000	0,2
2 (після випалу)	20-200	10,6
	200-500	2,4
	500-800	1,0
	800-1000	0,3
2 (до випалу)	20-200	0,5
	200-500	22,2
	500-800	5,3
	800-1000	0,2

На рис. 4.8 представлено СЕМ-зображення пористого матеріалу на основі монтморилоніту (П-ММТ). На відміну від природного глинистого мінералу, який має чітко визначену шарувату структуру, одержаний зразок відрізняється більш

розвиненою однорідною поверхнею. Часточки не мають рівних країв, характерних для кристалічних структур, що пов'язано із наявністю аморфного кремнезему, інтеркальованого у міжшаровий простір монтморилоніту [181].

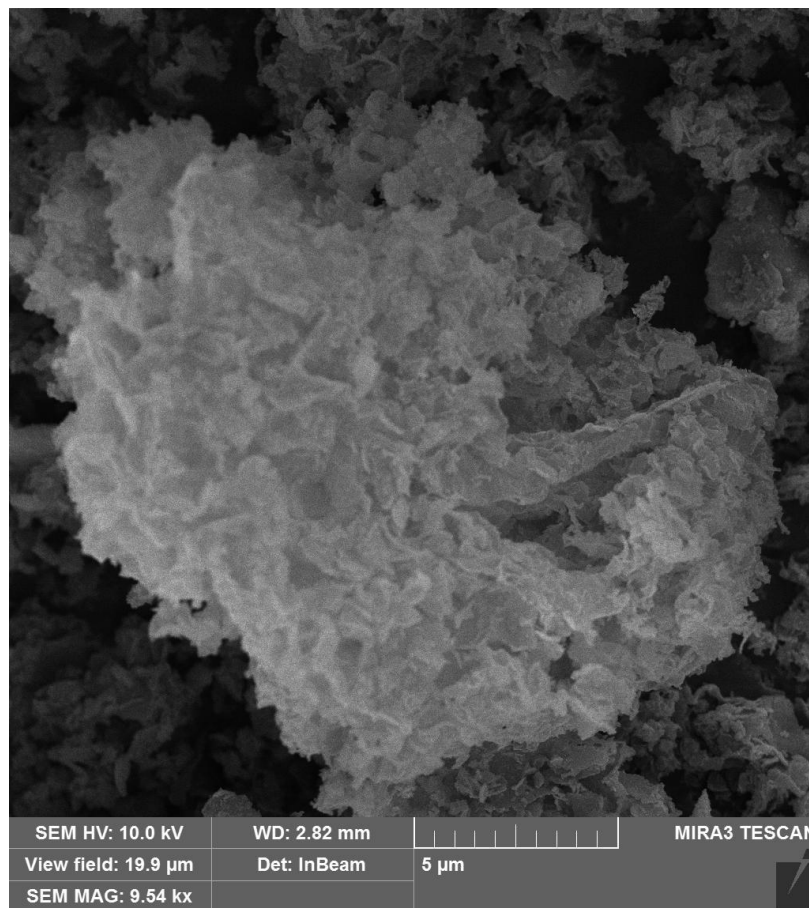


Рисунок 4.8 – СЕМ-зображення зразку П-ММТ

Після вивчення структурно-сорбційних характеристик синтезованого зразку (П-ММТ), для покращення його фізико-хімічних властивостей, а саме, здатності до видалення аніонів хрому та арсену із вод, проведено модифікування його поверхні нульвалентним залізом (П-ММТ-Fe⁰) та оксигідроксидом заліза (III) – феригідритом (П-ММТ-Fh). В ході проведених експериментів показано, що нанесення активного реакційного шару ферумвмісних сполук на поверхню високопористого зразка впливає на величину його питомої поверхні. Так, модифікування феригідритом приводить до її збільшення (298 м²/г), а

нульвалентним залізом – незначного зменшення ($195 \text{ м}^2/\text{г}$) у порівнянні з вихідним зразком ($224 \text{ м}^2/\text{г}$).

На рис. 4.9 представлено СЕМ-зображення зразку П-ММТ- Fe^0 , де чітко можна побачити скупчення часточок нульвалентного заліза на його поверхні.

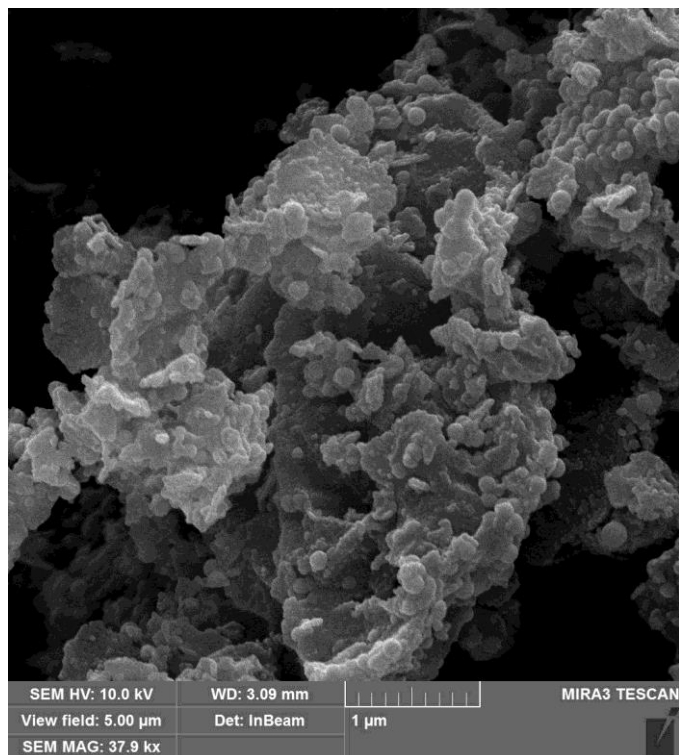


Рисунок 4.9– СЕМ-зображення зразку П-ММТ- Fe^0

Наявність ферумвмісних сполук підтверджується ЕДС спектром зразку, який зображено на рис. 4.10.

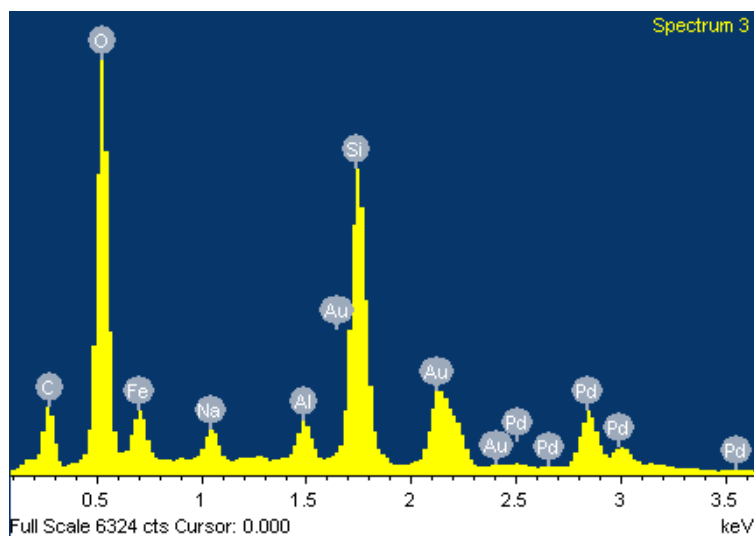


Рисунок 4.10 – ЕДС спектр зразку П-ММТ- Fe^0

Отримані результати вказують на те, що одержані поруваті матеріали на основі монтморилоніту відрізняються покращеними структурно-сорбційними характеристиками у порівнянні з вихідним мінералом.

4.2 Структурно-сорбційні характеристики пористих матеріалів на основі сапоніту

Сапоніт – глинистий мінерал із кристалохімічною структурою 2:1. Основною його відмінністю від інших мінералів даної групи є наявність іонів Mg^{2+} в октаедричному шарі (рис. 4.11), що визначає ряд його характерних властивостей, зокрема, вищі показники катіонообмінної здатності та термічної стійкості.

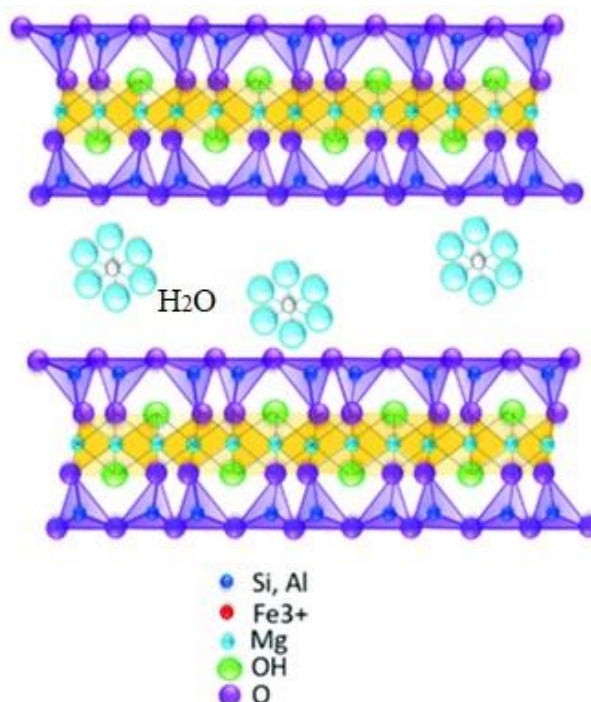


Рисунок 4.11 – Схематичне зображення загальної структури сапоніту

В роботі [182] проаналізовано сфери застосування сапоніту за останні 15 років. На рис. 4.12 представлено зведені результати, які вказують на те, що сапоніт

та матеріали різного функціонального призначення на його основі широко використовуються у в природоохоронній галузі.

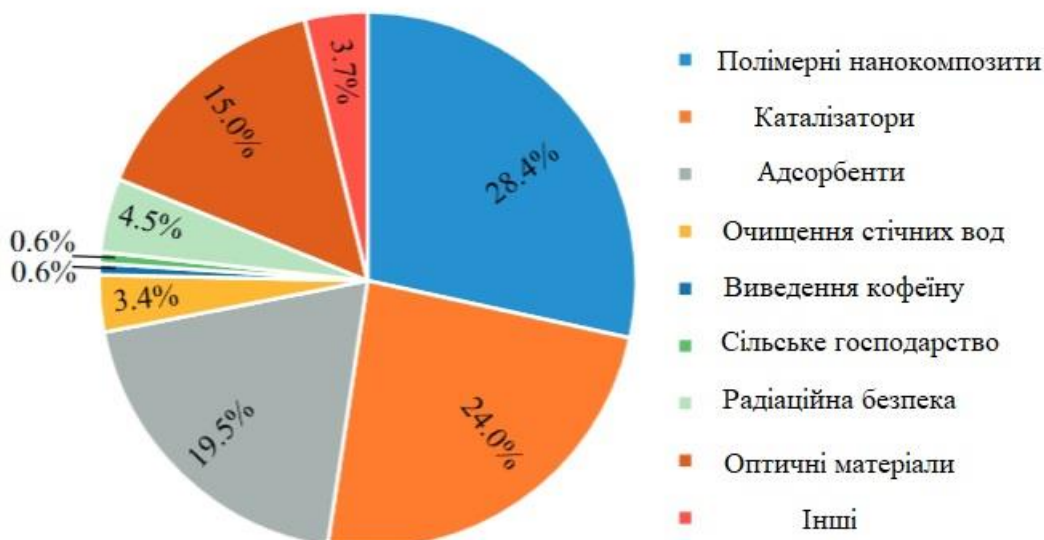


Рисунок 4.12 – Розподіл категорій використання сапоніту [182]

Крім того, сапоніт успішно використовуються для відновлення земель сільськогосподарського призначення, виготовлення кормів для тварин, виробництві засобів для захисту рослин, виготовленні аерозолів, у виноробстві тощо [183].

В Україні найбільш відомими родовищами сапонітових глин є Ташківське та Варварівське, які знаходяться на території Хмельницької області та мають запаси близько 60 млн. т. При цьому на початку XXI століття потреба України в сапонітовій сировині становила 4 млн. т/рік [184]. Враховуючи доступність родовищ сапоніту Ташківського родовища та можливість його використання без додаткових стадій підготовки, зокрема, збагачення, адсорбенти, одержані на його основі можуть бути віднесені до, так званих, «low-cost» матеріалів.

В табл. 4.4 представлені результати неповного хімічного аналізу сапоніту Ташківського родовища, який проводили з використання загальноприйнятих методик [185].

Таблиця 4.4 – Хімічний склад сапоніту Ташківського родовища

Хімічний склад сапоніту Ташківського родовища, %				
№ проби	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃
1	46,62	20,40	2,12	6,96
2	45,64	20,50	1,41	7,39
3	47,85	20,50	1,83	7,14
Середнє значення	46,70	20,50	1,78	7,16

На рис. 4.13 представлені рентгенограми модифікованих оксигідрооксидами заліза та кобальту зразків сапоніту з різним масовим співвідношенням компонентів. Для порівняння приведено дифрактограму вихідного глинистого мінералу. Дані рентгенографічного аналізу вказують на практичну мономінеральність вихідного сапоніту (рис. 4.12, крива 1) з дифракційними піками $2\theta = 6^\circ$ (1,46 нм), 12° (0,72 нм), 19° (0,45 нм) та 60° (0,15 нм) (PDF File No. 00-013-0305), який містить домішки кварцу ($2\theta = 21^\circ$ (0,426 нм) і 27° (0,334 нм) (PDF File No. 01-083-2472)).

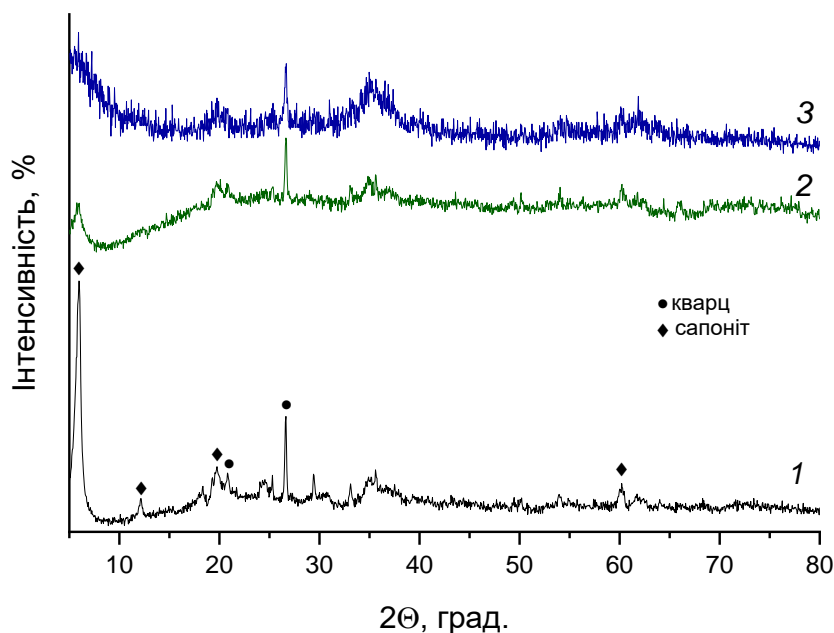


Рисунок 4.13 – Дифрактограми досліджуваних зразків: 1 – сапоніт (САП), 2 - САП-Fh/Co (10%) - 1:0.1; 3 - САП-Fh/Co (20%) - 1:1)

Після нанесення модифікуючого шару оксигідроксидів на поверхню сапоніту, дифракційна картина змінюється. Отримані рентгенограми вказують на те, з'являється аморфна фаза ферум/кобальтвмісних сполук і відбувається зниження інтенсивності піків, характерних для кристалічної структури сапоніту. На кривих 2 та 3 (рис. 4.13) спостерігається слабе відбиття в області кутів $2\theta \sim 34-37^\circ$ і $61-63^\circ$, що свідчить про наявність оксидів та гідроксидів кобальту та заліза. Найбільш вираженими ці піки є саме на кривій 3, оскільки даний зразок має більше масове співвідношення модифікуючого шару до сапоніту (1:1).

На рис. 4.14 можна побачити морфологію зразка САП-Fh/Co (20%) - 1:1, де видно, що поверхня сапоніту вкрита аморфним шаром оксигідроксидів, часточки яких не мають чіткої кристалічної форми.

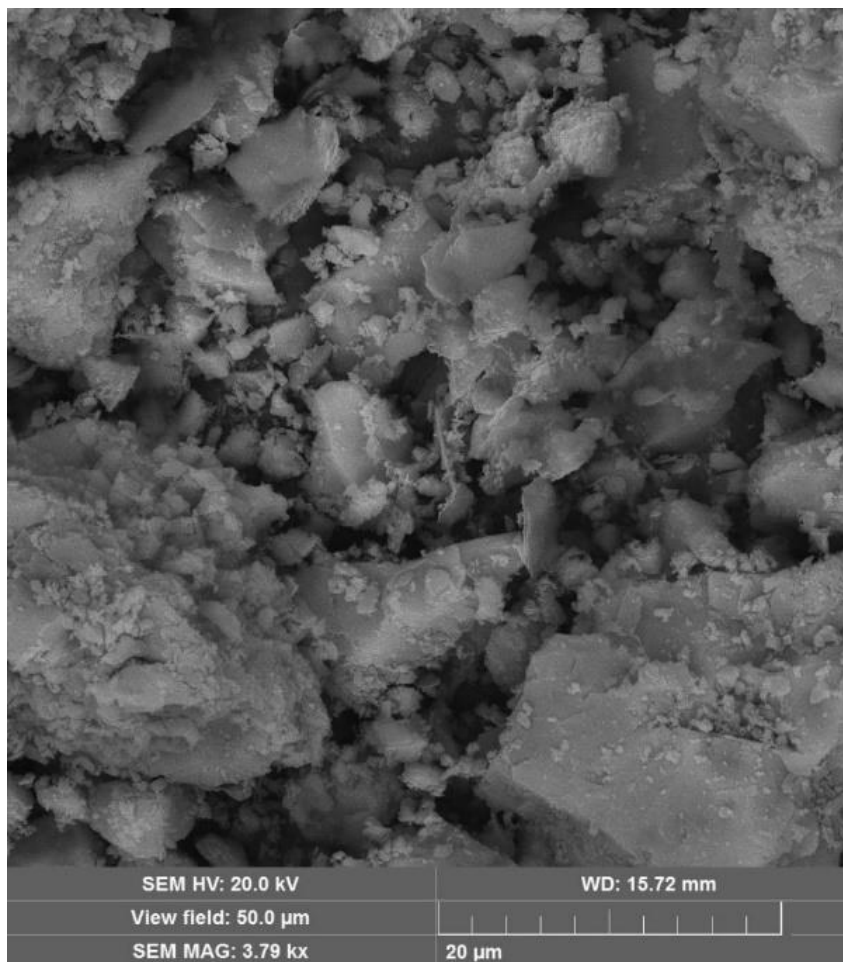


Рисунок 4.14 – СЕМ-зображення зразку сапоніту з нанесеним шаром оксигідроксидів заліза та кобальту (САП-Fh/Co (20%) - 1:1)

Дослідження хімічного складу зразка САП-Fh/Co (20%) - 1:1, проведені з використанням енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (рис. 4.15), підтверджують наявність на поверхні модифікованого сапоніту сполук заліза та кобальту.

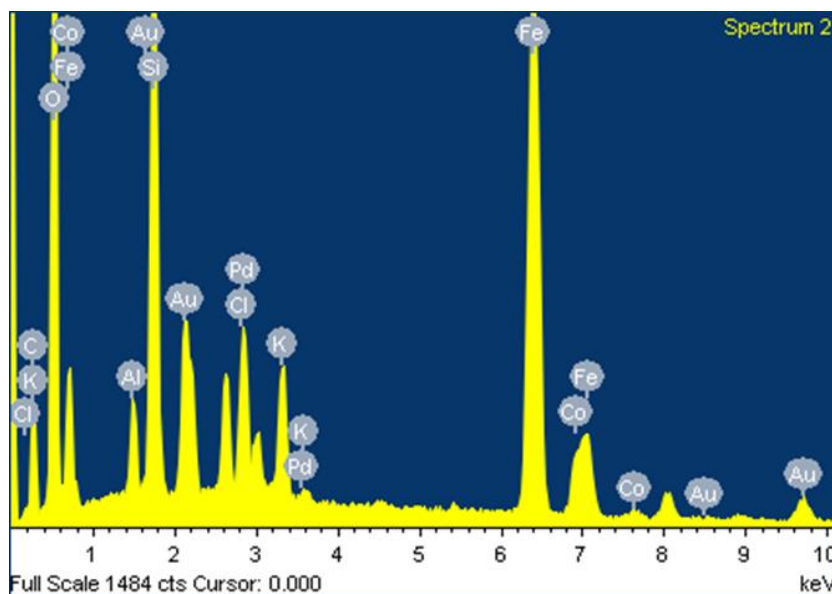


Рисунок 4.15 – ЕДС спектр зразку сапоніту з нанесеним шаром оксигідроксидів заліза та кобальту (САП-Fh/Co (20%) - 1:1)

Для вивчення основних структурно-сорбційних характеристик вихідного глинистого мінералу та його модифікованих зразків було одержано ізотерми адсорбції/десорбції азоту, на основі яких розраховано величини питомої поверхні. На рис. 4.16 представлені отримані ізотерми: 1 – сапоніт (САП); 2 - САП-Fh/Co (20%) - 1:0,1; 3 - САП-Fh/Co (20%) - 1:1.

Отримані дані вказують на те, що питома поверхня модифікованих зразків в 3-4 рази вища, ніж у вихідного мінералу, що обумовлено нанесенням поруватого реакційного шару оксигідроксидів заліза/кобальту. Так, питома поверхня для вихідного сапоніту складає 32 м²/г, а для зразків САП-Fh/Co (20%) - 1:0,1 та САП-Fh/Co (20%) - 1:1 - 87 м²/г та 132 м²/г відповідно.

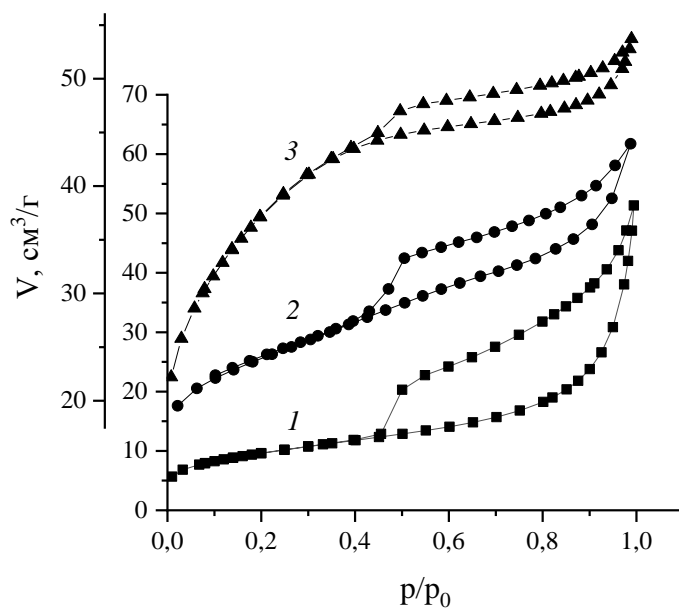


Рисунок 4.16 – Ізотерми адсорбції/десорбції азоту на зразках вихідного (1) та модифікованих (2, 3) зразків сапоніту

Чим більше нанесено модифікуючого шару на поверхню сапоніту, чим кращі структурно-сорбційні характеристики отриманих зразків.

4.3 Очищення вод від іонів As (V) та Cr (VI) з використанням сорбційних матеріалами на основі монтморилоніту та сапоніту

4.3.1 Очищення вод від іонів As (V) з використанням сорбційних матеріалами на основі монтморилоніту

Ефективність одержаних сорбційних пористих матеріалів на основі монтморилоніту та сапоніту вивчали на прикладі вод, забруднених сполуками арсену(V) та хрому (VI).

На рис. 4.17 (а) представлена залежність величини сорбції As (V) на ММТ та ММТ-Fe⁰ від рН водного середовища. Встановлено, що величина рН впливає на процес сорбції арсетат-іонів вихідним глинистим мінералом. У вивченому діапазоні рН величина сорбції зростає з його підвищенням, набуває максимального значення у слабкокислому середовищі і потім починає

зменшуватись у слабколужній області. Це обумовлено, як розподілом форм арсенатів у водному середовищі (рис.4.16, б), так і хімією поверхні силікатів [108].

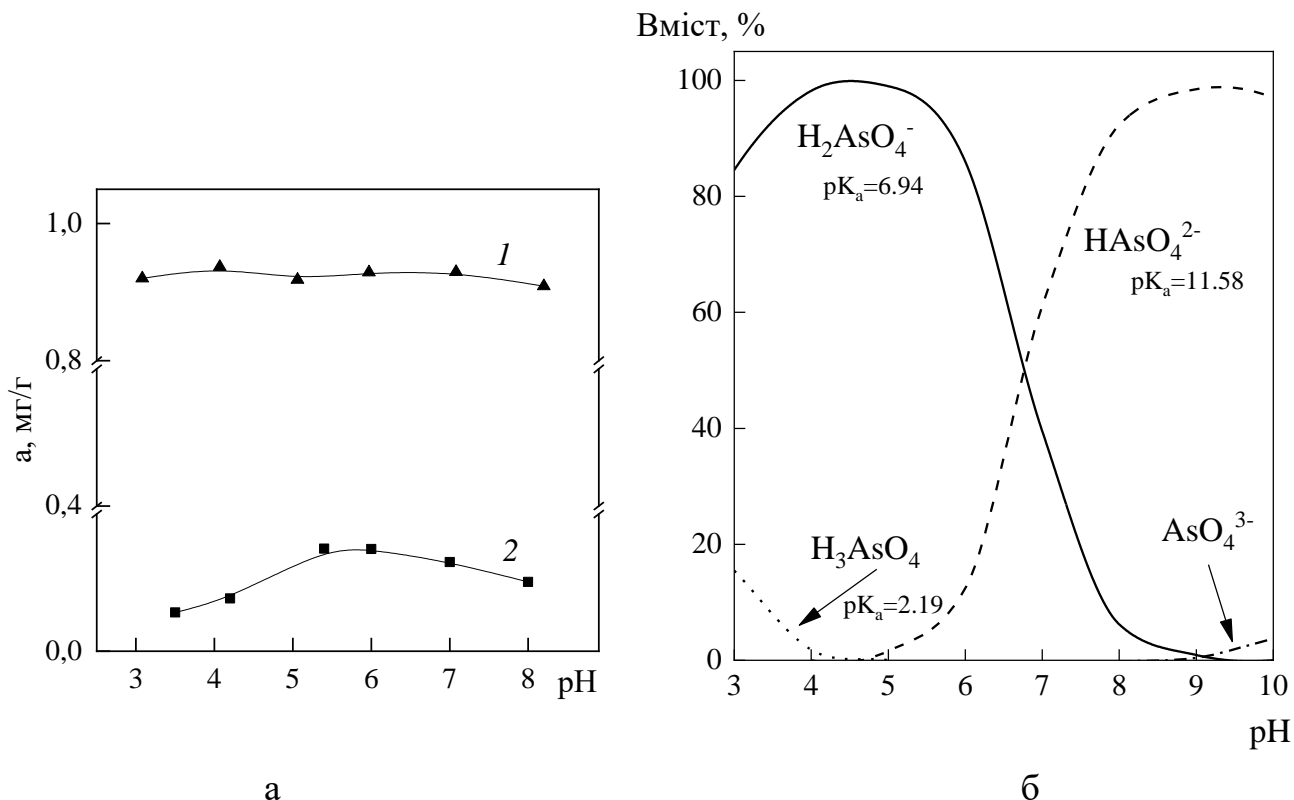
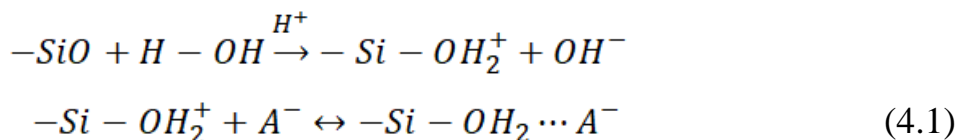
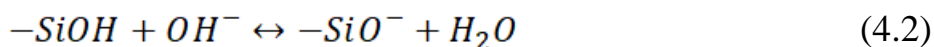


Рисунок 4.17 – Залежність сорбції As (V) від pH водного середовища на зразках 1 – ММТ-Fe⁰, 2 – ММТ (а) та розподіл форм As (V) у водному середовищі в залежності від pH (б)

Відомо, що заряд поверхні глинистих мінералів залежить від pH водного розчину. У кислому середовищі атоми кисню, що присутні на базальній поверхні глинистих мінералів у складі функціональних гідроксильних груп, в результаті взаємодії з молекулами води утворюють позитивно заряджені водневі комплекси (A⁻ - арсенат іони):



Зі зростанням величини рН поверхня глинистих мінералів стає негативно зарядженою, що перешкоджає зближенню арсенат-аніонів із базальною поверхнею та призводить до зменшення величин сорбції:



Для зразків стабілізованого Fe^0 величина рН водного середовища практично не впливає на процес вилучення As (V) в широкому діапазоні, що обумовлено електростатичною взаємодією між позитивно зарядженою поверхнею часточок нанорозмірного нульвалентного заліза та негативно зарядженою формою H_2AsO_4^- в діапазоні рН 3-7 [170]. При цьому, величина сорбції арсенат-іонів на MMT-Fe^0 значно перевищує таку на вихідному мінералі.

Дослідження впливу часу контакту між зразками стабілізованого (MMT-Fe^0) та арсенат-іонами на процес сорбції показало, що їх видалення відбувається достатньо інтенсивно і час встановлення сорбційної рівноваги в системі становить 1 годину за умов постійного струшування розчинів.

На рис. 4.18 представлені ізотерми адсорбції (а) та ступінь очищення (б) модельних розчинів від сполук As (V) вихідним монтморилонітом (1) та модифікованим зразком MMT-Fe^0 (2).

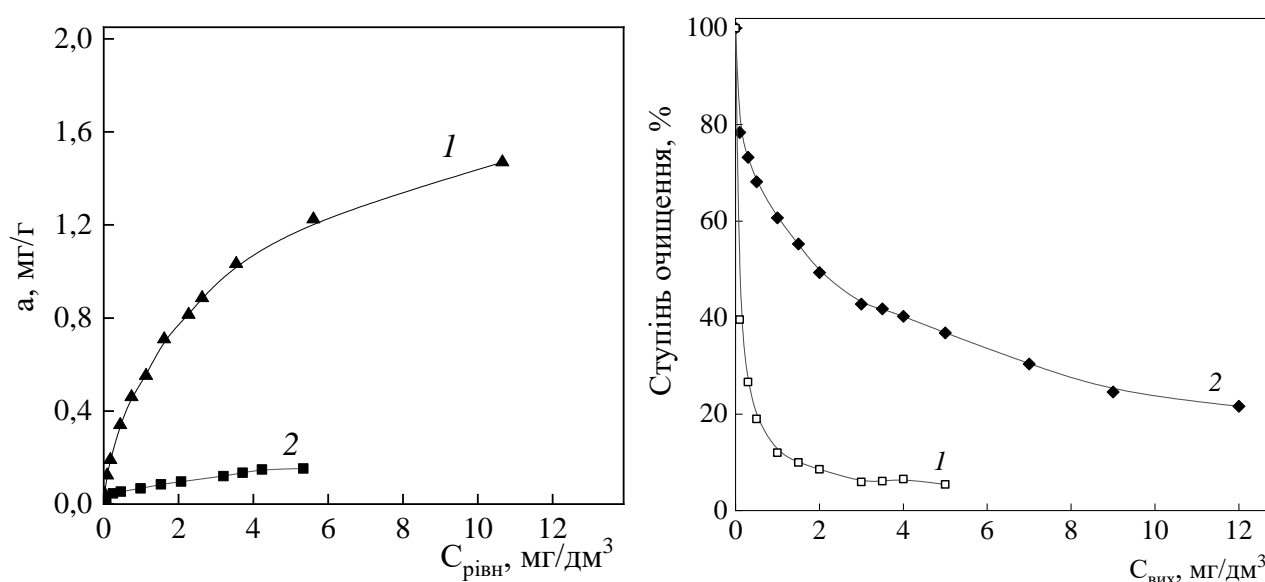


Рисунок 4.18 – Ізотерма адсорбції (а) та ступінь очищення (б) модельних розчинів від сполук As (V) вихідним монтморилонітом (1) та модифікованим зразком MMT-Fe^0 (2)

Отримані дані вказують на те, що нанесення шару нульвалентного заліза на поверхню монтморилоніту приводить до значного підвищення сорбційної здатності по відношенню до арсенат-іонів. Так, для ММТ-Fe⁰ величина максимальної сорбції становить 1,5 мг/г, що майже в 10 разів перевищує таку для вихідного монтморилоніту.

Для порівняння сорбційних властивостей на рис. 4.19 представлено ізотерму сорбції As (V) модифікованим зразком на основі синтезованого носія П-ММТ-Fe⁰.

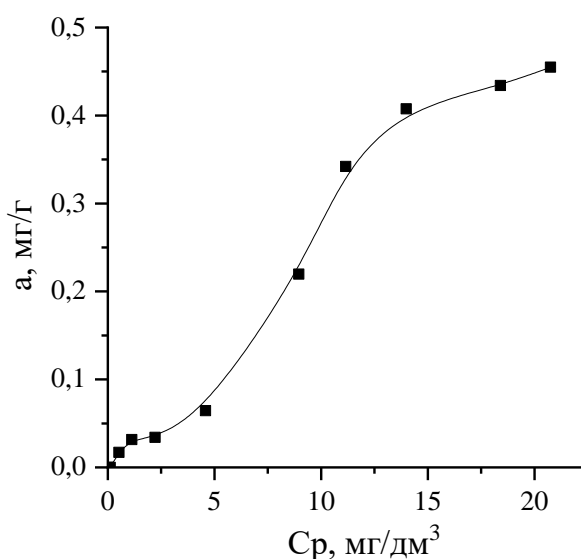


Рисунок 4.19– Ізотерма сорбції As (V) зразком П-ММТ-Fe⁰

Отримані дані вказують на те, що величина сорбції вища, ніж на вихідному ММТ (0,15 мг/г), але значно менша за таку на ММТ-Fe⁰. Це може бути обумовлено різною хімією поверхні монтморилоніту та синтезованого П-ММТ та утворенням шару Fe⁰, який відрізняється реакційною здатністю та доступністю для негативно заряджених іонів арсену (V).

Діаграми залежності адсорбції As (V) від вмісту оксигідроксиду Fe (III) на поверхні природного монтморилоніту (ММТ) та поверхні пористої монтморилонітової матриці (П-ММТ) можна побачити на рис. 4.20 та 4.21 відповідно.

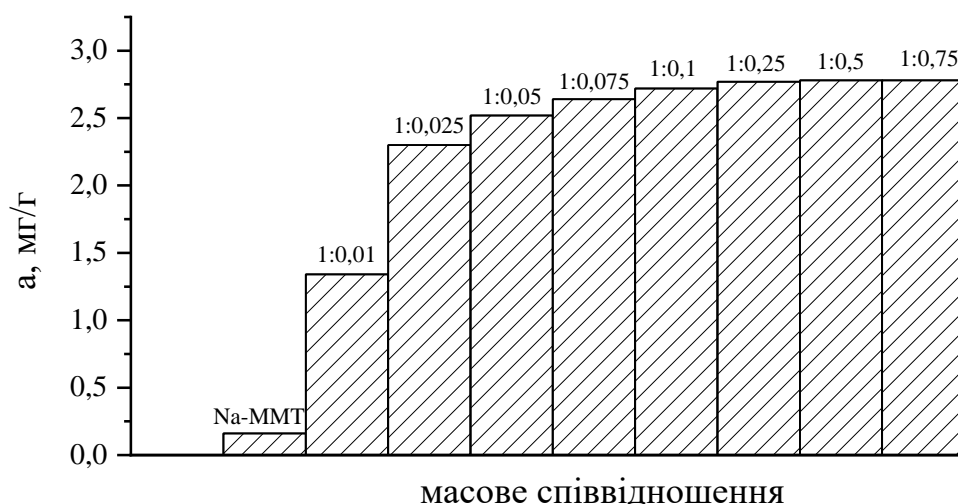


Рисунок 4.20 – Діаграма залежності адсорбції As (V) від вмісту оксигідроксиду Fe (III) на поверхні природного монтмориленіту

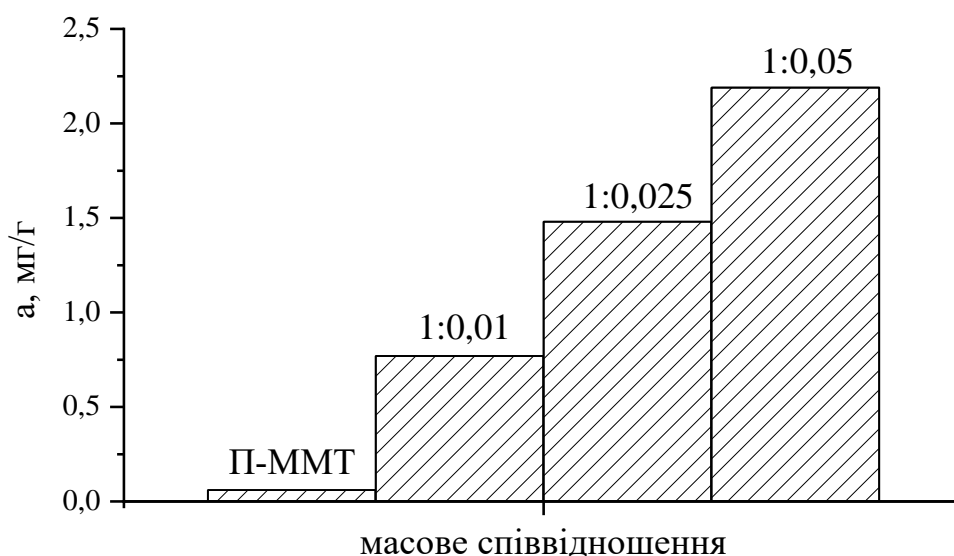


Рисунок 4.21 – Діаграма залежності адсорбції As (V) від вмісту оксигідроксиду Fe (III) на поверхні пористої монтмориленітової матриці (П-ММТ)

Отримані експериментальні дані вказують на те, що при підвищенні вмісту оксигідроксидів заліза на поверхні, як вихідного монтмориленіту, так і синтезованого пористого носія, величина сорбції зростає при даних умовах проведення експерименту (вихідна концентрація As (V) складала 5 м/дм³, рН = 6,0).

4.3.2 Очищення вод від іонів Cr (VI) з використанням сорбційних матеріалів на основі сапоніту

За результатами досліджень, що описані в розділі 3.3 та пункті 4.3.1, було встановлено, що силікатні композити зі сполуками оксигідроксидів металів у співвідношенні 80 % заліза та 20 % кобальту проявляють достатньо високу сорбційну здатність до аніонних форм важких металів. Тому цікавим було дослідити вплив зміни їх співвідношення в модифікуючому шарі на сорбційні характеристики.

На рис. 4.22 показано ізотерми сорбції Cr (VI) на сапоніті та сполуках оксигідроксидів заліза/кобальту з різним масовим співвідношенням іонів Fe^{3+} та Co^{2+} при $\text{pH} = 6,8$ та в діапазоні вихідних концентрацій 5-50 мг/дм^3 .

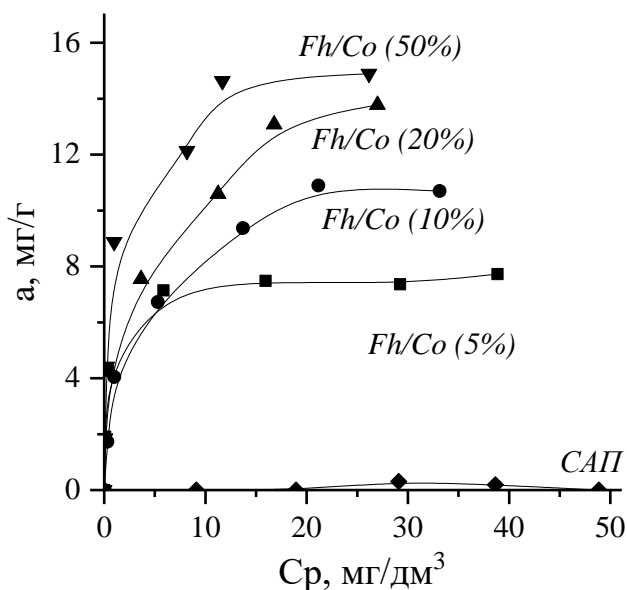


Рисунок 4.22 – Ізотерми сорбції Cr (VI) на сполуках оксигідроксидів заліза/кобальту з різним співвідношенням компонентів

Отримані дані вказують на те, що при збільшенні вмісту іонів кобальту відносно іонів заліза сорбційна здатність підвищується. При цьому величина максимальної сорбції хрому спостерігається при співвідношенні 50% Fe^{3+} та 50% Co^{2+} (14 мг/г). Для порівняння, на оксигідроксиді заліза (100%) вона дорівнює 2,5 мг/г .

Також слід зазначити, що суттєвої відмінності між співвідношенням 50/50 та 80/20 немає.

Для визначення оптимальних умов очищення вод від аніонів хрому сорбентами на основі сапоніту було вивчено вплив величини рН водного середовища та кінетику процесу сорбції. В роботі представлені результати сорбційного очищення вод з використанням зразка САП-Fh/Co (20%) – 1:0,1, який представляв собою сапоніт, модифікований оксигідрооксидами заліза та кобальту.

Залежність величини сорбції Cr(VI) модифікованим зразком від рН показана на рис. 4.23 (вихідна концентрація токсиканту становила 20 мг/дм³).

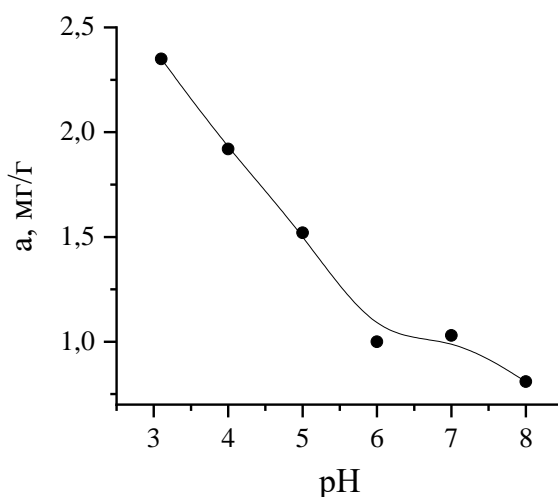


Рисунок 4.23 – Залежність сорбції Cr(VI) зразком САП-Fh/Co (20%) – 1:0,1

Отримані дані вказують на те, що при рН водного середовища рівним 3 спостерігається максимальне вилучення Cr(VI) модифікованим сапонітом. При підвищенні величини рН сорбція хрому різко зменшується, що обумовлено формами знаходження хромат-іонів у розчині та зарядом поверхні сорбентів при даних умовах. Так, в кислому середовищі Cr(VI) одночасно може існувати в різних аніонних формах (рис. 4.24), які практично не сорбуються вихідним сапонітом, але добре видаляються поверхнею залізовмісних сполук.

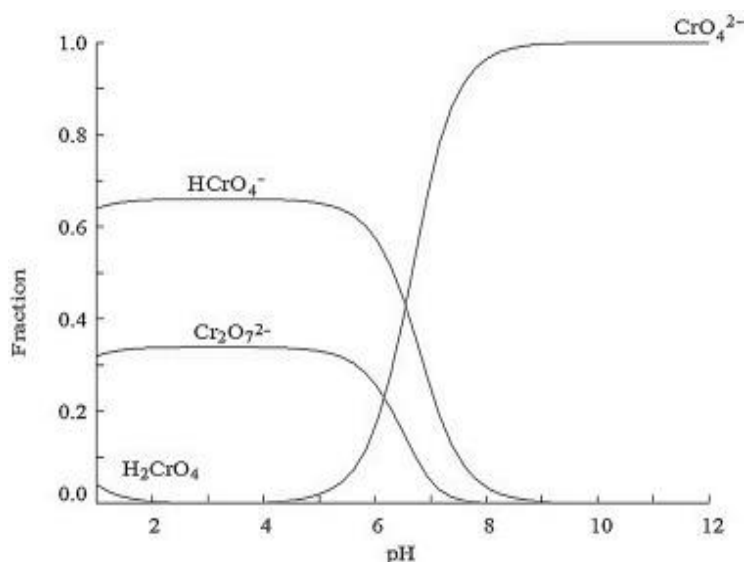


Рисунок 4.24 – Форми існування іонів Cr (VI) у водних розчинах [186]

Всі наступні дослідження проводити в середовищі, близькому до нейтрального, для максимального наближення до природних водних об'єктів.

На рис. 4.25 приведена залежність величини сорбції Cr (VI) від часу контакту розчину зі зразком САП-Fh/Co (20%) 1:0.1.

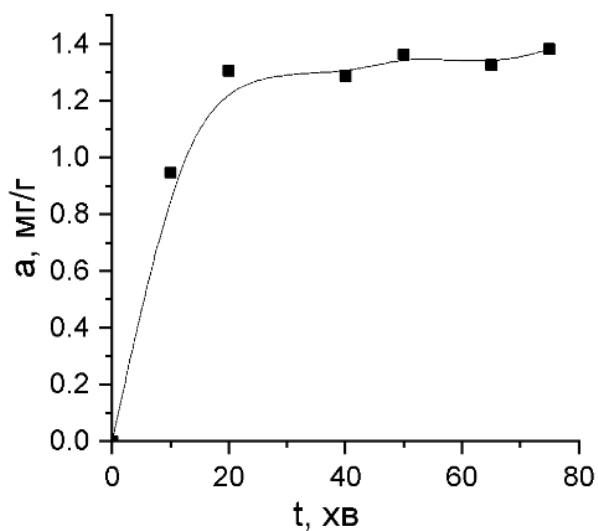


Рисунок 4.25 – Кінетика сорбції Cr(VI) на зразку САП-Fh-Co (20%) 1:0.1

Отримані експериментальні дані вказують на те, що процес сорбції Cr(VI) модифікованим сапонітом, протікає достатньо інтенсивно і понад 95 % аніонів хрому видаляється сорбційним матеріалом впродовж перших 25 хвилин при

заданих умовах проведення експерименту ($C_{Cr(VI)} = 20 \text{ мг/дм}^3$, $pH = 7,1$) Після 1 години контакту величина сорбції практично не змінюється. Таким чином, показано, що процес сорбційної рівноваги у вивченій системі встановлюється впродовж 1 год. Тому у всіх наступних експериментах було обрано саме цей час для дослідження сорбційного вилучення хромат-іонів із вод.

Ізотерми сорбції хрому на зразках із різним масовим співвідношенням іонів Fe^{3+} та Co^{2+} в оксигідрооксидах та модифікуючого шару у сапоніту представлені на рис. 4.26. Для порівняння було синтезовано зразки з більшим вмістом реакційного шару на поверхні сапоніту.

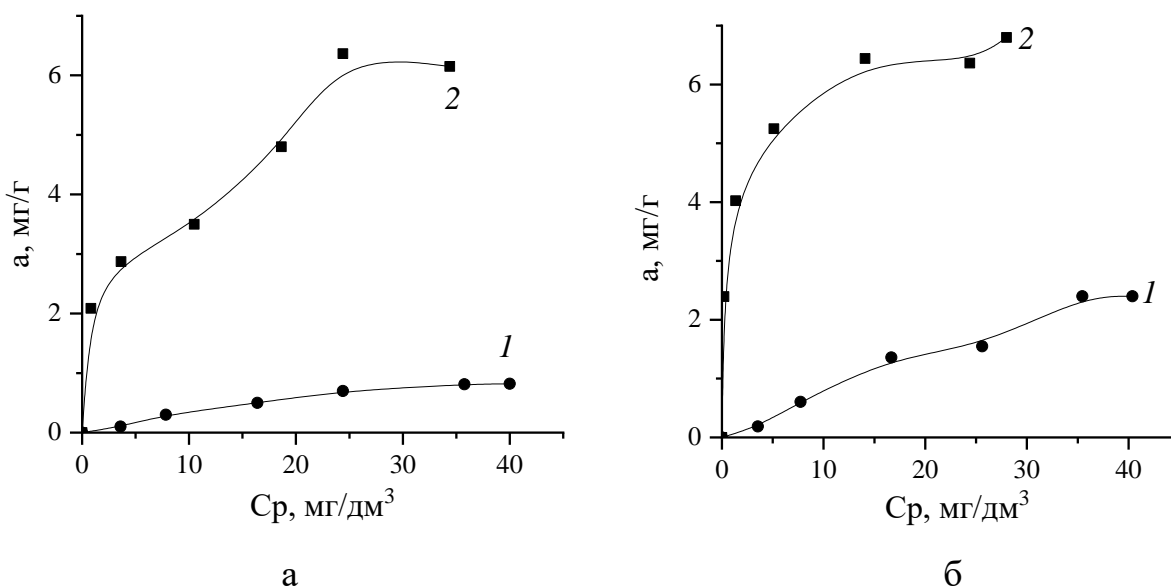


Рисунок 4.26 – Ізотерми сорбції Cr (VI) на модифікованих зразках сапоніту:

а.1 - САП-Fh/Co (5%) - 1:0,1; а.2 - САП-Fh/Co (5%) - 1:1;

б.1 - САП-Fh/Co (20%) - 1:0,1; б.2 - САП-Fh/Co (20%) - 1:1)

Як можна побачити із експериментальних даних збільшення кількості нанесених оксигідрооксидів на поверхню сапоніту значно покращує сорбційні властивості одержаних зразків. Так, величина максимальної сорбції хрому на зразках САП-Fh/Co (5%) (рис. 4.26, а) складає 0,7 мг/г та 6,2 мг/г для співвідношень 1:0,1 та 1:1 відповідно. В свою чергу, для зразків із більшим вмістом іонів кобальту в оксигідрооксиді у порівнянні з іонами заліза САП-Fh/Co (20%) відповідні значення становлять 2,1 мг/г та 6,5 мг/г (рис. 4.26, б).

На рис. 4.27 представлені ізоТЕРМИ сорбції Cr(VI) зразками вихідного (САП) та модифікованого сапоніту (САП-Fh/Co (20%) - 1:1), де пунктирними лініями зображені теоретично обраховані дані, отримані на основі експериментальних даних. Для порівняння показані ізоТЕРМИ на зразках вихідного і кислотно активованого каолініту, з нанесеним шаром оксигідроксидів заліза та кобальту. В табл. 4.5 можна побачити розраховані коефіцієнти рівнянь Фрейндліха та Ленгмюра.

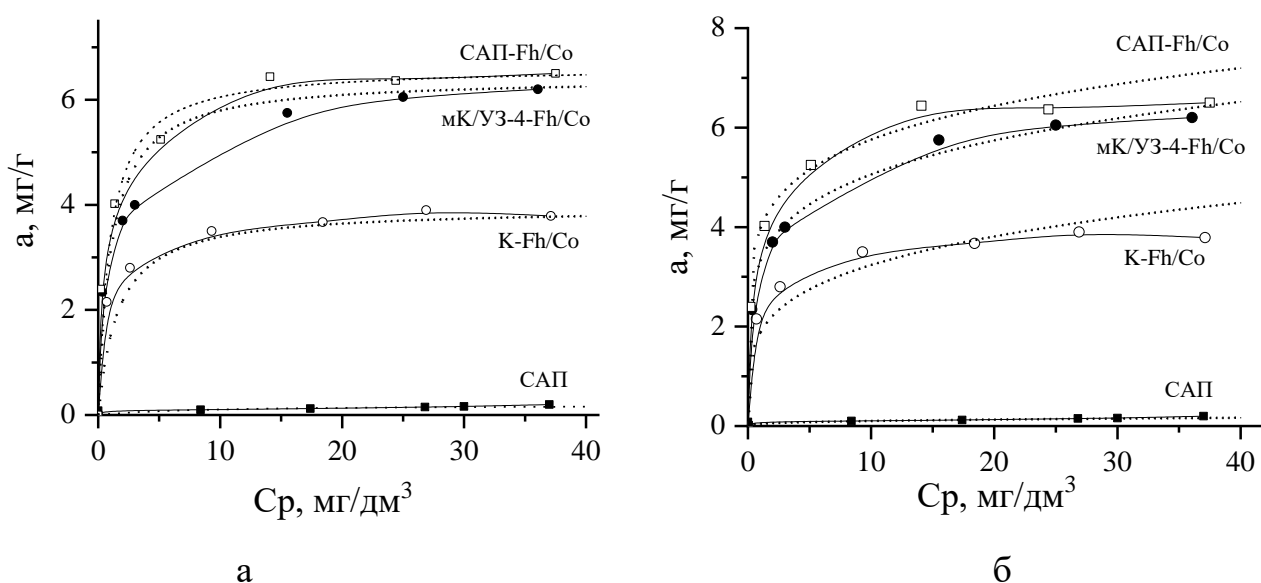


Рисунок 4.27 – ІзоТЕРМИ сорбції хрому(VI) сорбційними матеріалами:

- а) теоретичні криві (пунктирна лінія), розраховані за рівнянням Ленгмюра;
- б) теоретичні криві (пунктирна лінія), розраховані за рівнянням Фрейндліха

Таблиця 4.5 - Коефіцієнти рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха

Зразок	За Ленгмюром			За Фрейндліхом		
	a_{max} , мг/г	K_L , дм ³ /г	R^2	$1/n$	K_F	R^2
САП	0,19	0,124	0,906	0,355	0,045	0,958
САП-Fh/Co (20%) 1:1	6,63	1,048	0,959	0,161	3,974	0,939
К- Fh/Co (20%) 1:1	3,94	0,615	0,976	0,236	1,88	0,951

продовження табл. 4.5

мК/УЗ-4-Fh/Co (20%) 1:1	6,42	0,927	0,989	0,183	3,319	0,978
----------------------------	------	-------	-------	-------	-------	-------

Згідно отриманих даних (табл. 4.5) сорбція хрому на модифікованих зразках краще описується рівнянням Ленгмюра (R^2 становить 0,96-0,99), а на природному сапоніті – рівнянням Фрейндліха.

Також було вивчено ефективність сорбенту САП-Fh/Co(20%)-1:1 щодо видалення інших аніонів із вод. Для цього досліджено його сорбційну здатність по відношенню до As (V). Експериментальні результати (рис. 4.28) свідчать про те, що арсен-іони даний композиційний сорбент видаляє значно краще, ніж хромат-іони. Величина максимальної сорбції As (V) складає 27 мг/г, а Cr (VI) - лише 5 мг/г. При цьому ступінь очищення (рис. 4.29) модельних розчинів, вихідна концентрація яких була 40 мг/дм³, становить близько 90% для As (V) та близько 40% для Cr (VI).

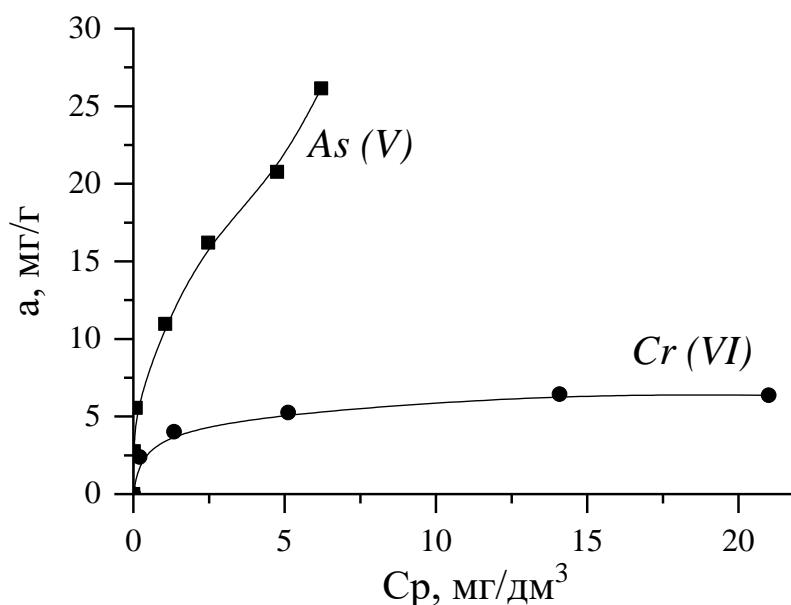


Рисунок 4.28 – Ізотерми адсорбції аніонних форм токсикантів при нейтральному рН зразком САП-Fh/Co (20%) 1:1

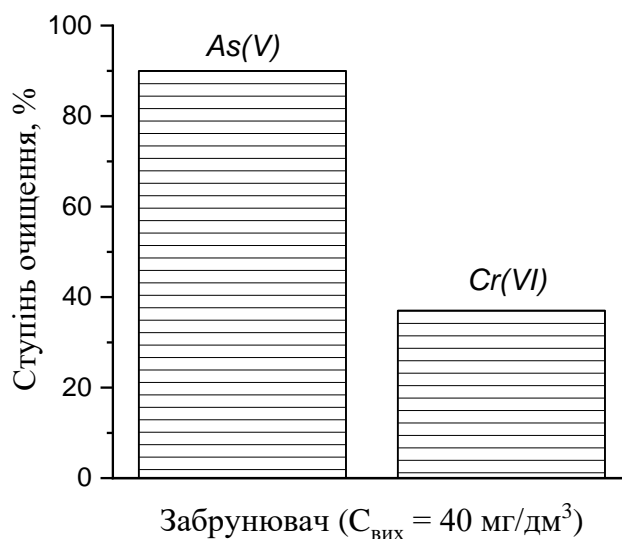


Рисунок 4.29 – Ефективність використання зразку САП-Fh/Co (20%) 1:1 для очищення вод від різних аніонних форм забруднювачів

Для порівняння сорбційних характеристик ферумвмісних композитів приведено ізотерми сорбції (рис. 4.30) на хімічно-модифікованих зразках, одержаних за методикою, описаною у розділі 2 (п. 2.1.6).

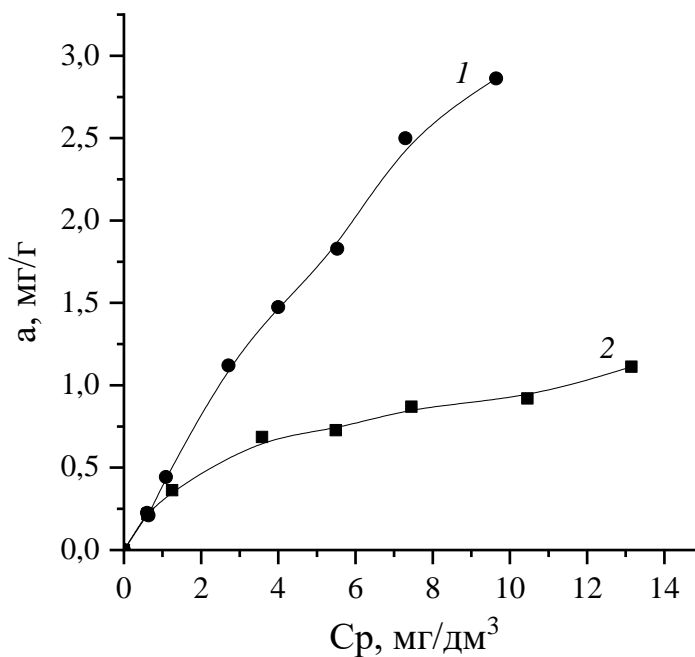


Рисунок 4.30 – Ізотерми адсорбції Cr (VI) хімічно модифікованими зразками: 1-П-ММТ, 2 -мК/УЗ-4

Встановлено, що модифікування поверхні П-ММТ та кислотного активованого метакаолініту (МК/УЗ-4) триамінопропілтриетоксисиланом (АПТЕС) приводить до одержання зразків із підвищеною сорбційною здатністю по відношенню до сполук хрому. При цьому зразок П-ММТ, у порівнянні зі зразком МК/УЗ-4, втричі ефективніше видаляє Cr (VI) з забрудненого середовища. Це може бути обумовлено кількістю нанесених $-NH_2$ груп на неорганічні матриці (17 % для П-ММТ, 10 % для матриці на основі каолініту).

Висновки до розділу 4

Вивчено структурно-сорбційні характеристики та фізико-хімічні властивості сорбційних матеріалів на основі монтморилоніту та сапоніту. Досліджено морфологію поверхні та фазовий склад отриманих зразків.

Встановлено, що модифікування поверхні шаруватих силікатів ферумвмісними сполуками (нульвалентним залізом, оксигідрооксидами заліза і кобальту) та кремнійорганічними речовинами (АПТЕС) значно підвищує сорбційну здатність по відношенню до аніонів хрому та арсену.

Показана перспективність застосування одержаних поруватих сорбційних матеріалів в процесах сорбційного очищення вод від забруднення неорганічними токсикантами, які знаходяться у формі аніонів.

5 РОЗДІЛ

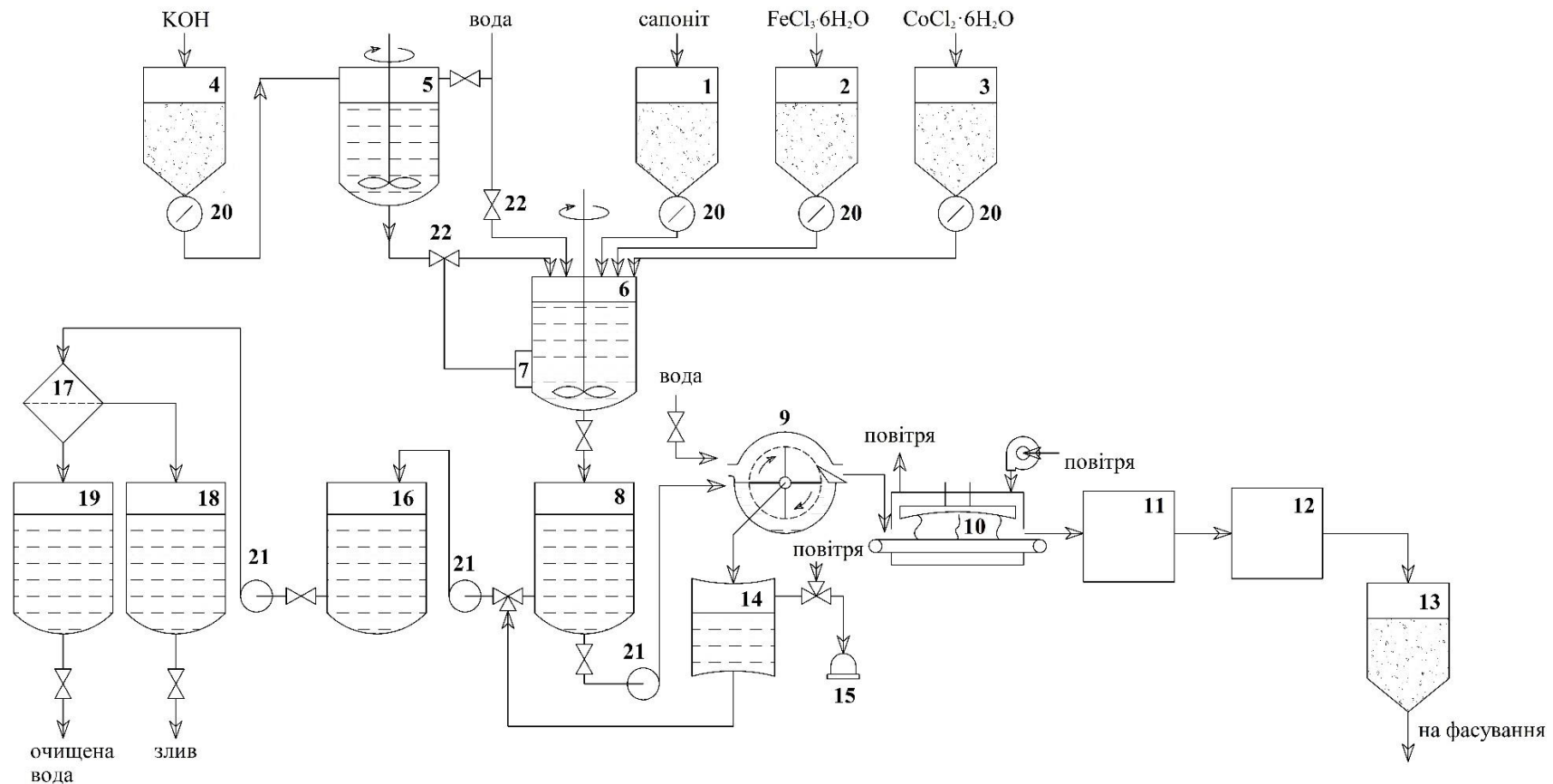
ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ПОРИСТОГО СОРБЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ ТА ЙОГО УТИЛІЗАЦІЯ ПІСЛЯ ВИКОРИСТАННЯ

5.1. Опис принципової технологічної схеми одержання пористого сорбційного матеріалу

Зважаючи на отримані в розділі 3 і 4 результати адсорбційних експериментів, запропоновано технологічну схему (рис. 5.1) одержання композиту на основі сапонітової глини та оксигідроксидів заліза/кобальту, який проявляє високу ефективність видалення іонів Cr (VI) із вод. Слід зазначити, що отримання матеріалу даного типу базується на використанні дешевої силікатної сировини (природної глини), яка за потреби може змінюватись, та інших доступних компонентів (хлориду заліза (III), хлориду кобальту (II), гідроксиду калію). Обране технологічне обладнання не потребує специфічних умов експлуатації та використовується на заводах із виробництва будівельної кераміки. Тому дана технологія може бути інтегрована, як одна з технологічних ліній діючого підприємства.

Основними етапами в технології одержання композиту є співосадження іонів заліза та кобальту на поверхні глинистого мінералу та відмивання отриманої твердої фази від надлишку солей. Попередня підготовка сапоніту, а саме, подрібнення та просіювання, здійснюється безпосередньо на обладнанні дільниці з приготування керамічної шихти. Згідно технічних характеристик мінералу використовується фракція $\leq 0,315$ мм без його додаткового очищення.

За технологічною схемою до ємності для синтезу 6 подається вода, а потім при постійному перемішуванні з бункерів 2 і 3 одночасно вносяться віддозовані кількості хлориду заліза та хлориду кобальту. Після повного розчинення солей до отриманого розчину додають сапоніт, що зберігається в бункері 1, та перемішують суспензію впродовж однієї години.



1 – бункер для сапону, 2 – бункер для $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3 – бункер для $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4 – бункер для гранульованого KOH, 5 – ємність для розчину луку, 6 – ємність для синтезу, 7 – датчик контролю рН, 8 – відстійник, 9 – фільтр, 10 – стрічкова сушарка, 11 – вальці тонкого помелу, 12 – вібрсито, 13 – бункер для накопичення готового матеріалу, 14 – вакуумний сепаратор, 15 – вакуумний насос, 16, 18, 19 – ємності для накопичення, 17 – блок зворотного осмосу, 20 – ваговий дозатор, 21 – насоси, 22 – дозатор

Рисунок 5.1 – Принципова технологічна схема одержання пористого сорбційного матеріалу

Паралельно готують 6 % розчин КОН. Для цього в ємність для приготування розчину лугу 5 наливають необхідну кількість води та при перемішуванні з бункеру 4 вносять наважку гранульованого КОН. Для проходження процесу співосадження іонів Fe^{3+} , Co^{2+} на поверхні сапоніту до ємності для синтезу 6 поступово подається 6 % розчин КОН. При цьому здійснюється постійний контроль величини рН. Коли рН суспензії буде на рівні 7-8, відбувається подача сигналу на датчик 7, що реєструє величину рН, і дозатор 22 припиняє подачу лугу. Після чого суспензію перемішують впродовж ще 30 хвилин.

Розділення твердої і рідкої фаз відбувається у відстійнику 8. Після відстоювання рідка фаза подається до накопичувальної ємності 16. Також до неї потрапляє вода, яка використовувалась для промивання твердої фази. Вся зібрана вода проходить знесолення в блоці зворотного осмосу 17. Очищена від іонів K^+ , Cl^- вода потрапляє до накопичувальної ємності 19, звідки може бути подана на повторне використання в даній технології, наприклад, для промивання матеріалу. В ємності 18 накопичується концентрат KCl , який також можна використовувати в якості технічної солі після висушування. Водночас тверда фаза проходить багаторазове промивання водою, що реалізовується за рахунок вакуумно фільтраційної системи, яка складається із фільтра 9, вакуумного сепаратора 14 та вакуумного насоса 15. Промитий матеріал висушується в стрічковій сушарці безперервної дії 10 та подається на подрібнення до вальців тонкого помелу 11, де завдяки можливості регулювання відстані між валками, можна змінювати ступінь його подрібнення. Далі відбувається просіювання сорбенту на віброситах 12, після чого отриманий матеріал подається до накопичувальної ємності 13, а потім – до пакувальної зони.

5.2 Утилізація відпрацьованого сорбційного матеріалу

Для регенерації відпрацьованих сорбентів, що насичені іонами важких металів, широкоживаними є методи їх обробки розчинами кислот та лугів. При цьому утворюються промивні води, які містять велику кількість солей, і

потребують додаткового очищення. Також відомо, що при регенерації сорбенти можуть втрачати свою адсорбційну здатність [187, 188].

Регенерація розчинами кислот композитів на основі природних глинистих мінералів та залізовмісних сполук, які були використані у сорбційних процесах, недоцільна через можливе розчинення сполук заліза. При доочищенні великих об'ємів вод, забруднених іонами металів, виникають тверді відходи у вигляді відпрацьованого сорбенту, які потрібно утилізувати. Це пов'язано з тим, що при складуванні їх полігонах можливе вилуговування токсикантів, що може призвести до повторного забруднення підземних та поверхневих вод іонами важких металів та їх біоаккумуляції живими організмами.

Зазвичай відпрацьовані матеріали утилізуються шляхом піролізу, захоронення або в технологіях інших виробництв, що сприяє скороченню кількості відходів. Наприклад, в роботі [189] проведено огляд альтернативних варіантів використання відпрацьованих біосорбентів, зокрема у виробництві цементу та біопалива. Гібридний сорбент на основі оксиду графену (GO/Fe-Mn) після видалення іонів Pb (II) пропонують використовувати в якості добавки до цементної суміші [190]. Показано, що відпрацьовані сорбенти на основі агропромислових відходів (тирси, соняшнику, кукурудзи) доцільно додавати до сировинної маси, яка використовується при виробництві керамічної цегли. При цьому досягається висока міцність зв'язування сполук Ni (II), Zn (II), Cd (II) з компонентами керамічної шихти (ефективність утримання понад 88,5 %) [191]. Але в наукових джерелах недостатньо інформації щодо утилізації та токсичної дії матеріалів, що використовувались для очищення забруднених водних систем від аніонних форм токсикантів (Cr, As, Mo, тощо) [192, 193].

Тому в роботі розглянута утилізація відпрацьованого залізовмісного сорбенту, насиченого іонами хрому (VI), за керамічною технологією. Вона передбачає використання відходів інших виробництв або технологічних процесів у якості добавки до основних сировинних компонентів при виробництві будівельної кераміки (плитки, цегли, черепиці), конструкційно-теплоізоляційних керамічних матеріалів, керамічних покриттів (фрит, глазури) тощо.

Для виробництва керамічних плиток на території України використовуються багатокомпонентні системи, де одним із складових є глина Веселовського родовища. За своїм мінералогічним складом вона належить до каолініт-гідрослюдиної сировини та містить невелику кількість домішок кварцу. Технологічні властивості сировини та готових виробів залежать від хімічного та мінералогічного складу глинистих матеріалів, а внесенням додаткових компонентів до керамічної шихти можна регулювати формувальні властивості маси та покращити ресурсоефективність виробництва загалом.

Після проведення адсорбційного очищення модельного розчину, що містив іони хрому (VI), концентрацією 50 мг/дм³, сорбент САП-Fh/Co (20%) - 1:1 відділяли від рідкої фази, висушували при 80 °С, подрібнювали та додавали до Веселовської глини. Готували зразки з різним співвідношенням компонентів (№0 – 100% глини, №1 – 95% глини і 5% відпрацьованого сорбенту, №2 – 90% глини і 10% відпрацьованого сорбенту, №3 – 85% глини і 15% відпрацьованого сорбенту) методом пластичного формування. Формувальна вологість керамічних мас дорівнювала 22%. Відформовані зразки були у вигляді балочок з розмірами 44,5×11,3×7,0 мм (д×ш×в). Випал проводили у муфельній печі в атмосфері повітря при температурі 1050 °С впродовж 2 годин.

Зовнішній вигляд зразків після випалу представлений на рис. 5.2, де поступова зміна їх кольору пов'язана зі кількістю внесеної добавки.

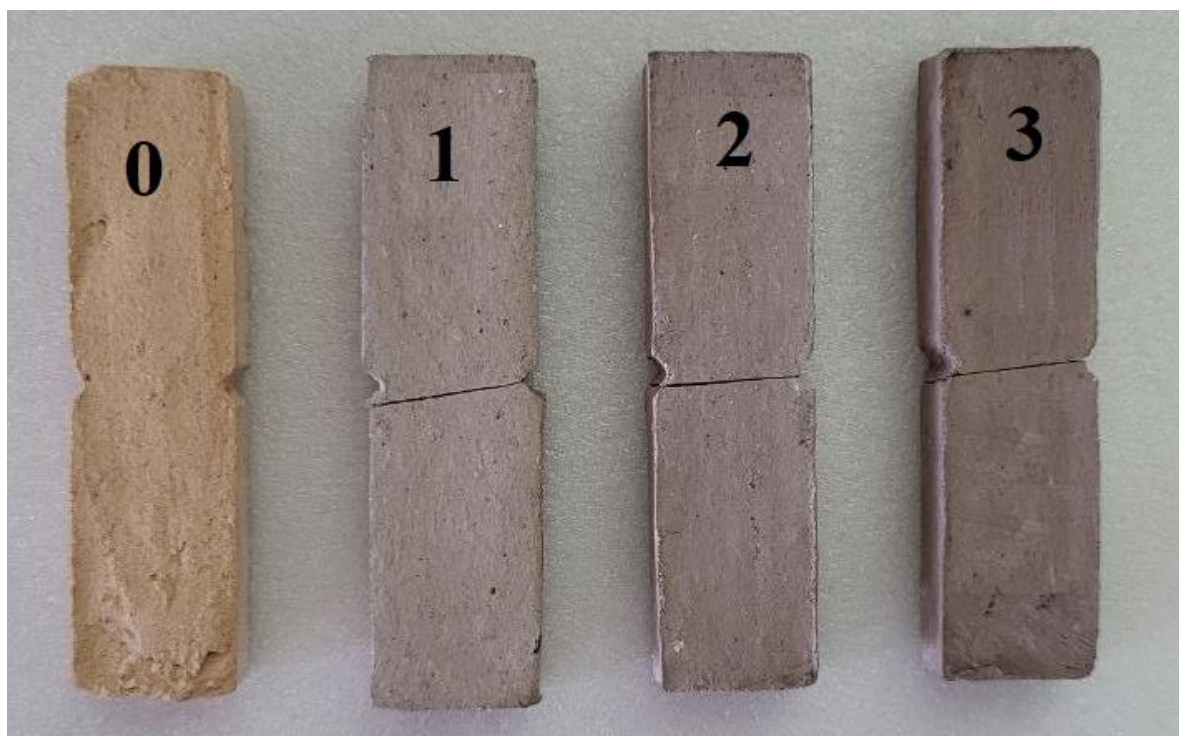


Рисунок 5.2 – Зразки керамічного матеріалу після випалу з різним вмістом відпрацьованого сорбенту

Додавання відпрацьованого сорбенту до глини впливає на механічні та структурні властивості випалених зразків (табл. 5.1). Так, при збільшенні його вмісту з 5 до 15% поруватість керамічних матеріалів підвищується на 2% у порівнянні з вихідним зразком. Внаслідок цього несуттєво зростає величина водопоглинання та зменшується показник міцності на згин. Це може бути обумовлено фізико-хімічними процесами, що відбуваються при випалі керамічних зразків, які містять добавку.

З іншого боку, збільшення пористості та зменшення межі міцності при вигині балочок вказує на меншу щільність випалених зразків. Це може бути обумовлено тим, що зерна суміші сировинних компонентів не утворюють щільної структури, ймовірно, через різну дисперсність та форму її складових. Крім того, у процесі випалу внаслідок видалення хімічно і фізично зв'язаної води, як із глини, так і з оксигідроксидів заліза/кобальту, утворюється система пор, яка змінює свій загальний об'єм та заповнюється повітрям.

Таблиця 5.1 – Основні механічні властивості та структурні характеристики досліджуваних зразків

№	Склад шихти, мас. %	Число пластичності	Межа міцності при вигині, $\sigma_{\text{виг}}$, МПа	Водопоглинання, W, %	Поруватість, %
0	100/0	28,91	7,18	9,28	8,33
1	95/5	26,22	5,98	9,05	8,30
2	90/10	23,31	5,85	10,70	9,66
3	85/15	20,50	5,10	11,38	10,22

Ступінь іммобілізації оксианіонів Cr (VI) у керамічну матрицю перевіряли після довготривалого витримування випалених зразків у водному середовищі з різним хімічним складом (табл. 5.2).

Таблиця 5.2 – Результати десорбції Cr (VI) з керамічної матриці

Зразок	Водопровідна вода		Вода з високим рівнем мінералізації (3 г/дм ³)		Вода з pH 4	
	10 діб	60 діб	10 діб	60 діб	10 діб	60 діб
1	<м.в.*	0,01	<м.в.	0,01	<м.в.	0,01
2	<м.в.	0,01	<м.в.	0,02	<м.в.	0,02
3	<м.в.	0,01	<м.в.	0,02	<м.в.	0,02

*<м.в. – межа визначення приладу

Отримані дані вказують на те, що впродовж 2 місяців постійного перебування зразків у можливих середовищах їх експлуатації практично не відбувається вимивання хрому. Аналіз розчинів показав, що вміст в них Cr менше межі визначення приладу і, відповідно, гранично допустимої концентрації (0,05 мг/дм³). Це обумовлено тим що, при температурі 1050 °C відбуваються процеси

спікання Веселовської глини та залізовмісного сорбенту, який містить сполуки хрому, що приводить до їх міцної іммобілізації у керамічну матрицю. Крім цього, оксигідроксиди заліза/кобальту виступають у ролі плавнів, що позитивно впливає на процес спікання.

Висновки до розділу 5

Запропоновано принципову технологічну схему отримання сорбентів на основі доступної природної сировини (сапонітової глини Ташківського родовища) з нанесеним шаром оксигідроксидів заліза/кобальту для очищення водного середовища від забруднень аніонними формами важких металів.

Представлено спосіб утилізації відпрацьованого залізовмісного сорбенту, які містять вони хрому (VI), за керамічною технологією, яка передбачає його використання в якості добавки до основних сировинних компонентів при виробництві будівельної кераміки.

Проведено дослідження щодо міцності зв'язування хрому(VI) з керамічною матрицею після випалу. Встановлено, що через 2 місяці безперервного перебування зразків в розчинах, що моделюють середовища потенційної їх експлуатації, практично не відбувається вимивання хрому.

ВИСНОВКИ

На основі проведеного аналізу наукових публікацій розглянуто методи одержання пористих матеріалів, їх властивості та сфери застосування. Особливу увагу приділено процесам структуроутворення при отриманні поруватих композитів на основі природних глинистих мінералів. Показано, що хімічне модифікування поверхні силікатів значно підвищує їх адсорбційну здатність щодо аніонних форм забруднювачів із водних систем.

Одержано сорбційні матеріали на основі кислотно активованого каолініту, модифікованого нульвалентним залізом, феригідритом та оксигідроксидами заліза/кобальту. Вивчено структурно-сорбційні характеристики, фазовий склад, морфологію пористої керамічної матриці та сорбентів на її основі. Досліджено особливості вилучення сполук арсену(V) та хрому(VI) із забруднених вод одержаними композитами та показано, що найвищу ефективність проявляють сорбенти на основі оксигідроксидів заліза/кобальту.

Отримано гранульовані сорбенти на основі каоліну, модифіковані нульвалентним залізом. Вивчено вплив різних пороутворювачів (полівінілового спирту, активованого вугілля та целюлози) на процеси структуроутворення в керамічних зразках. Показано, що морфологія, структурно-сорбційні характеристики та сорбційні властивості отриманих гранул залежать від природи, кількості внесеного пороутворювача в масу та вмісту нульвалентного заліза на поверхні. Встановлено, що найвищу сорбційну здатність щодо аніонів хрому(VI) проявляють зразки на основі каоліну та целюлози.

Методом темплатного синтезу одержано пористий матеріал на основі монтморилоніту із покращеними структурно-сорбційними характеристиками та проведено модифікування його поверхні залізовмісними та кремнійорганічними сполуками. Вивчено пористу структуру, морфологію, фазовий склад неорганічної матриці та одержаних матеріалів на її основі.

Отримано сорбенти на основі природного сапоніту та оксигідроксидів заліза/кобальту. Встановлено умови синтезу зразків із покращеними фізико-

хімічними властивостями. Показано, що сорбційний матеріал, який містить 20% іонів кобальту та 80% іонів заліза у складі оксигідроксидів ефективно видаляє сполуки хрому та арсену із вод.

Запропоновано технологічну схему виробництва композитного матеріалу на основі сапоніту та оксигідроксидів заліза/кобальту, який проявляє високу сорбційну здатність до аніонів арсену та хрому. Показано, що для його одержання можна використовувати технологічне обладнання, яке застосовується на підприємствах із виготовлення будівельної кераміки.

Досліджено можливість утилізації відпрацьованих сорбентів на основі глинистих дисперсій та залізовмісних сполук за керамічною технологією, яка передбачає їх використання в якості добавки до основних сировинних компонентів при виробництві будівельної кераміки. Показано, що внесення до 15% добавки у пластичну керамічну масу, приводить до одержання міцних зразків, які міцно утримують іони хрому(VI) в неорганічній матриці.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1) Slater, A.G., and Cooper, A.I. (2015). Function-led design of new porous materials. *Science*, 348, 6238, aaa8075-1-aaa8075-10. doi: <https://doi.org/10.1126/science.aaa8075>
- 2) Liu, Yu., Jin, C., Yang, Z. et al. (2021). Recent advances in lignin-based porous materials for pollutants removal from wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*, 187, 880-891. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.152>
- 3) Singh, G., Lee, J., Karakoti, A., et al. (2020). Emerging trends in porous materials for CO₂ capture and conversion. *Chemical Society Reviews*, 49, 4360-4404. doi: <https://doi.org/10.1039/D0CS00075B>
- 4) Hartmann, M., and Kostrov, X. (2013). Immobilization of enzymes on porous silicas – benefits and challenges. *Chemical Society Reviews*, 42, 6277-6289. doi: <https://doi.org/10.1039/C3CS60021A>
- 5) Petkovich, N.D., and Stein, A. (2012). Controlling macro- and mesostructures with hierarchical porosity through combined hard and soft templating. *Chemical Society Reviews*, 42, 3721-3739. doi: <https://doi.org/10.1039/C2CS35308C>
- 6) Sun, Y., Chu, Y., Wu, W. et al. (2021). Nanocellulose-based lightweight porous materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, 225, 117489. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117489>
- 7) Wu, L., Li, Yu., Fu, Z. et al. (2020). Hierarchically structured porous materials: synthesis strategies and applications in energy storage. *National Science Review*, 7 (11), 1667-1701. doi: <https://doi.org/10.1093/nsr/nwaa183>
- 8) Song, Y., Phipps, J., Zhu, Ch. et al. (2022). Porous materials for water purification. *Angewandte Chemie International Edition*, 62 (11), e202216724. doi: <https://doi.org/10.1002/anie.202216724>
- 9) Hao, M., Liu, Ya., Wu, W. et al. (2023). Advanced porous adsorbents for radionuclides elimination. *EnergyChem*, 5 (4), 100101. doi: <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2023.100101>

- 10) Mohamed, M.G., El-Mahdy, A.F.M., Kotp, M.G. et al. (2022). Advances in porous organic polymers: syntheses, structures, and diverse applications. *Materials Advances*, 3, 707-733. doi: <https://doi.org/10.1039/D1MA00771H>
- 11) Ishizaki, K., Komarneni, S., Nanko, M. (2013). Porous materials. Process technology and applications. Vol. 1. New York: Springer, 240. doi: <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5811-8>
- 12) Omanovic-Miklican, E., Badnjevic, A., Kazagic, A. et al. (2020). Nanocomposites: a brief review. *Health and Technology*, 10, 51-59. doi: <https://doi.org/10.1007/s12553-019-00380-x>
- 13) Tian, W., Wang, Y., Xu, J. et al. (2019). Evaluation of the biomedical properties of a Ca⁺-conjugated silk fibroin porous material. *Materials Science and Engineering*, 104, 110003. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110003>
- 14) Andre, L., Desbois, N., Gros, C.P. et al. (2020). Porous materials applied to biomarker sensing in exhaled breath for monitoring and detecting non-invasive pathologies. *Dalton Transactions*, 49, 15161-15170. doi: <https://doi.org/10.1039/D0DT02511A>
- 15) Yang, L., Jin, A., Ge, L. et al. (2019). A novel interpenetrated anion-pillared porous material with high water tolerance afforded efficient C₂H₂/C₂H₄ separation. *Chemical Communications*, 55, 5001-5004. doi: <https://doi.org/10.1039/C9CC00976K>
- 16) Liu, Z., Yuan, X., Zhang, S. et al. (2019). Three-dimensional ordered porous electrode materials for electrochemical energy storage. *NPG Asia Materials*, 11, 12. doi: <https://doi.org/10.1038/s41427-019-0112-3>
- 17) Willoughby, A. F. W. (2006). Design and processing of porous materials for electronic applications. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 364, 1838, 175-187. doi: <https://doi.org/10.1098/rsta.2005.1694>
- 18) Huang, X., Chen, X., Li, A. et al. (2019). Shape-stabilized phase change materials based on porous supports for thermal energy storage applications. *Chemical Engineering Journal*, 356, 641-661. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.013>

- 19) Li, B., Shu, D., Wang, R. et al. (2020). Polyethylene glycol/silica (PEG@SiO₂) composite inspired by the synthesis of mesoporous materials as shape-stabilized phase change material for energy storage. *Renewable Energy*, 145, 84-92. doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.118>
- 20) Rasheed, T. (2023). Water stable MOFs as emerging class of porous materials for potential environmental applications. *Chemosphere*, 313, 137607. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137607>
- 21) Li, Y., Xu, H., Ouyang, S. et al. (2016). Metal–organic frameworks for photocatalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 7563-7572. doi: <https://doi.org/10.1039/C5CP05885F>
- 22) Knebel, A., and Caro, J. (2022). Metal–organic frameworks and covalent organic frameworks as disruptive membrane materials for energy-efficient gas separation. *Nature Nanotechnology*, 17, 911-923. doi: <https://doi.org/10.1038/s41565-022-01168-3>
- 23) Холодцько, Ю.М., Бондарєва, А.І., Тобілко, В.Ю. (2022). Одержання сорбційних матеріалів на основі вулканічного скла та каоліну. *Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”*. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження, 3, 77-84. doi: <https://doi.org/10.20535/2617-9741.3.2022.265363>
- 24) Li, Y., Karimi, M., Gong, Y.-N. et al. (2021). Integration of metal-organic frameworks and covalent organic frameworks: Design, synthesis, and applications. *Matter*, 4 (7), 2230-2265. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.03.022>
- 25) Safaei, M., Foroughi, M.M., Ebrahimpour, N. et al. (2019). A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 118, 401-425. doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.007>
- 26) Li, Y., Chen, W., Xing, G. et al. (2020). New synthetic strategies toward covalent organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 49, 2852-2868. doi: <https://doi.org/10.1039/D0CS00199F>
- 27) Yu, S., Pang, H., Huang, S. et al. (2021). Recent advances in metal-organic framework membranes for water treatment: A review. *Science of The Total Environment*, 800, 149662. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149662>

- 28) Siegelman, R.L., Kim, E.J., Long, J.R. (2021). Porous materials for carbon dioxide separations. *Nature Materials*, 20, 1060-1072. doi: <https://doi.org/10.1038/s41563-021-01054-8>
- 29) Anzar, N., Hasan, R., Tyagi, M. et al. (2020). Carbon nanotube - A review on Synthesis, Properties and plethora of applications in the field of biomedical science. *Sensors International*, 1, 100003. doi: <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2020.100003>
- 30) Auerbach, S.M., Carrado, K.A., Dutta, P.K. (Eds.) (2003). Handbook of Zeolite Science and Technology. Boca Raton: *CRC Press*, 1204. doi: <https://doi.org/10.1201/9780203911167>
- 31) Krol, M. (2020). Natural vs. Synthetic Zeolites. *Crystals*, 10 (7), 622. doi: <https://doi.org/10.3390/cryst10070622>
- 32) Cecilia, J.A., Garcia-Sancho, C., Vilarrasa-Garcia, E. et al. (2018). Synthesis, Characterization, Uses and Applications of Porous Clays Heterostructures: A Review. *The Chemical Record*, 18 (7-8), 1085-1104. doi: <https://doi.org/10.1002/tcr.201700107>
- 33) Bergaya, F., Theng, B.K., Lagaly, G. (2006). Handbook of Clay Science. London: *Elsevier*, 1246.
- 34) Корнілович, Б.Ю., Андрієвська, О.Р., Племянніков, М.М., Спасьонова Л.М. (2013). Фізична хімія кремнезему і нанодисперсних силікатів. Київ: *Освіта України*, 176.
- 35) Шабалін, Б.Г., Ярошенко, К.К., Марініч, О.В. та ін. (2021). Щодо застосування бентонітових глин Черкаського родовища для забезпечення захоронення РАВ у поверхневих/приповерхневих сховищах низькоактивних відходів: дослідження сорбційних властивостей бентонітів. *Геохімія Техногенезу*, 6, 33-44. doi: <https://doi.org/10.15407/10.15407/geotech2021.34.033>
- 36) Wilson, M.J. (Ed.). (1994). Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods. Dordrecht: *Springer*, 367. doi: <https://doi.org/10.1007/978-94-011-0727-3>

- 37) Raven, M., and Self, P. (2017). Clays in the Minerals Processing Value Chain. Chapter 4. Cambridge: *Cambridge University Press*, 142-204. doi: <https://doi.org/10.1017/9781316661888.006>
- 38) Roth, W.J., Gil, B., Makowski, W. et al. (2016). Layer like porous materials with hierarchical structure. *Chemical Society Reviews*, 45, 3400-3438. doi: <https://doi.org/10.1039/C5CS00508F>
- 39) Gao, W., Zhao, S., Wu, H. et al. (2016). Direct acid activation of kaolinite and its effects on the adsorption of methylene blue. *Applied Clay Science*, 146, 98-106. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.03.006>
- 40) Alexander, J.A., Zaini, M.A.A., Surajudeen, A. et al. (2019). Surface modification of low-cost bentonite adsorbents – A review. *Particulate Science and Technology*, 37 (5), 538-549. doi: <https://doi.org/10.1080/02726351.2018.1438548>
- 41) Luo, J., Jiang, T., Li, G. et al. (2017). Porous Materials from Thermally Activated Kaolinite: Preparation, Characterization and Application. *Materials*, 10 (6), 647. doi: <https://doi.org/10.3390/ma10060647>
- 42) Komadel, P. (2016). Acid activated clays: Materials in continuous demand. *Applied Clay Science*, 131, 84-99. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.05.001>
- 43) Lenarda, M., Storaro, L., Talon, A. et al. (2007). Solid acid catalysts from clays: Preparation of mesoporous catalysts by chemical activation of metakaolin under acid conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311 (2), 537-543. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.015>
- 44) Zhang, J., Zhou, C.H., Petit, S. et al. (2019). Hectorite: Synthesis, modification, assembly and applications. *Applied Clay Science*, 177, 114-138. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.05.001>
- 45) Chen, H., Zhao, Y., Wang, A. (2007). Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite. *Journal of Hazardous Materials*, 149 (2), 346-354. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.085>
- 46) Lebovka, N., Goncharuk, O., Klepko, V. et al. (2022). Cross-Linked Hydrogels Based on PolyNIPAAm and Acid-Activated Laponite RD: Swelling and

Tunable Thermosensitivity. *Langmuir*, 38 (18), 5708-5716. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00310>

47) Komadel, P., and Madejova, J. (Ed). (2013). Handbook of Clay Science. Chapter 10.1 - Acid Activation of Clay Minerals. London: *Elsevier*, 385-409. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00013-4>

48) Barakan, S., and Aghazadeh, V. (2021). The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 2572-2599. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10985-9>

49) Marsh, A., Heath, A., Patureau, P. et al. (2019). Phase formation behaviour in alkali activation of clay mixtures. *Applied Clay Science*, 175, 10-21. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.037>

50) Biel, O., Rozek, P., Florek, P. et al. (2020). Alkaline Activation of Kaolin Group Minerals. *Crystals*, 10 (4), 268. doi: <https://doi.org/10.3390/cryst10040268>

51) Moukannaa, S., Bagheri, A., Benzaazoua, M. et al. (2020). Elaboration of alkali activated materials using a non-calcined red clay from phosphate mines amended with fly ash or slag: A structural study. *Materials Chemistry and Physics*, 256, 123678. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123678>

52) Bature, A.S., Khorami, M., Ganjian, E. et al. (2021). Influence of alkali activator type and proportion on strength performance of calcined clay geopolymer mortar. *Construction and Building Materials*, 267, 120446. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120446>

53) Belver, C., Munoz, M.A.B., Vicente, M.A. (2002). Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions. *Chemistry of Materials*, 14 (5), 2033-2043. doi: <https://doi.org/10.1021/cm0111736>

54) Andrunik, M., and Bajda, T. (2019). Modification of Bentonite with Cationic and Nonionic Surfactants: Structural and Textural Features. *Materials*, 12 (22), 3772. doi: <https://doi.org/10.3390/ma12223772>

55) Ouellet-Plamondon, C.M., Stasiak, J., Tabbaa, A. (2014). The effect of cationic, non-ionic and amphiphilic surfactants on the intercalation of bentonite.

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 444, 330-337. doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.12.032>

56) Пилипенко, І.В., Маковецький, О.Л., Корнілович, Б.Ю. (2013). Структуроутворення в дисперсіях монтморилоніту за наявності четвертинних амонієвих солей. *Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»*, 3, 140-144. Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/NVKPI_2013_3_26

57) Zhdanyuk, N., Chudinovych, O. (2019). Research of structure and sorption properties of montmorillonite modified with hexadecylthymethylammonium bromide. *Technology Audit and Production Reserves*, 6 (3(50), 19-23. doi: <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2019.187270>

58) Liu, S., Chen, M., Cao, X. et al. (2020). Chromium (VI) removal from water using cetylpyridinium chloride (CPC)-modified montmorillonite. *Separation and Purification Technology*, 241, 116732. doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116732>

59) Fu, M., Zhang, Z., Wu, L. et al. (2016). Investigation on the co-modification process of montmorillonite by anionic and cationic surfactants. *Applied Clay Science*, 132-133, 694-701. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.025>

60) Vaia, R.A., Teukolsky, R.K., Giannelis, E.P. (1994). Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates. *Chemistry of Materials*, 6 (7), 1017-1022. doi: <https://doi.org/10.1021/cm00043a025>

61) Kashif, M., Yuan, M., Su, Y. et al. (2023). A review on pillared clay-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons. *Applied Clay Science*, 233, 106847. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.106847>

62) Asgari, M., Vitale, G., Sundararaj, U. (2021). Synthesis and characterization of a novel nickel pillared-clay catalyst: In-situ carbon nanotube-clay hybrid nanofiller from Ni-PILC. *Applied Clay Science*, 205, 106064. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106064>

63) Ковальчук, І.А., Пилипенко, І.В., Корнілович, Б.Ю. та ін. (2019). Сорбційне очищення мінералізованих підземних вод від сполук урану з

використанням піларованих глин. *Доповіді Національної академії наук України*, 10, 82-88. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.10.082>

64) Chae, H.J., Nam, I.S., Ham, S.W. et al. (2001). Physicochemical characteristics of pillared interlayered clays. *Catalysis Today*, 68 (1-3), 31-40. doi: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00320-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00320-0)

65) Najafi, H., Farajfaed, S., Zolgharnian, S. et al. (2021). A comprehensive study on modified-pillared clays as an adsorbent in wastewater treatment processes. *Process Safety and Environmental Protection*, 147, 8-36. doi: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.09.028>

66) Cai, J., Liu, S., Feng, J. et al. (2012). Cellulose-Silica Nanocomposite Aerogels by In Situ Formation of Silica in Cellulose Gel. *Angewandte Chemie*, 124 (9), 2118-2121. doi: <https://doi.org/10.1002/ange.201105730>

67) Barczak, M., and Borowski, P. (2019). Silica xerogels modified with amine groups: Influence of synthesis parameters on porous structure and sorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 281, 32-43. doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.02.032>

68) Kaya, G.G., Aznar, E., Deveci, H. et al. (2021). Low-cost silica xerogels as potential adsorbents for ciprofloxacin removal. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 22, 100483. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100483>

69) Li, X., Li, D., Liu, Z. (2022). Superiority of biomimetic micelle-entrapped nanoporous silica xerogel to deliver poorly water-soluble itraconazole. *RSC Advances*, 12, 28422-28432. doi: <https://doi.org/10.1039/D2RA04698A>

70) Li, C., Sun, Z., Li, X. et al. (2016). Facile fabrication of g-C₃N₄/precipitated silica composite with enhanced visible-light photoactivity for the degradation of rhodamine B and Congo red. *Advanced Powder Technology*, 27 (5), 2051-2060. doi: <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.07.014>

71) Sholeh, M., Rochmadi, R., Sulisty, H. et al. (2020). Synthesis of precipitated silica from bagasse ash as reinforcing filler in rubber. *Materials Science and Engineering (IOP Conf. Series)*, 778, 012012. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/778/1/012012>

- 72) Idrees, M., Akbar, A., Ashraf, S. (2023). Potential of Pyrogenic Nanosilica to Enhance the Service Life of Concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 35 (5). doi: <https://doi.org/10.1061/JMCEE7.MTENG-14796>
- 73) Zienkiewicz-Strzalka, M., Blachnio, M., Derylo-Marczewska, A. et al. (2017). Silver nanoparticles deposited on pyrogenic silica solids: Preparation and textural properties. *Adsorption Science & Technology*, 35 (7-8), 714-720. doi: <https://doi.org/10.1177/0263617417707599>
- 74) Васильев, Н.Г., Гончарук, В.В. (1992). Природные силикаты: строение, свойства и реакционная способность. Киев: *Наукова думка*, 176.
- 75) Espana, V.A.A., Sarkar, B., Biswas, B. et al. (2019). Environmental applications of thermally modified and acid activated clay minerals: Current status of the art. *Environmental Technology & Innovation*, 13, 383-397. doi: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2016.11.005>
- 76) Sarkar, B., Rusmin, R,m Ugochukwu, U. et al. (Ed). (2019). Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials: Environmental and Pharmaceutical Applications. Chapter 5 - Modified clay minerals for environmental applications. London: *Elsevier*, 113-127. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814617-0.00003-7>
- 77) Yariv, S. (1992). The effect of tetrahedral substitution of Si by Al on the surface acidity of the oxygen plane of clay minerals. *International Reviews in Physical Chemistry*, 11 (2), 345-375. doi: <https://doi.org/10.1080/01442359209353275>
- 78) Тобілко, В.Ю. (2016). Розробка сорбційних технологій захисту вод від забруднення важкими металами та радіонуклідами. Київ: НТУУ «КПІ», 184
- 79) Овчаренко, Ф.Д., Тарасевич, Ю.И. (1975). Адсорбция на глинистых минералах. Киев: *Наукова думка*, 351.
- 80) Cornell, R.M. and Schwertmann U. (2003). The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses (2nd ed). Weinheim: *Wiley-VCH*, 703.
- 81) Nowack, B., and Stone, A.T. (2006). Competitive adsorption of phosphate and phosphonates onto goethite. *Water Research*, 40 (11), 2201-2209. doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.03.018>

82) Missana, T., Alonso, U., Scheinost, A.C. et al. (2009). Selenite retention by nanocrystalline magnetite: Role of adsorption, reduction and dissolution/co-precipitation processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73 (20), 6205-6217. doi: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.07.005>

83) Cabrera-Lafaurie, W., Roman, F.R., Hernandez-Maldonado, A.J. (2012). Transition metal modified and partially calcined inorganic–organic pillared clays for the adsorption of salicylic acid, clofibric acid, carbamazepine, and caffeine from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 386 (1), 381-391. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.037>

84) Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A. et al. (2018). Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 395-407. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.034>

85) Mdallalose, L., Balogun, M., Setshedi, K. et al. (2019). Adsorption of phosphates using transition metals-modified bentonite clay. *Separation Science and Technology*, 54 (15), 2397-2408. doi: <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1547315>

86) Le, V.T., Tran, T.K.N., Tran, D.M. et al. (2018). One-pot synthesis of a novel magnetic activated carbon/clay composite for removal of heavy metals from aqueous solution. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40 (12), 1761-1776. doi: <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1541414>

87) Zhu, L., Letaief, S., Liu, Y. et al. (2009). Clay mineral-supported gold nanoparticles. *Applied Clay Science*, 43 (3-4), 439-446. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.10.004>

88) Kornilovych, B., Kovalchuk, I., Tobilko, V. et al. (2020). Uranium Removal from Groundwater and Wastewater Using Clay-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron. *Metals*, 10 (11), 1421. doi: <https://doi.org/10.3390/met10111421>

89) Yang, R., Chang, Q., Li, N. et al. (2022). Synergistically enhanced activation of persulfate for efficient oxidation of organic contaminants using a microscale zero-valent aluminum/Fe-bearing clay composite. *Chemical Engineering Journal*, 433 (3), 133682. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133682>

- 90) Gao, W., Zhong, D., Xu, Y. et al. (2020). Nano zero-valent iron supported by macroporous styrene ion exchange resin for enhanced Cr (VI) removal from aqueous solution. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 43 (8), 1197-1207. doi: <https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1848583>
- 91) Petala, E., Dimos, K., Douvalis, A. et al. (2013). Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: characterization and reactivity for Cr (VI) removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 295-306. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.046>
- 92) Liu, X., Xu, Q., Li, Z. et al. (2022). Simultaneous removal of cationic heavy metals and arsenic from drinking water by an activated carbon supported nanoscale zero-valent iron and nanosilver composite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 650, 129581. doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129581>
- 93) Shi, L. N., Zhou, Y., Chen, Z. et al. (2013). Simultaneous adsorption and degradation of Zn^{2+} and Cu^{2+} from wastewaters using nanoscale zero-valent iron impregnated with clays. *Environmental Science and Pollution Research*, 20 (6), 3639-3648. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1272-7>
- 94) Shah, N.S., Khan, J.A., Sayed, M. et al. (2020). Nano zerovalent zinc catalyzed peroxymonosulfate based advanced oxidation technologies for treatment of chlorpyrifos in aqueous solution: A semi-pilot scale study. *Journal of Cleaner Production*, 246, 119032. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119032>
- 95) Zhou, P., Zhang, J., Zhang, Y. et al. (2018). Degradation of 2,4-dichlorophenol by activating persulfate and peroxomonosulfate using micron or nanoscale zero-valent copper. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 1209-1219. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.11.023>
- 96) Kumar, S., Kaur, P., Brar, R.S. et al. (2022). Nanoscale zerovalent copper (nZVC) catalyzed environmental remediation of organic and inorganic contaminants: A review. *Heliyon*, 8 (8), E10140. doi: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10140>
- 97) Zhang, Q., Guo, Y., Huang, M. et al. (2015). Degradation of selected polychlorinated biphenyls by montmorillonite clay-templated Fe^0/Ni^0 bimetallic system.

Chemical Engineering Journal, 276, 122-129. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.044>

98) Wang, T., Su, J., Jin, X. et al. (2013). Functional clay supported bimetallic nZVI/Pd nanoparticles used for removal of methyl orange from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 819-825. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.028>

99) Kadu, B.S., Sathe, Y.D., Ingle, A.B. et al. (2011). Efficiency and recycling capability of montmorillonite supported Fe–Ni bimetallic nanocomposites towards hexavalent chromium remediation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104 (3-4), 407-414. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.02.011>

100) Xiang, M., Huang, M., Li, H. et al. (2021). Nanoscale zero-valent iron/cobalt@mesoporous hydrated silica core–shell particles as a highly active heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of tetrabromobisphenol A. *Chemical Engineering Journal*, 417, 129208. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129208>

101) Mu, Y., Jia, F., Ai., Z. et al. (2017). Iron oxide shell mediated environmental remediation properties of nano zero-valent iron. *Environmental Science: Nano*, 4, 27-45. doi: <https://doi.org/10.1039/C6EN00398B>

102) Ковальчук, І.А., Тобілко, В.Ю., Бондарєва, А.І. та ін. (2020). Очищення вод від іонів важких металів із використанням нанорозмірних Fe⁰/каолінит композитів. *Доповіді Національної академії наук України*, 11, 96-103. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.11.096>

103) Kovalchuk, I., Kornilovych, B., Tobilko, V. et al. (2022). Adsorption removal of heavy metal ions from multi-component aqueous system by clay-supported nanoscale zero-valent iron. *Journal of Dispersion Science and Technology*. doi: <https://doi.org/10.1080/01932691.2022.2127754>

104) Bockris, J. O'M. (Ed.). (1982). *Environmental Chemistry*. New York: Springer, 796. doi: <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-6921-3>

105) Villaescusa, I., and Bollinger, J. C. (2008). Arsenic in drinking water: sources, occurrence and health effects (a review). *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 7, 307-323. doi: <https://doi.org/10.1007/s11157-008-9138-7>

106) Kapaj, S., Peterson, H., Liber, K. et al. (2007). Human Health Effects From Chronic Arsenic Poisoning—A Review. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 41 (10), 2399-2428. doi: <https://doi.org/10.1080/10934520600873571>

107) Adeloju, S.B., Kham, S., Patti, A.F. (2021). Arsenic Contamination of Groundwater and Its Implications for Drinking Water Quality and Human Health in Under-Developed Countries and Remote Communities—A Review. *Applied Sciences*, 11 (4), 1926. doi: <https://doi.org/10.3390/app11041926>

108) Бондарєва, А.І., Холодько, Ю.М., Тобілко, В.Ю. та ін. (2021). Видалення сполук арсену з природних і стічних вод із використанням нанорозмірного заліза. *Доповіді Національної академії наук України*, 6, 131-138. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.06.131>

109) Welch, A. H., and Stollenwerk, K. G. (Eds.). (2003). Arsenic in ground water: geochemistry and occurrence. New York: *Springer*, 425. doi: <https://doi.org/10.1007/b101867>

110) Осадчий, В.І., Набиванець, Б.Й., Линник, П.М. та ін. (Ред.). (2013). Процеси формування хімічного складу поверхневих вод. Київ: *Ніка-Центр*, 240.

111) Wang, S., and Mulligan, C.N. (2006). Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater. *Environmental Geochemistry and Health*, 28, 197-214. doi: <https://doi.org/10.1007/s10653-005-9032-y>

112) Akter, K.F., Owens, G., Davey, D.E. et al. (2005). Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Chapter: Arsenic Speciation and Toxicity in Biological Systems. New York: *Springer*, 97-149. doi: https://doi.org/10.1007/0-387-27565-7_3

113) Линник, П.Н. (2015). Мышьак в природных водах: формы нахождения, особенности миграции, токсичность (обзор). *Гидробиологический журнал*, 51 (4), 91-116. Режим доступа: <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/126284> (Дата звернення: 28.04.2021)

114) Bondarieva, A.I., Tobilko, V.Yu., Kholodko, Yu.M. et al. (2022). Efficient removal of arsenic (v) from water using iron-containing nanocomposites based on

kaolinite. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 1, 11-18. doi: <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2022-140-1-11-18>

115) Singh, H.P., Mahajan, P., Kaur, S. et al. (2013). Chromium toxicity and tolerance in plants. *Environmental Chemistry Letters*, 11, 229-254. doi: <https://doi.org/10.1007/s10311-013-0407-5>

116) Антоняк, Г.М., Мамчур, З.І., Першин, О.І. та ін. (2015). Біологічна доступність металів та їх акумуляція в тканинах рослин. *Вісник проблем біології і медицини*, 3 (2), 11-16. Режим доступу: <https://bioweb.lnu.edu.ua/wp-content/uploads/2017/11/Biodostupnist-2015.pdf> (Дата звернення: 20.01.2023)

117) DesMarias, T.L., and Costa, M. (2019). Mechanisms of chromium-induced toxicity. *Current Opinion in Toxicology*, 14, 1-7. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cotox.2019.05.003>

118) Kimbrough, D.E., Cohen, Y, Winer, A.M. et al. (2010). A Critical Assessment of Chromium in the Environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29 (1), 1-46. doi: <https://doi.org/10.1080/10643389991259164>

119) Hashim, K.S., Ewadh, H.M., Muhsin, A.A. et al. (2021). Phosphate removal from water using bottom ash: adsorption performance, coexisting anions and modelling studies. *Water Science & Technology*, 83 (1), 77-89. doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2020.561>

120) Lazaratou, C.V., Vayenas, D.V., Papoulis, D. (2020). The role of clays, clay minerals and clay-based materials for nitrate removal from water systems: A review. *Applied Clay Science*, 185, 105377. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105377>

121) Lee, S.I., Weon, S.Y., Lee, C.W. et al. (2003). Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern. *Chemosphere*, 51 (4), 265-271. doi: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00807-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00807-X)

122) Jiao, G.J., Ma, J., Li, Y. et al. (2021). Recent advances and challenges on removal and recycling of phosphate from wastewater using biomass-derived adsorbents. *Chemosphere*, 278, 130377. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130377>

123) Saleh, T.A., Mustaqeem, M., Khaled, M. (2022). Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review. *Environmental*

Nanotechnology, Monitoring & Management, 17, 100617. doi: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100617>

124) Kholodko, Y., Bondarieva, A., Tobilko, V. et al. (2022). Synthesis and characterization of kaolinite-based granular adsorbents for the removal of Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), and Cr(VI) from contaminated water. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4 (10 (118)), 6–13. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.262994>

125) Худоярова, О. С., Гордієнко, О. А., Сидорук, Т. І. та ін. (2020). Модифікація поверхні сумішевих сорбентів сульфід-іонами для очищення гальванічних промивних вод процесу міднення. *Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”*. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження, (2), 36-46. doi: <https://doi.org/10.20535/2617-9741.2.2020.208054>

126) Bondarieva, A. and Tobilko, V. (2023). Obtaining and study of physical-chemical properties of porous materials based on kaolin. *Technology Audit and Production Reserves*, 3 (3 (71)), 30-34. doi: <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2023.283177>

127) Ilic, N.I., Lazarevic, S.S., Rajakovic-Ognjanovic, V.N. et al. (2014). The sorption of inorganic arsenic on modified sepiolite: Effect of hydrated iron(III)-oxide. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 79 (7), 815-828. doi: <https://doi.org/10.2298/JSC130912017I>

128) Ma, Q., Teng, W., Sun., Y. et al. (2022). Multi-component removal of Pb(II), Cd(II), and As(V) over core-shell structured nanoscale zero-valent iron@mesoporous hydrated silica. *Science of The Total Environment*, 827, 154329. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154329>

129) Na, P., Jia, X., Yuan, B. et al. (2010). Arsenic adsorption on Ti-pillared montmorillonite. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85 (5), 708-714. doi: <https://doi.org/10.1002/jctb.2360>

130) Mohanty, D. (2017). Conventional as well as Emerging Arsenic Removal Technologies—a Critical Review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228, 381. doi: <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3549-4>

- 131) Babu, D.S., and Nidheesh, P.V. (2020). A review on electrochemical treatment of arsenic from aqueous medium. *Chemical Engineering Communications*, 208 (3), 389-410. doi: <https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1715956>
- 132) Хоменко, О.М., Єгорова, О.В., Мислюк, О.О. (2021). Аналіз сорбційної здатності природних сорбентів по відношенню до водних розчинів сполук важких металів. *Український гідрометеорологічний журнал*, 28, 111-119. doi: <https://doi.org/10.31481/uhmj.28.2021.10>
- 133) Zhao, Y., Abdullayev, E., Vasiliev, A. et al. (2013). Halloysite nanotubule clay for efficient water purification. *Journal of Colloid and Interface Science*, 406, 121-129. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.05.072>
- 134) Wang, O., Zhang, J., Wang, A. (2013). Alkali activation of halloysite for adsorption and release of ofloxacin. *Applied Surface Science*, 287, 54-61. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.057>
- 135) Saki, H., Alemayehu, E., Schomburg, J. et al. (2019). Halloysite Nanotubes as Adsorptive Material for Phosphate Removal from Aqueous Solution. *Water*, 11 (2), 203. doi: <https://doi.org/10.3390/w11020203>
- 136) Wang, P., Tang, Y., Liu, Y. et al. (2018). Halloysite nanotube@carbon with rich carboxyl groups as a multifunctional adsorbent for the efficient removal of cationic Pb(ii), anionic Cr(VI) and methylene blue (MB). *Environmental Science: Nano*, 5, 2257-2268. doi: <https://doi.org/10.1039/C8EN00561C>
- 137) Jinhua, W., Xiang, Z., Bing, Z. et al. (2010). Rapid adsorption of Cr (VI) on modified halloysite nanotubes. *Desalination*, 259 (1-3), 22-28. doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.046>
- 138) Ballav, N., Choi, H.J., Mishra, S.B. et al. (2014). Polypyrrole-coated halloysite nanotube clay nanocomposite: Synthesis, characterization and Cr(VI) adsorption behaviour. *Applied Clay Science*, 102, 60-70. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.10.008>
- 139) Xie, Y., Qian, D., Wu, D. et al. (2011). Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 168 (2), 959-963. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.031>

- 140) Cagomoc, C.M., Vasquez, M.R. (2017). Enhanced chromium adsorption capacity via plasma modification of natural zeolites. *Japanese Journal of Applied Physics*, 56, 01AF02. doi: <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.01AF02>
- 141) Fijalkowska, G., Wisniewska, M., Szewczuk-Karpisz, K. (2020). Adsorption and electrokinetic studies in kaolinite/anionic polyacrylamide/chromate ions system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 603, 125232. doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125232>
- 142) Bondarieva, A., Yaichenia, I., Zahorodniuk, N. et al. (2022). Water purification from cationic organic dyes using kaolin-based ceramic materials. *Technology Audit and Production Reserves*, 2 (3 (64)), 10–16. doi: <http://doi.org/10.15587/2706-5448.2022.254584>
- 143) Boukhemkhem, A., and Rida, K. (2017). Improvement adsorption capacity of methylene blue onto modified Tamazert kaolin. *Adsorption Science & Technology*, 35 (9-10), 753-773. doi: <https://doi.org/10.1177/0263617416684835>
- 144) Han, Y.S., Matsumoto, H., Yamanaka, S. (1997). Preparation of New Silica Sol-Based Pillared Clays with High Surface Area and High Thermal Stability. *Chemistry of Materials*, 9 (9), 2013-2018. doi: <https://doi.org/10.1021/cm970200i>
- 145) Han, Y.S., and Yamanaka, S. (1998). Preparation and Adsorption Properties of Mesoporous Pillared Clays with Silica Sol. *Journal of Porous Materials*, 5, 111-119. doi: <https://doi.org/10.1023/A:1009685118854>
- 146) Тобілко, В.Ю. та Корнілович, Б.Ю. (2015). Синтез та сорбційні властивості композиційних матеріалів на основі нанорозмірного Fe⁰. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4 (5 (76)), 22-27. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.46580>
- 147) Schwertmann, U., and Cornell, R.M. (2000). Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization. Weinheim: *WILEY-VCH Verlag GmbH*, 188. doi: <https://doi.org/10.1002/9783527613229>
- 148) Bondarieva, A., Tobilko, V., Kholodko, Yu. et al. (2019). Obtaining of iron-containing silicate composites for contaminated water purification from arsenic

compounds. *Technology Audit and Production Reserves*, 3 (3 (47), 14-19. doi: <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2019.173710>

149) Alvares, M., Sileo, E.E., Rueda, E.H. (2008). Structure and reactivity of synthetic Co-substituted goethites. *American Mineralogist*, 93 (4), 584-590. doi: <https://doi.org/10.2138/am.2008.2608>

150) Asgari, M., Abouelmagd, A., Sundararaj, U. (2017). Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay and its effect on rheological and mechanical properties of HDPE/clay nanocomposites. *Applied Clay Science*, 146, 439-448. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.06.035>

151) International Organization for Standardization. (2018). Ceramic tiles – Part 3: Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density (ISO 10545-3:2018). Available at: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:10545:-3:ed-2:v1:en>

152) Kato, T., Ohashi, K., Fuji, M., et al. (2008). Water absorption and retention of porous ceramics fabricated by waste resources. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116 (1350), 212-215. doi: <https://doi.org/10.2109/jcersj2.116.212>

153) Іщенко, О.В., Михайльчук, В.М., Біла, Н.І. та ін. (2012). Статистичні методи у хімії. Донецьк: Видавництво ДонНУ, 504.

154) Гелета, О.Л., Кічняєв, А.М., Ляшок, В.І. (2011). Мінеральні ресурси України: глини. Частина 2. Характеристика глин, огляд їх запасів і галузей використання. *Коштовне та декоративне каміння*, 4, 16-26. Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Ktdk_2011_4_6 (Дата звернення 15.06.2022)

155) Овчаренко, Ф.Д. (ред.). (1982). Каолины Украины : справочник. Киев: Наукова думка, 367.

156) Fabbri, B., Gualtieri, S., Leonardi, C. (2013). Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin. *Applied Clay Science*, 73, 2–10. doi: <http://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.019>

157) Luo, J., Jiang, T., Li, G., et al. (2017). Porous Materials from Thermally Activated Kaolinite: Preparation, Characterization and Application. *Materials*, 10 (6), 647. doi: <http://doi.org/10.3390/ma10060647>

158) Moore, D. M., and Reynolds, R. C. Jr. (1997). X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford: *Oxford University Press*, 400.

159) Корнилович, Б.Ю (1994). Структура и поверхностные свойства механохимически активизированных силикатов и карбонатов. Киев: *Наукова думка*, 128.

160) Landoulsi, O., Megriche, A., Calvet, R. et al. (2013). Effects of Heating and Acid Activation on the Structure and Surface Properties of a Kaolinite-illite-smectite Clayey Mixture. *The Open Mineral Processing Journal*, 6, 13-20. doi: <http://dx.doi.org/10.2174/1874841401306010013>

161) Lima, P.E.A., Angelica, R.S., Neves, R.F. (2017). Dissolution kinetics of Amazonian metakaolin in hydrochloric acid. *Clay Minerals*, 52 (1), 75-82. doi: <https://doi.org/10.1180/claymin.2017.052.1.05>

162) Li, X., Liu, Q., Cheng, H. et al. (2015). Mechanism of kaolinite sheets curling via the intercalation and delamination process. *Journal of Colloid and Interface Science*, 444, 74-80. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.039>

163) Zhang, Q., Yan, Z., Ouyang, J. et al. (2018). Chemically modified kaolinite nanolayers for the removal of organic pollutants. *Applied Clay Science*, 157, 283-290. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.03.009>

164) Hua, M., Zhang, S., Pan, B. et al. (2012). Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 211 (212), 317-331. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.016>

165) Zhang, W.X. (2003). Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 5, 323-332. doi: <https://doi.org/10.1023/A:1025520116015>

166) Fu, F., Dionysiou, D.D., Liu, H. (2014). The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 267, 194-205. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.062>

167) Jiang, D., Zeng, G., Huang, D. et.al (2018). Remediation of contaminated soils by enhanced nanoscale zero valent iron. *Environmental Research*, 163, 217-227. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.01.030>

168) Холодьюкоб Ю.М., Бондарева, А.І., Тобілко, В.Ю. та ін. (2021). Очищення вод від іонів Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Cr(VI) із використанням стабілізованого нанорозмірного нульвалентного заліза. Наукові вісті КПП, 1, 83-90. doi: <https://doi.org/10.20535/kpispn.2021.1.217279>

169) Ren, J., Lin, Z., Yong, Y. et al. (2023). Kaolinite loaded amorphous zero-valent iron enhanced removal of cadmium (II) from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 675, 132001. doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132001>

170) Wu, C., Tu, J., Liu, W. et al. (2017). The double influence mechanism of pH on arsenic removal by nano zero valent iron: electrostatic interactions and the corrosion of Fe⁰. *Environmental Science: Nano*, 4, 1544-1552. doi: <https://doi.org/10.1039/C7EN00240H>

171) Browmick, S., Chakraborty, S., Mondal, P. et al. (2014). Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 243, 14-23. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.049>

172) Kumar, A.S.K., Kalidhasan, S., Rajesh,V. et al. (2012). Application of Cellulose-Clay Composite Biosorbent toward the Effective Adsorption and Removal of Chromium from Industrial Wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (1), 58-69. doi: <https://doi.org/10.1021/ie201349h>

173) Kausar, A., Shahzad, R., Iqbal, J. et al. (2020). Development of new organic-inorganic, hybrid bionanocomposite from cellulose and clay for enhanced removal of Drimarine Yellow HF-3GL dye. *International Journal of Biological Macromolecules*, 149, 1059-1071. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.012>

174) Mishra, A.K. (Ed). (2014). Application of Nanotechnology in Water Research. Chapter 10 - Mesoporous Materials as Potential Absorbents for Water Purification. Beverly: *Scrivener Publishing LLC*, 269-284. doi: <https://doi.org/10.1002/9781118939314>

175) Vieira, C.M.F., Sanchez, R., Monteiro, S.N. (2008). Characteristics of clays and properties of building ceramics in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Construction*

and *Building Materials*, 22 (5), 781-787. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.01.006>

176) Goel, G., and Kalamdhad, A.S. (2017). An investigation on use of paper mill sludge in brick manufacturing. *Construction and Building Materials*, 148, 334-343. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.087>

177) Arsenovic, M., Pezo, L., Mancic, L. et al. (2014). Thermal and mineralogical characterization of loess heavy clays for potential use in brick industry. *Thermochimica Acta*, 580, 38-45. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.01.026>

178) Stubna, I., Podoba, R., Bacik, P. et al. (2013). Romanesque and Gothic bricks from church in Pác – estimation of the firing temperature. *Epitoanyag-Journal of Silicate Based and Composite Materials*, 65 (2), 48-51. doi: <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2013.11>

179) Arsenovic, M., Radojevic, Z., Jaksic, Z. et al. (2015). Mathematical approach to application of industrial wastes in clay brick production—Part II: Optimization. *Ceramics International*, 41 (3), 4899-4905. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.050>

180) Hedley, C.B., Yuan, G., Theng, B.K.G. (2007). Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants. *Applied Clay Science*, 35 (3-4), 180-188. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.09.005>

181) Kovalchuk, I. (2023). Performance of Thermal-, Acid-, and Mechanochemical-Activated Montmorillonite for Environmental Protection from Radionuclides U(VI) and Sr(II). *Sustainable and Green Technologies for Industrial Chemical Engineering*, 4 (3), 2141-2151. doi: <https://doi.org/10.3390/eng4030122>

182) Zhou, C.H., Zhou, Q., Wu, Q.Q. et al. (2019). Modification, hybridization and applications of saponite: An overview. *Applied Clay Science*, 136-154. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.002>

183) Рудь, В., Самчук, Д., Савюк, Л.М. та ін. (2015). Аналіз дослідження властивостей сапонітової глини. *Technology Audit and Production Reserves*, 1 (4 (21), 54-57. doi: <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2015.38185>

184) Ганзюк, А.Я., Ясинович, Ю.О (2010). Дослідження адсорбційних властивостей сапоніту, модифікованого катіонами багатовалентних металів. *Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки*, 1, 266-271. Режим доступу: <http://elar.khmnpu.edu.ua/jspui/handle/123456789/546> (Дата звернення: 04.05.2022)

185) Павленко, В.М., Субота, І.С., Корнілович, Б.Ю (2008). Мінеральна сировина для виробництва кераміки та скла. Основні вимоги та методи визначення якості. Навчальний посібник. Київ: Видавничий дім «Аванпост Прим», 100.

186) Sampaio, C.G., Frota, L.S., Magalhaes, H.S. et al. (2015). Chitosan/mangiferin particles for Cr(VI) reduction and removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 78, 273-279. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.03.038>

187) Jain, A., Kumari, S., Agarwal, S. et al. (2021). Water purification via novel nano-adsorbents and their regeneration strategies. *Process Safety and Environmental Protection*, 152, 441-454. doi: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.06.031>

188) Gkika, D.A., Mitropoulos, A.C., Kyzas, G.Z. (2022). Why reuse spent adsorbents? The latest challenges and limitations. *Science of The Total Environment*, 822, 153612. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153612>

189) Hossain, N., Bhuiyan, M.A., Pramanik, B.K. et al. (2020). Waste materials for wastewater treatment and waste adsorbents for biofuel and cement supplement applications: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 255, 120261. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120261>

190) Raj, S.R., Sinha, U., Singh, H. et al. (2022). Novel GO/Fe–Mn hybrid for the adsorptive removal of Pb(II) ions from aqueous solution and the spent adsorbent disposability in cement mix: compressive properties and leachability study for circular economy benefits. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 63898-63916. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20303-0>

191) Simon, D., Palet, C., Costs, A. et al. (2022). Agro-Industrial Waste as Potential Heavy Metal Adsorbents and Subsequent Safe Disposal of Spent Adsorbents. *Water*, 14 (20), 3298. doi: <https://doi.org/10.3390/w14203298>

192) He, D., Zhang, L., Zhao, Y. et al. (2018). Recycling Spent Cr Adsorbents as Catalyst for Eliminating Methylmercaptan. *Environmental Science & Technology*, 52 (6), 3669-3675. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06357>

193) Rail, J.B., and Ferreira, M.L. (2022). Potential applications of spent adsorbents and catalysts: Re-valorization of waste. *Science of The Total Environment*, 823, 153370. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153370>

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Статті у наукових фахових виданнях України категорії «Б»:

- 1) **Bondarieva, A.**, Tobilko, V. (2023). Obtaining and study of physical-chemical properties of porous materials based on kaolin. *Technology Audit and Production Reserves*, 3 (3 (71)), 30–34. doi: <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2023.283177>
- 2) **Bondarieva, A.**, Yaichenia, I., Zahorodniuk, N., Tobilko, V., Pavlenko, V. (2022). Water purification from cationic organic dyes using kaolin-based ceramic materials. *Technology Audit and Production Reserves*, 2 (3 (64)), 10–16. doi: <http://doi.org/10.15587/2706-5448.2022.254584>
- 3) **Bondarieva, A.**, Tobilko, V., Kholodko, Yu., Kornilovych, B. (2019). Obtaining of iron-containing silicate composites for contaminated water purification from arsenic compounds. *Technology Audit and Production Reserves*, 3 (3 (47)), 14–19. doi: <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2019.173710>

Статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у міжнародних базах даних:

- 4) Kovalchuk, I., Kornilovych, B., Tobilko, V., **Bondarieva, A.**, Kholodko, Yu. (2022). Adsorption removal of heavy metal ions from multi-component aqueous system by clay-supported nanoscale zero-valent iron. *Journal of Dispersion Science and Technology*. doi: <https://doi.org/10.1080/01932691.2022.2127754>
- 5) Kholodko, Y., **Bondarieva, A.**, Tobilko, V., Pavlenko, V., Melnychuk, O., Glukhovskiy, V. (2022). Synthesis and characterization of kaolinite-based granular adsorbents for the removal of Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), and Cr(VI) from contaminated water. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4 (10 (118)), 6–13. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.262994>
- 6) **Bondarieva, A. I.**, Tobilko, V. Yu., Kholodko, Yu. M., Kornilovych, B. Yu., Zahorodniuk, N.A. (2022). Efficient removal of arsenic(v) from water using iron-

containing nanocomposites based on kaolinite. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 1, 11-18. doi: <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2022-140-1-11-18>

Тези доповідей:

7) **Bondarieva, A.**, Tobilko, V. (2023). The impact of chemical activation on the structure and surface characteristics of kaolin. Book of Abstracts IEEE 13th International Conference “Nanomaterials: Applications & Properties” (IEEE NAP-2023). Bratislava, Slovakia, Sept. 10-15, 2023. (Abstract ID #0799). *Форма участі – очна, постерна презентація.*

8) **Bondarieva, A.I.**, Tobilko, V. Yu., Gumenna, M.A. (2023). Functionalization of montmorillonite clay composite by grafting with organic compounds. Abstract Book of participants of the International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2023). Bukovel, Ukraine, August 16-19, 2023, 199. *Форма участі – дистанційна, постерна презентація.*

9) Германюк, М., **Бондарєва, А.** (2023). Гранульовані керамічні матеріали для захисту навколишнього середовища. Композиційні матеріали: монографія за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції (квітень 2023 р.), 177-180. *Форма участі – дистанційна.*

10) **Bondarieva, A.**, Tobilko, V. (2022). Porous nanocomposite based on natural clay minerals. Book of Abstracts IEEE 12th International Conference “Nanomaterials: Applications & Properties” (IEEE NAP-2022). Krakow, Poland, Sept.11-16, 2022. (Abstract ID #NEE-0109). *Форма участі – очна, постерна презентація.*

11) **Bondarieva, A.**, Yu, J., Tobilko, V. (2022). Saponite based composite materials for removal of inorganic toxicants. Abstract Book of participants of the International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2022). Lviv, Ukraine, August 25-27, 2022, 276. *Форма участі – дистанційна, постерна презентація.*

12) **Бондарєва, А.І.**, Яйченя, І.М., Тобілко, В.Ю. (2021). Синтез ферумвмісних силікатних композитів. XV Міжнародна науково-практична

конференція магістрантів та аспірантів «Теоретичні та практичні дослідження молодих науковців». Харків, Україна, 01-03 грудня, 2021, 376. *Форма участі – дистанційна.*

13) **Бондарєва, А.І.,** Холодько, Ю.М., Тобілко, В.Ю. (2021). Очищення вод від арсенат-іонів ферумвмісним силікатним композитом. VII Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти». Київ, Україна, 25-26 листопада, 2021, 95-96. *Форма участі – дистанційна.*

14) **Bondarieva, A.,** Tobilko, V., Kornilovych, B. (2021). The effect of cationic surfactant on the structural properties of montmorillonite-based functional materials. 4th EastWest Chemistry Conference. October 7-9, 2021, 108-109. *Форма участі – дистанційна, постерна презентація.*

15) **Бондарєва, А.І.,** Загороднюк, Н.А., Тобілко, В.Ю. (2021). Очищення вод від синтетичних барвників силікатними матеріалами на основі метакаоолініту. XIV Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми екології та енергозбереження». Миколаїв, Україна, 17-19 вересня, 2021, 99-100. *Форма участі – дистанційна.*

16) **Бондарєва, А.І.,** Холодько, Ю.М., Тобілко, В.Ю. (2021). Очищення вод від арсену (V) матеріалами на основі нанодисперсного заліза. XXII Міжнародна науково-практична конференція «Екологія. Людина. Суспільство». Київ, Україна, 20-21 травня, 2021, 95-98. doi: <https://doi.org/10.20535/EHS.2021.233065> *Форма участі – дистанційна.*

17) **Бондарєва, А.І.,** Тобілко, В.Ю., Корнілович, Б.Ю. (2021). Синтез функціональних керамічних матеріалів. IV Міжнародна (XIV Українська) наукова конференція студентів, аспірантів, молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2021)». Вінниця, Україна, 23-25 березня, 2021, 129. *Форма участі – дистанційна.*

18) **Бондарєва, А.І.,** Тобілко, В.Ю. (2020). Композиційні наноструктуровані матеріали на основі монтморилоніту. XXI Міжнародна

конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». Київ, Україна, 20-22 травня, 2020, 66. *Форма участі – дистанційна.*

19) **Бондарєва, А.І.,** Загороднюк, Н.А., Тобілко, В.Ю. (2020). Мезопоруватий композиційний сорбент на основі бентоніту. VIII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. Київ, Україна, 22-23 травня, 2020, 63. *Форма участі – дистанційна.*

Статті в інших наукових виданнях, що носять апробаційний характер

20) **Бондарєва, А.І.,** Холодько, Ю.М., Тобілко, В.Ю., Корнілович, Б.Ю. (2021). Видалення сполук арсену з природних та стічних вод із використанням нанорозмірного заліза. *Допов. Нац. акад. наук Укр.*, 6, 131-138. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.06.131>

21) Ковальчук, І.А., Тобілко, В.Ю., **Бондарєва, А.І.,** Холодько, Ю.М., Корнілович, Б.Ю. (2020). Очищення вод від іонів важких металів із використанням нанорозмірних Fe⁰/каолінит композитів. *Допов. Нац. акад. наук Укр.*, 11, 96-103. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.11.096>