

**Одержання керамічних поруватих матеріалів для
вилучення іонів важких металів із вод
шифр «КРЕМНЕЗЕМ»**

ЗМІСТ

ВСТУП	3
1 СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДІВ В ТЕХНОЛОГІЇ СИЛІКАТІВ	4
1.1 Загальні відомості про золь-гель методи та їх роль в сучасній технології силікатних нанокompозитів	4
1.2 Особливості структури шаруватих силікатів	6
1.3 Золь-гель синтез поруватих матеріалів на основі глинистих мінералів	9
2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	14
2.1 Об'єкти дослідження	14
2.1.1 Підготовка бентонітової глини	14
2.1.2 Приготування кремнеземвмісних зразків	15
2.1.3 Вихідні водні системи.....	16
2.2 Методи дослідження	16
2.2.1 Рентгенофазовий аналіз отриманих зразків	16
2.2.2 Методи визначення питомої поверхні та параметрів поруватої структури матеріалів	16
2.2.3 Методика проведення сорбційних експериментів.....	17
3 ОЧИЩЕННЯ ВОД ВІД ІОНІВ КОБАЛЬТУ КРЕМНЕЗЕМВМІСНИМИ ПОРУВАТИМИ МАТЕРІАЛАМИ.....	18
3.1 Одержання керамічних поруватих матеріалів для вилучення іонів кобальту із водних	18
3.2 Одержання композиційних матеріалів на основі монтморилоніту та тетраетоксисилану для очищення вод від забруднення іонами кобальту.....	24
ВИСНОВКИ.....	30
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	31

ВСТУП

Одержання сорбентів із підвищеною селективністю та сорбційною ємністю для захисту водного середовища від забруднення іонами важких металів привертає значну увагу дослідників в галузі неорганічного матеріалознавства.

Синтетичні пористі алюмосилікати з заданими характеристиками є перспективними матеріалами для вирішення цілого кола актуальних завдань, пов'язаних з розробкою нових лікарських препаратів, систем їх доставки, нових каталізаторів і сорбентів. Природні шаруваті силікати мають ряд унікальних властивостей і широко використовуються, як високоефективні системи для виділення і очищення парафінових вуглеводнів, розділення сумішей різних газів і рідин, осушувачів холодоагентів, для вилучення радіоактивних ізотопів з рідких відходів атомної промисловості, для вирішення низки завдань фармації і косметології.

У зв'язку з цим актуальність роботи обумовлена тим, що висока хімічна активність шаруватих силікатів дозволяє методами хімічного модифікування направлено управляти адсорбційними властивостями сорбентів на їх основі, а пластичність і в'язуча здатність глин дає можливість створювати комплексні гранульовані наноструктуровані сорбенти.

1 СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДІВ В ТЕХНОЛОГІЇ СИЛІКАТІВ

1.1 Загальні відомості про золь-гель методи та їх роль в сучасній технології силікатних нанокompозитів

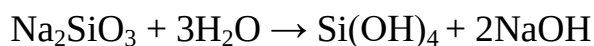
З використанням методів золь-гель технології одержують технічно цінні неорганічні та орґано-неорганічні матеріали, зокрема, кераміку зі спеціальними теплофізичними, оптичними, магнітними і електричними властивостями, склокераміку, стекла, каталізатори, носії каталізаторів, синтетичні цеоліти, адсорбенти, мембрани, та інші композити [1].

Золь-гель метод дозволяє досягти високого ступеня чистоти продуктів, які характеризуються монофазною кристалічною структурою та строго стехіометричним складом. Механічні властивості одержаних гелів дозволяють застосовувати їх для отримання волокон, плівок і композитів, шляхом нанесення золю на підложку або просочення пористого матеріалу [2].

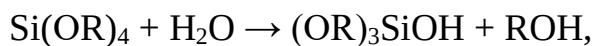
Гелі кремнезему можна отримувати з водних розчинів кремнієвих кислот або на основі золів з попередньо вирощеними частинками, що мають досить щільну структуру твердої фази. Золь-гель технологія дозволяє отримувати як монолітні матеріали (наприклад, скло), так і високодисперсні порошки з пористою структурою [3]

Розчини мономеру можуть бути отримані гідролізом галогенідів, складних ефірів кремнієвих кислот або неорганічних солей – силікатів лужних металів.

Гідроліз силікату натрію в водному розчині відбувається за реакцією:



Найчастіше використовують рідкі алкілпохідні кремнієвих кислот, такі як $\text{Si}(\text{OR})_4$, де R – групи $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ або $-\text{C}_3\text{H}_7$. В загальному вигляді реакція гідролізу алкілпохідних кремнієвих кислот відбувається за наступною схемою:



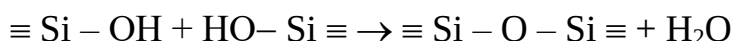
де R – це алкільна група $-\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$.

Найбільш часто для отримання кремнезему золь-гель методом застосовуються тетраетоксисилан $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$ (ТЕОС) і тетраметоксисилан $\text{Si(OCH}_3)_4$ (ТМОС).

Залежно від умов гідролізу (температура, тип каталізатора, наявність органічного розчинника) утворення гелю може відбуватися з різною швидкістю. В якості каталізаторів для гідролізу використовують неорганічні кислоти та основи і деякі солі, а саме, соляну, сірчану, фтороводневу, оцтову кислоти, гідроксиди калію та натрію, аміак і фторид калію [4].

Найбільший вплив на пористу структуру кремнеземвмісних матеріалів має значення величини рН. Так, при рН близько 2 золі, що утворюються, є найбільш стійкими до гелеутворення. Змінюючи величини рН розчину можна одержувати не лише мезопористі, а і макропористі структури. Збільшення температури спричинює більшу розчинність компонентів, знижує в'язкість та прискорює реакцію гідролізу.

Початкова стадія полімеризації кремнеземистих гелів характеризується формуванням первинних часток кремнезему за рахунок реакції конденсації силанольних груп з утворенням силоксанового зв'язку:



Відповідно до Айлера, золь-гель полімеризація включає в себе три стадії: 1) Полімеризація мономерів для отримання частинок; 2) Зростання частинок; 3) З'єднання частинок в ланцюжки, потім сітки, які подовжуються в рідкому середовищі, і, нарешті, утворюють гель [4].

Процес конденсації супроводжується різким збільшенням в'язкості, що істотно «заморожує» полімерну структуру в точці гелеутворення. Стабілізація структури може стати більш помітною при подальшому старінні гелю і при

видаленні рідини з нього (сушіння). Залежно від способу сушіння можуть бути отримані різні продукти синтезу (ксерогелі, амбігелі, криогель, аерогелі).

На сьогоднішній день синтезовано цілий ряд мезопоруватих структурованих силікатів (МСС) як на основі кремнезему, так і таких, що містять гетероатоми. Їх найчастіше використовують як власне каталітичні матеріали, так і для отримання нанесених каталізаторів – металів, оксидів, комплексних та інших сполук. Всі ММС об'єднуються рядом загальних властивостей. Перш за все, це висока питома поверхня (до 1500 м²/г), просторово упорядкована система пор однакового розміру в інтервалі від 2 до 10 нм, а також термічна стабільність до 800⁰С, що дозволяє використовувати такі матеріали для проведення реакцій при достатньо високих температурах [5].

Використання золь-гель методу дозволяє отримувати принципово нові матеріали, такі, як органо-неорганічні гібридні матеріали, нові види стекл, кераміки і т.д. Пористі кремнеземи, отримані золь-гель методом, використовуються в якості сорбентів для різних газів і рідин, рекуперації цінних органічних сполук (ацетону, спиртів, ефірів, бензолу) [6, 7]. Мезо- і макропористі кремнеземи з вузьким розподілом частинок за розмірами застосовуються в розділенні і аналізі сумішей в хроматографії [8] та в ролі носіїв для каталізаторів промислово важливих реакцій органічного синтезу [9].

Таким чином, золь-гель метод є досить ефективним та перспективним для одержання функціональних силікатних матеріалів. Він дозволяє керувати процесом синтезу на будь-якій стадії, отримуючи при цьому нанокompозити з регульованою структурою та унікальними властивостями.

1.2 Особливості структури шаруватих силікатів

За особливостями структури глинисті мінерали можна поділити на 3 основних групи: шаруваті силікати зі структурною коміркою, яка здатна розширюватись (монтморилоніт, вермикуліт), шаруваті силікати з жорсткою

структурною коміркою (каолінит, гідрослюда) та шарувато-стрічкові силікати (палигорськіт, сепіоліт). Глинисті мінерали мають схожі елементи структури, але відрізняються один від одного способом їх сполучення в пакети, природою і енергією зв'язку між пакетами, характером заповнення тетраедричної та октаедричної сіток та іншими структурними особливостями [10].

Монтморилоніт – породоутворюючий мінерал бентонітових глин. Він зустрічається в природі у вигляді пластинчатих тонкодисперсних часточок рівнозначних розмірів, часто з неправильними краями, які схильні до злипання, а також добре набухають у воді. Розміри частинок переважно менше 1 мкм. Його структура складається з тришарових пакетів, в яких одна сітка Al-Fe-Mg-октаедрів з'єднується з двома шарами кремній-кисневих тетраедрів. Такий тип структур має назву структури 2:1 (між двома шарами тетраедрів розміщено шар октаедрів). Товщина тришарового пакету монтморилоніту становить 0,94 нм. В структурі монтморилоніту спостерігається переважаючий ізоморфізм $Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ в октаедричному шарі. В результаті з'являється негативний заряд, який компенсується гідратованими обмінними катіонами, розміщеними в міжпакетному просторі. Ємність катіонного обміну для монтморилоніту становить 1,2-0,7 мг-екв/г. Зовнішня поверхня монтморилоніту (30-70 м²/г) становить лише незначну частину загальної геометричної поверхні (750 м²/г) [10, 11].

Найбільшу іонообмінну здатність мають натрієві бентоніти. Особливістю кальцієвих бентонітів є їх слабка ступінь розбухання, що дозволяє їх використовувати в якості фільтруючого матеріалу при очищенні водних розчинів.

При адсорбції парів полярних речовин структурна комірка монтморилоніту збільшується вздовж осі c на 0,3-1,4 нм. Таким чином, міжпакетний простір цих мінералів можна розглядати як мікропори, розміри яких змінюються в процесі адсорбції води або інших речовин. Об'єм таких мікропор при максимальному насиченні сорбенту водою значно перевищує об'єм вторинних перехідних пор, що утворені проміжками між частинками.

Питома поверхня первинних пор складає 420–470 м²/г. Радіус вторинних пор становить 50 – 100 Å, їх питома поверхня не перевищує 60 м²/г [12].

Дисперговані в воді частинки монтморилоніту, а також інших шаруватих та шарувато-стрічкових мінералів мають на собі одночасно негативний та позитивний заряди. В монтморилоніті негативний заряд зосереджений на базальних гранях частинок. Бокові грані і ребра монтморилонітових частинок в результаті дисоціації груп =Al-OH і –Mg-OH при pH<8,5 заряджені переважно позитивно [10].

Висока поглинальна здатність глин, яка обумовлена особливостями їх кристалічної структури, широко використовуються в різних галузях промисловості. З усіх глинистих мінералів найбільшою ємністю поглинання мають вермикуліт і монтморилоніт (80-150 мг-екв/100г). Висока сорбційна ємність монтморилоніту обумовлена тим, що в його кристалах обмін іонами відбувається не тільки на зовнішній поверхні, але і всередині кристалічної решітки - в порожнинах між кремнійкисневими тетраедричними шарами. Механізм сорбції забруднень із води на глинистих мінералах досить складний і обумовлений різними хімічними взаємодіями: водневими зв'язками, іонно-дипольним і іон-іонним взаємодіями, координаційними зв'язками, кислотнолужними реакціями і Ван-Дер-Ваальсовими силами [11].

Сорбційні процеси, в основному, відбуваються за трьома механізмами: а) за типом заміщення катіонами обмінного катіонного комплексу (іонний обмін); б) за допомогою водневих зв'язків у зовнішніх гідроксильних групах (утворення хелатних комплексів з поверхневими гідроксогрупами мінералу); в) за допомогою валентних «обірваних» зв'язків на краях кристалів монтморилоніту. Зазвичай зазначені процеси протікають одночасно, з переважанням одного з них.

Головними причинами катіонного обміну глинистих мінералів є:

1. Ізоморфні заміщення в октаедричному (Fe^{3+} , $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$) та тетраедричному шарах ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$), що призводять до надлишкового

негативного заряду кристалічної решітки, який може компенсуватися позаструктурними обмінними катіонами.

2. Розрив хімічних зв'язків в тетраедричних і октаедричних структурах кристалів, що приводить до появи на бічних гранях гідроксильних груп, водень яких може вступати в обмінні реакції [13, 14].

Таким чином, притаманні шаруватим силікатам специфічні властивості обумовлені будовою кристалічної ґратки. Шарувата структура природних алюмосилікатів надає їм ряд унікальних властивостей - здатність до іонного обміну з високою обмінною ємністю, наявність кристалічної структури з однорідними порами молекулярних розмірів, висока дисперсність. Це обумовлює їх високу адсорбційну здатність. Висока хімічна активність шаруватих силікатів дозволяє методами хімічного модифікування направлено управляти адсорбційними властивостями композитів на їх основі.

1.3 Золь-гель синтез поруватих матеріалів на основі глинистих мінералів

Для отримання пористих матеріалів, які можна застосовувати в якості сорбційних матеріалів, каталізаторів або носіїв каталізаторів часто використовують золь-гель синтез. З його допомогою можна досить просто, отримувати композиційні матеріали.

Золь-гель метод дозволяє одержувати високодисперсні нанопорошки, які мають високу чистоту та відрізняються однорідним гранулометричним складом, при відносно низьких температурах. [15].

Вихідними матеріалами для проведення золь-гель процесу служать водорозчинні солі силікатів, кремнійорганічні сполуки та алкоксиди металів. Золь-гель процес може протікати в системах двох типів: водній, що містить силікати лужних металів, і спиртової, що містить алкоксиди металів [16].

У першій системі перехід золю в гель здійснюють в два етапи. Спочатку проводять гідролітичну реакцію у водному розчині з утворенням водних колоїдних дисперсій (золів), а потім - перехід в гель з допомогою реакцій поліконденсації і дегідратації [17, 18].

Другий метод, в якому в якості вихідних реагентів використовуються алкоголяти металів, також включає два етапи [19]: гідроліз алкоксидів і подальшу поліконденсацію. При цьому істотними факторами є рН середовища, температура, тривалість гелеутворення і старіння, концентрація та молярне співвідношення води і алкоголяту [20].

Іншим класом матеріалів, які отримують за допомогою золь – гель методу, є мікро- та макроструктуровані гібридні наноматеріали, які містять в своїй основі органічні полімери і аморфні неорганічні наночастинки, тим самим поєднуючи властивості органічних і неорганічних вихідних компонентів [43].

Популярним напрямком розвитку цієї технології є проведення процесу в ультрамікрогетерогенних системах – міцелярних розчинах поверхнево-активних речовин (ПАР), рідкокристалічних структурах, макро- і мікроемульсіях. Перевагою такого підходу є простота апаратурного оформлення процесу без використання високих температур.

Вихідними системами золь – гель синтезу гібридних наноматеріалів часто є емульсії – рідкі дисперсні системи, що складаються з рідин, молекули яких значно відрізняються за своєю хімічною природою і тому практично не змішуються. Зазвичай розрізняють прямі і зворотні емульсії.

В багатьох випадках звичайні емульсії є не стійкими і з часом утворюють дві макрофази, що розділені поверхнею поділу. Для їх стабілізації використовують різноманітні ПАР, що самовільно концентруються на межі поділу двох рідких фаз і знижують поверхневий натяг.

При синтезі наночастинок кремнезему в мікроемульсіях важливими є умови проведення процесу. Важливими факторами, що контролюють макро- і мікроструктурні характеристики наночастинок є вид та концентрація ПАР,

співвідношення мольних концентрацій води і ПАР, рН водного середовища, порядок введення компонентів та наявність перемішування в системі [21].

Важливою перевагою мікроемульсійного методу є можливість контрольованого синтезу наноструктур типу «ядро – оболонка». Спочатку синтезують наночастинки типу «ядро-оболонка», в яких ядром (темплатом) можуть бути солі металів, низькомолекулярні ПАР, олігомери, полімери та сополімери, а оболонкою - діоксид кремнію. Після закінчення синтезу ядро видаляють шляхом високотемпературної або хімічної обробки з утворенням пористих або порожніх наночасток. Утворення на поверхні цих частинок оболонки іншої хімічної природи досягається введенням в реакційну суміш додаткового реагенту [22, 23].

Для отримання пористого діоксиду кремнію також використовується золь-емульсія-гель процес (Sol-Emulsion-Gel process, SEG) з додаванням поверхнево-активної речовини. У цьому методі за основу береться емульсійна полімеризація типу «вода в маслі», де вода замінюється водним золем (наприклад, золь SiO_2), а масло являє собою органічну рідину, що не змішується з водою (наприклад, н-гексан). Водна золь-фаза диспергується і утворює емульсію. Таким методом отримують порожнисті частинки діоксиду кремнію розміром 50 мкм з розміром пор 8-9 нм [24].

Класичним підходом до синтезу наночастинок діоксиду кремнію є метод Штобера. Це найбільш практичний спосіб отримання наночастинок регульованого розміру, форми і морфології. Відповідно до цього методу, шляхом регулювання умов реакції гідролізу можуть бути отримані частинки різної форми і морфології з розміром від 40 нм до 2 мкм. Методом Штобера були отримані частки SiO_2 розміром 100-400 нм [25].

Одним з методів отримання матеріалів з заданим розміром і форми є темплантний синтез. Темплатами називають молекули або великі за розміром атоми, що є шаблоном, за яким відбувається формування кінцевої пористої структури. Такі реагенти вводять в систему на початкових стадіях синтезу. В кінці процесу, після закінчення структуроутворення, темплати видаляють із

системи за допомогою термообробки або вимивання. Пори, що залишаються після видалення темплатів зберігають їх розміри і зовнішню форму. Такі матеріали звичайно одержують при додаванні прекурсору, що містить силіцій, до міцелярного розчину ПАР.

Темплат є центром, навколо якого організовуються основні структурні одиниці матриці, і формується каркас. В якості темплату можуть бути використані міцели, утворені органічними молекулами ПАР в розчинах.

Найбільш популярним із жорстких темплатів є полімерні темплати на основі полістиролу (ПС) і його похідних, формальдегіду і поліметилметакрилату (ПММА). У порівнянні з іншими жорсткими темплатами, темплати на основі полімерів є найзручнішими і поширенішими завдяки відносної легкості видалення ядра [26].

Одним з найбільш яскравих прикладів мезопористих неорганічних матеріалів з високовпорядкованою супрамолекулярною структурою є матеріали серії MCM (їх назва – похідна від Mobil Composition of Matter), що характеризуються впорядкованою структурою та вузькою кривою розподілу пор за розмірами. Такі характеристики вдалося отримати за рахунок жорсткого контролю співвідношення вихідних реагентів.

В залежності від умов синтезу характер мінерального каркасу в мезопористих матеріалах може кардинально змінюватись. Так, супрамолекулярна структура одного з найпоширеніших матеріалів цього типу MCM-41 подібна бджолиним щільникам з тонкими (до 1 нм) стінками, матеріал MCM-48 має більш складну тривимірну структуру, а MCM-50 – регулярну шарувату [17].

Одержання композиційних матеріалів на основі глинистих мінералів з використанням підходів золь-гель синтезу є перспективним напрямком сучасного неорганічного матеріалознавства. Так, шаруватий силікат монтморилоніт за рахунок особовостей своєї структури набухає у водних розчинах, що робить можливим проникнення полярних молекул води і деяких інших неорганічних та органічних молекул міжструктурний простір мінералу.

В зв'язку з цим базальна міжплощинна відстань в структурі монтморилоніту може збільшуватись. В залежності від ступеня насиченості водою вона може становити від 0,95-1,0 нм для зневоднених термічно оброблених зразків до 1,4-1,5 нм для максимально гідратованих зразків.

Найпоширенішими темплатами при отриманні поруватих матеріалів на основі глинистих мінералів є поверхнево-активні речовини (ПАР). В залежності від умов проведення процесу модифікування і, перш за все, від концентрації ПАР у вихідній суміші, ступінь покриття поверхні мінералу органічними молекулами може бути різним. На відміну від речовин з жорстким структурним каркасом взаємодія ПАР з шаруватими силікатами, що мають лабільну структуру, наприклад, монтморилоніт, може супроводжуватись проникненням різної кількості реагенту між структурні пакети мінералу і, відповідно, характеризуватися різним ступенем заповнення міжшарового простору.

На останній стадії процесу проводиться термічна обробка зразків, при якій видаляються органічні речовини та вода і залишається силікатний каркас, побудований з плоских алюмокремнекисневих пакетів, що міцно зв'язані між собою стовпчиками SiO_2 [19].

Використання недорогих сорбентів стало альтернативою дорогим методам, таким як мембранна фільтрація або іонообмін. Останнім часом вивчаються численні підходи щодо розробки більш дешевих та ефективних адсорбентів, що містять полісахариди.

Останнім часом хітин і хітозан успішно використовуються в якості темплатів при проведенні золь-гель синтезу, що моделює процес біомінералізації в живій природі. При цьому утворюються гібридні матеріали з унікальною структурою і комплексом корисних властивостей [27].

Таким чином, золь-гель метод є одним із нових і перспективних методів отримання силікатних матеріалів із заданими текстурними параметрами. Він дозволяє одержувати силікатні матеріали з розвиненою будовою і вузьким розподілом пор.

2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкти дослідження

2.1.1 Підготовка бентонітової глини

У якості об'єкта дослідження було використано монтморилоніт Черкаського родовища, із загальною структурною формулою $(\text{Ca}, \text{Na})_{0,2}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \times n\text{H}_2\text{O}$, який був попередньо очищений від домішок із використанням загальноприйнятої методики та переведений у Na-форму [29].

Для отримання чистої фракції монтморилоніту попередньо подрібнену бентонітову глину засипали в ємність з дистильованою водою у певному співвідношенні та ретельно перемішували з допомогою механічної мішалки. Після відстоювання суспензії впродовж певного часу, найбільш високодисперсну фракцію переносили в іншу ємність із допомогою сифону та залишали у спокої для розділення. Потім рідку фазу над осадом, зливали, а очищену від домішок глинисту суспензію центрифугували для відділення від води. Одержану пасту висушували при 80 °C у сушильній шафі. Отримані зразки розтирали, просіювали через сито до отримання фракції $\leq 0,25$ мм та зберігали без доступу повітря.

Монтморилоніт в Na – формі одержували шляхом триразової обробки розчином NaCl підготовленого зразку. Глинисту суспензію витримували при кожній обробці декілька діб, періодично перемішуючи. Потім проводили багаторазове відмивання зразків дистильованою водою від хлорид-іонів. Контроль відмивання проводили за якісною реакцією з AgNO_3 . Після відстоювання утворений осад центрифугували та висушували при 80 °C у сушильній шафі. Отримані зразки розтирали, просіювали через сито до отримання фракції $\leq 0,25$ мм та зберігали без доступу повітря.

2.1.2 Приготування кремнеземвмісних зразків

Для приготування зразків на основі монтморилоніту та рідкого скла до попередньо обробленої на ультразвуковому диспергаторі 2% суспензії Na-форми монтморилоніту додавали відповідний об'єм розчину силікату натрію. Концентрація SiO_2 у вихідному розчині силікату становила 27%. Було одержано два зразка, які містили 10 та 20 мас. % (по SiO_2) до монтморилоніту. Суспензії перемішували на магнітній мішалці протягом 2 годин. Після чого додавали аліквоту 0,4 М розчину сірчаної кислоти (для гідролізу силікату натрію), ретельно перемішували та залишали для утворення гелю. Одержаний гель витримували 24 години при 60°C для повного завершення процесів структуроутворення.

Гранульовані зразки одержували з отриманого вологого гелю та підготовленого монтморилоніту методом пластичного формування з наступним висушуванням при 200°C і випалом при 600°C . Таким чином було отримано механічно міцні та водостійкі гранули довжиною 4-6 мм та діаметром 3-4 мм.

Для синтезу композиційних зразків з різним співвідношенням Na-MMT/TEOS/ $(\text{H}_2\text{O}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ використовували наступну методику. Для приготування силікатних матеріалів до попередньо обробленої протягом 10 хв на ультразвуковому диспергаторі водної суспензії монтморилоніту додавали відповідну кількість ТЕОСу та етилового спирту (див. табл. 2.1), отриману суміш обробляли на ультразвуковому диспергаторі ще 5 хв. Після чого рН суміші доводили до рівня 2 за допомогою розчину сірчаної кислоти з наступною ультразвуковою обробкою протягом 2 хв. Після гідролізу ТЕОСу суспензію перемішували на магнітній мішалці з підігрівом (60°C) впродовж 3 годин. Потім суміш витримували 48 годин при 50°C для завершення процесів гелеутворення. На завершальному етапі зразки висушували при 105°C до постійної маси, подрібнювали, просіювали для одержання фракції $\leq 0,25$ мм.

Таблиця 2.1. – Склад силікатних зразків

Номер зразка	Масовий вміст, %					
	Суспензія				Сухий зразок	
	Na-MMT	TEOC (за SiO ₂)	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	Na-MMT	SiO ₂
1	2	0,1	38,7	58,1	95	5
2	2	0,5	38,6	57,9	85	15

2.1.3 Вихідні водні системи

Очищення вод від забруднення важкими металами (Co(II)) з використанням бентоніту та композиційних матеріалів на їх основі вивчали на модельних розчинах, які готували на дистильованій воді з використанням солі CoCl₂·6H₂O та 1М розчину NaCl для створення іонної сили ($I = 0,01$).

2.2 Методи дослідження

2.2.1 Рентгенофазовий аналіз отриманих зразків

Рентгенофазовий аналіз зразків проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07, оснащеного двома щілинами Соллера, з використанням відфільтрованого CuK α – випромінювання, в діапазоні від 2-60° (2 θ). Розшифрування фазового складу та інтерпретацію отриманих результатів проводиться на основі літературних даних [30].

2.2.2 Методи визначення питомої поверхні та параметрів поруватості структури матеріалів

Для визначення параметрів поруватості структури бентоніту та кренеземвмісних композитів використовували метод низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту (Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size

Analyzer, США). Зразки перед проведенням дослідження вакуумували при кімнатній температурі продовж 30 хв. та витримували по 5 хв. після встановлення рівноваги у кожній точці ізотерми. Визначення питомої поверхні та загального об'єму пор провадили методом БЕТ, а розподіл пор за розміром – методом Barrett-Joyner-Halenda, BJH [31].

2.2.3 Методика проведення сорбційних експериментів

Сорбцію іонів Co^{2+} із водних розчинів на вихідних зразках бентоніту та композитах на його основі проводили при кімнатній температурі в статичних умовах. Для цього наважку матеріалу (0,1 г) вносили в конічну колбу об'ємом 100 см^3 та заливали її розчином кобальту визначеної концентрації. Іонну силу розчинів кобальту встановлювали 1М розчином NaCl ($I = 0,01$). Величину рН контролювали рН-метром, а корегували розбавленими розчинами NaOH чи HCl. Для встановлення стану сорбційної рівноваги зразки з розчинами перемішували протягом 1 години, відділяли тверду фазу від рідкої центрифугуванням та визначали рівноважну концентрацію металу методом атомно-адсорбційної спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (Thermo Scientific iCAP 7400 ICP-OES, США).

Значення величини сорбції іонів кадмію a (мг/г) розраховували за формулою:

$$a = (C_e - C_p) \cdot V / m$$

де C_e , C_p – вихідна та рівноважна концентрація металу, мг/дм³;

V – об'єм розчину, дм³;

m – маса наважки сорбенту, г.

З ОЧИЩЕННЯ ВОД ВІД ІОНІВ КОБАЛЬТУ КРЕМНЕЗЕМВМІСНИМИ ПОРУВАТИМИ МАТЕРІАЛАМИ

3.1 Одержання керамічних поруватих матеріалів для вилучення іонів кобальту із водних розчинів

При розробці методів видалення неорганічних токсикантів із вод враховують економічну доцільність запропонованих технологій. Тому перспективними для отримання сорбційних матеріалів на основі дешевої природної сировини, є шаруваті силікати, зокрема, монтморилоніт. Незважаючи на ряд суттєвих переваг бентонітових глин, як сорбентів (висока катіоннообмінна ємність, питома поверхня, доступність) при їх застосуванні у сорбційних технологіях є складнощі із відділенням твердої фази від очищеної води. Це обумовлено характерною властивістю монтморилоніту самочинно диспергуватися у воді з утворенням стійких суспензій.

Для вирішення цього питання застосовують гранулювання глинистих мінералів із використанням термічної обробки, водорозчинних полімерів тощо, але при цьому зменшується сорбційна ємність силікатів. Серед найбільш конструктивних підходів при вирішенні цієї задачі є використання в якості зв'язки розчинних силікатів лужних металів. Композиційні матеріали, що отримані за таким методом, можуть мати міцну каркасну мікропористу структуру завдяки тому, що алюмокремнекисневі пакети монтморилоніту зв'язані між собою молекулами кремнекислоти, які утворилися внаслідок гідролізу силікатів лужних металів [32].

Дифрактограми одержаних зразків (рис. 3.1, крива 1) вказують на фіксацію в них характерного для монтморилоніту базального рефлексу 1,26 нм навіть при зниженні його вмісту в досліджуваній системі (рис. 3.1, криві 2 та 3). Це свідчить про те, що зберігається впорядкованість в розташуванні структурних пакетів внаслідок утворення силоксанових зв'язків між ними та молекулами кремнекислоти при полімеризації. При збільшенні вмісту силікату

натрію в системі «монтморилоніт - SiO_2 » на дифрактограмах фіксується тільки рентгеноаморфний кремнезем.

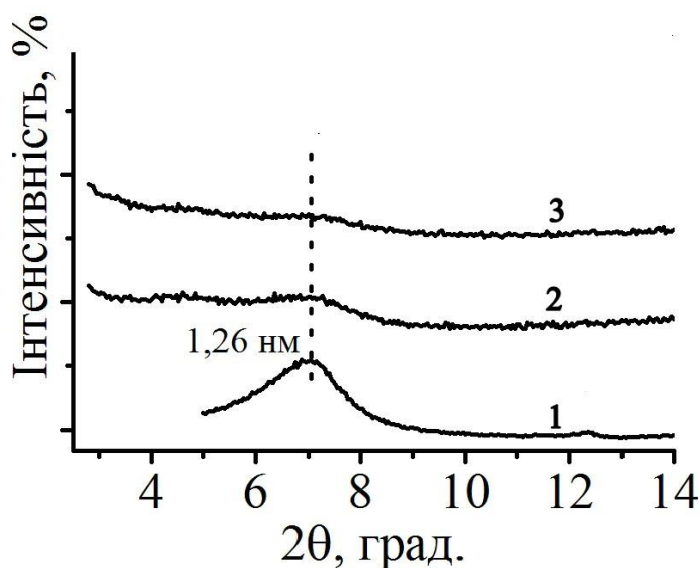


Рисунок 3.1 - Дифрактограми зразків вихідного та обробленого силікатом натрію монтморилоніту (1 – Na-MMT, 2 - 10% SiO_2 -90%MMT; 3 - 20% SiO_2 -80%MMT)

Для визначення оптимальних умов вилучення іонів кобальту з водного середовища було досліджено вплив дози сорбентів, рН водного середовища, часу встановлення сорбційної рівноваги в системі, вихідної концентрації іонів металів на процеси сорбції.

На рис. 3.2 представлена залежність величини адсорбції іонів Co^{2+} від наважки сорбентів (об'єм розчину - 50 см^3 , рН = 7,2, іонна сила $I = 0,01$ по NaCl). Вихідна концентрація іонів кобальту складала 2 мг/дм^3 .

Отримані експериментальні дані вказують на закономірне підвищення ступеню очищення води від іонів Co^{2+} із збільшенням кількості внесених сорбційних матеріалів у розчин. Оптимальною дозою сорбенту при даних умовах проведення експерименту є $0,1 \text{ г} / 50 \text{ см}^3$ розчину. Всі подальші дослідження особливостей вилучення сполук кобальту із вод проводили саме з такою наважкою.

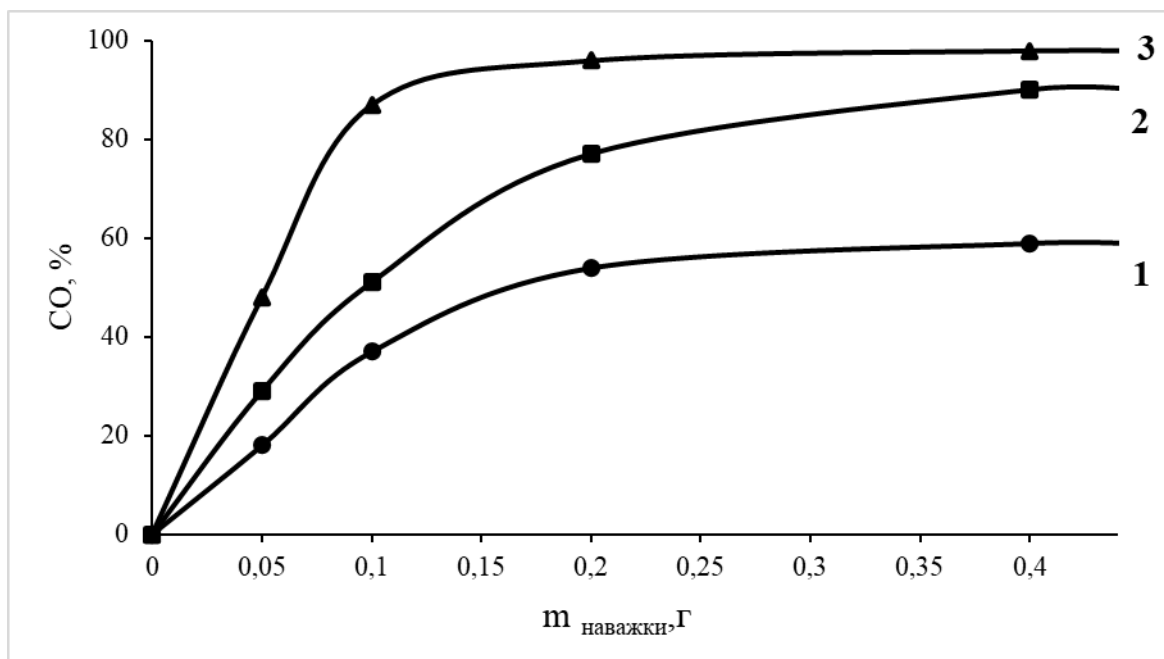


Рисунок 3.2 - Вплив наважки сорбентів на ступінь очищення іонів кобальту із розчину (1 – Na-MMT, 2 - 20% SiO₂-90%MMT; 3 - 10% SiO₂-80%MMT)

Відомо, що час встановлення сорбційної рівноваги впливає на ефективність вилучення іонів металів поруватими сорбентами. На рис. 3.3 представлені кінетичні залежності процесу вилучення іонів кобальту сорбційними матеріалами (початкова концентрація іонів Co²⁺ в розчині становила 2 мг/дм³).

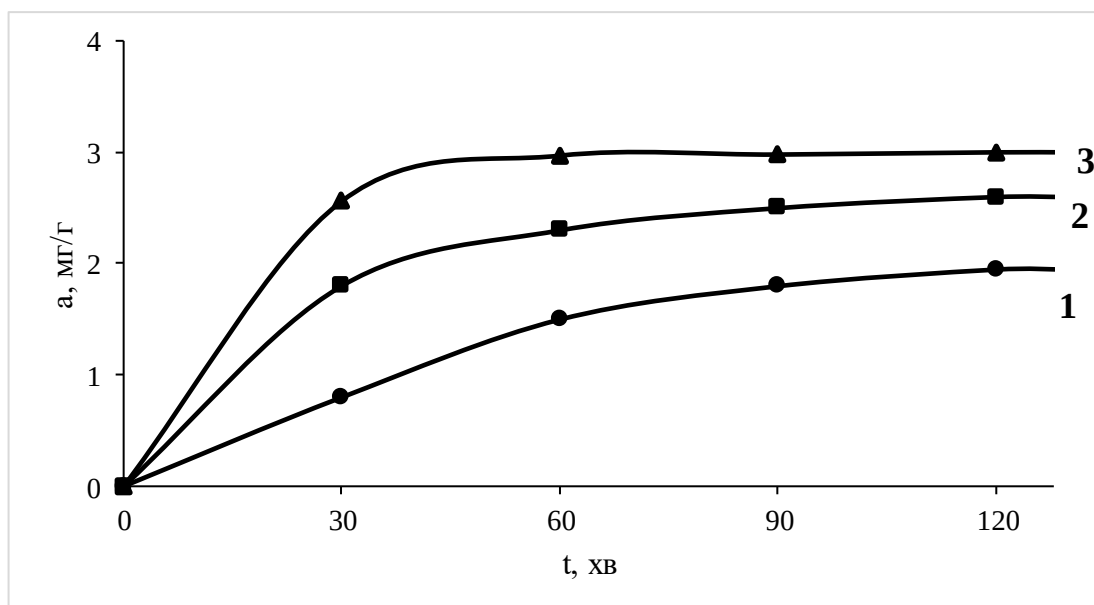


Рисунок 3.3 - Кінетика сорбції іонів кобальту силікатними матеріалами (1 – Na-MMT, 2 - 20% SiO₂-90%MMT; 3 - 10% SiO₂-80%MMT)

Отримані експериментальні дані вказують на те, що процес вилучення іонів кобальту сорбційними матеріалами протікає досить інтенсивно (рис.3.3). За перші 20 хвилин контакту видаляється більша частина кобальту із вод, а після 60 хвилин взаємодії величина сорбції практично не змінюється. При цьому композиційний сорбційний матеріал, який містить 10% кремнезему по відношенню до монтморилоніту проявляє кращі сорбційні властивості, ніж відповідний монтморилоніт. Трималість процесу сорбції у всіх наступних експериментах складала 1 годину.

Значний вплив на ефективність вилучення кобальту з вод поруватими сорбентами має рН водного середовища. Одержані результати (рис. 3.4) вказують на те, що ступінь очищення вод від іонів кобальту зростає при підвищенні рН. Така форма залежності обумовлена як дисоціацією функціональних груп на поверхні матеріалів, так і формами знаходження іонів Co(II) у воді.

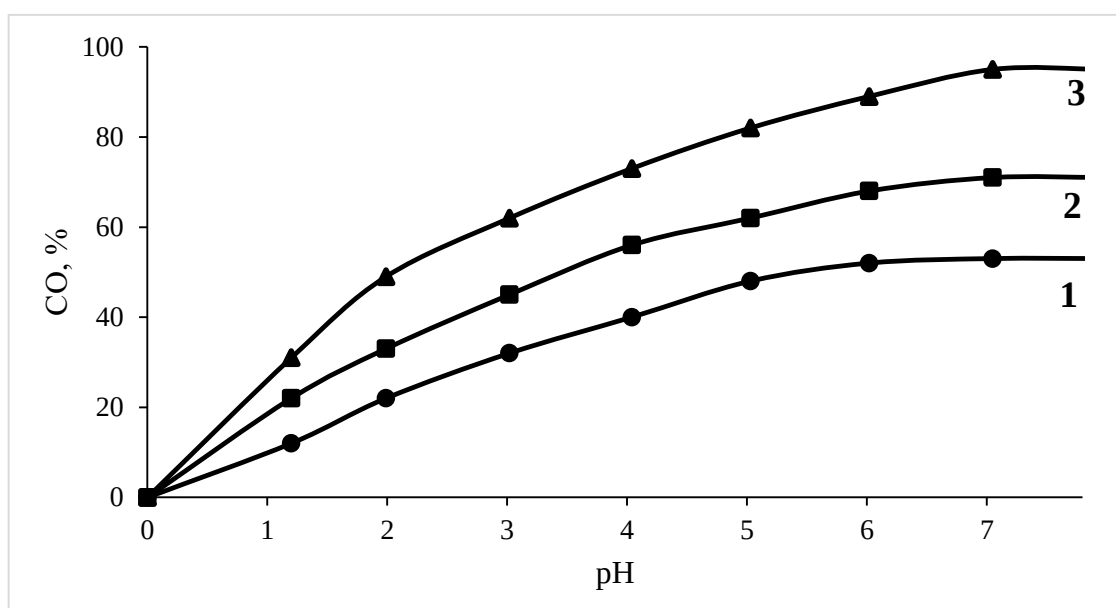


Рисунок 3.4 - Вплив рН на ступінь вилучення іонів кобальту сорбентами
(1 – Na-MMT, 2 - 20% SiO₂-90%MMT; 3 - 10% SiO₂-80%MMT)

На рис. 3.5 представлено розподіл форм Co^{2+} у водному середовищі в залежності від рН. В кислому та нейтральному середовищах кобальт в

основному у вигляді іонів Co^{2+} та позитивно заряджених гідроксокомплексів, які добре сорбуються кренеземвмісними матеріалами.

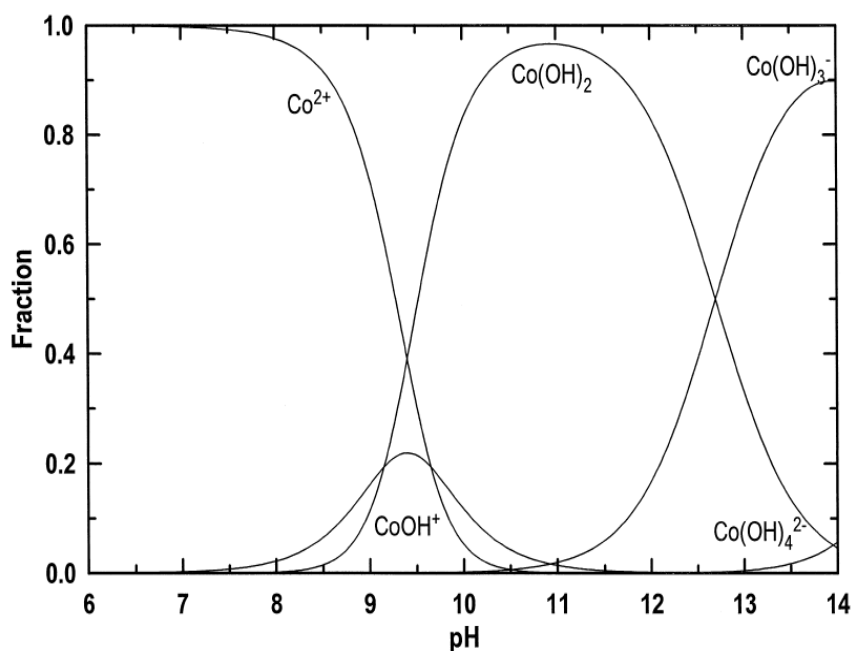


Рисунок 3.5 - Розподіл форм кобальту в залежності від pH розчину [32]

На рис.3.6 представлені ізотерми сорбції іонів кобальту сорбційними матеріалами при $\text{pH} = 7,2$. Сорбційну здатність гранул щодо катіонів кобальту досліджували в діапазоні вихідних концентрацій металу від 0,5 мг/г до 8 мг/г та при іонній силі $I = 0,01$ по NaCl.

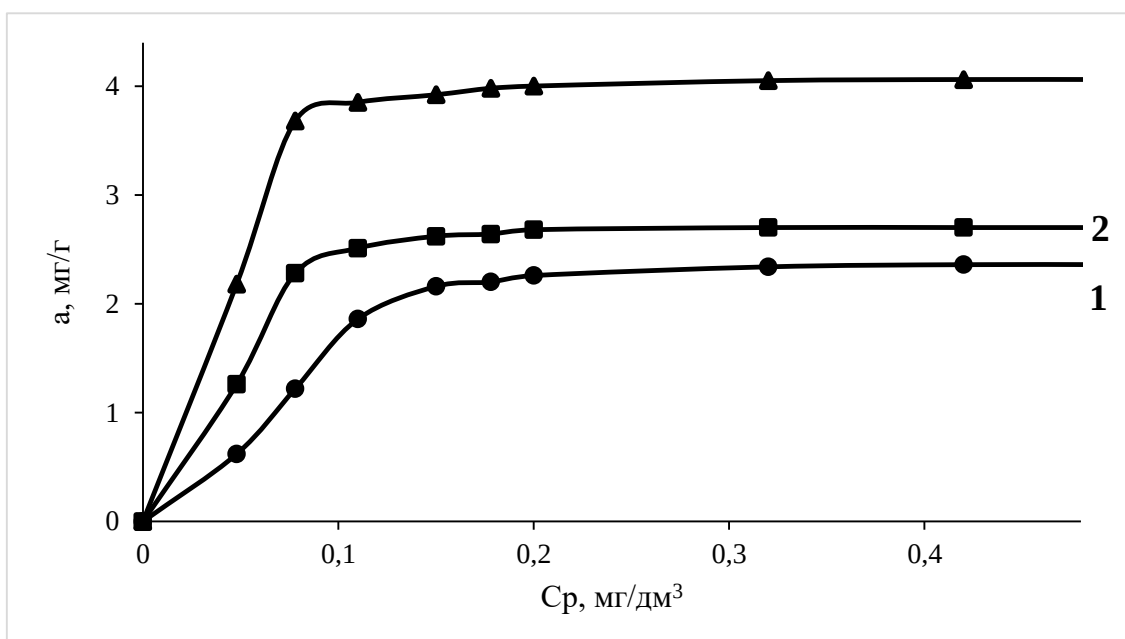


Рисунок 3.6 - Ізотерми сорбції іонів кобальту сорбуючими матеріалами при $\text{pH}=7,2$ (1 – Na-MMT, 2 - 20% SiO_2 -90% MMT; 3 - 10% SiO_2 -80% MMT)

Результати обрахунку ізотерм за рівняннями Ленгмюра та Фрейдліха наведені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Коефіцієнти рівнянь адсорбції кобальту(II) гранульованими зразками

Гранули	За Фрейндліхом			За Ленгмюром		
	K_F дм ³ /мг	n	R ²	K_L дм ³ /мг	a_∞ , мг/г	R ²
ММТ	12,7	3,8	0,660	0,017	2,1	0,934
20% SiO ₂ -90% ММТ	21,2	6,2	0,824	0,014	2,6	0,897
10% SiO ₂ -80% ММТ	34,3	7,9	0,914	0,024	4,2	0,961

Ізотерми сорбції іонів кобальту (рис. 3.6) зразками гранульованих термооброблених композиційних матеріалів вказують на достатньо високу ефективність одержаних матеріалів. Так, величина граничної адсорбції складає 4,2 мг/г для зразку, який містить 10% кремнезему, що майже у 2 рази більше, чим для термооброблених гранул із чистого монтморилоніту. Високі величини коефіцієнтів кореляції R² вказують на можливість застосування даних моделей для опису процесів сорбції іонів Со(II) на досліджуваних зразках. Разом з тим, модель Ленгмюра краще описує експериментальні дані, ніж модель Фрейндліха (R² = 0,660 - 0,914).

Таким чином, показано, що збільшення вмісту монтморилоніту в гранульованих сорбентах покращує їх сорбційну ємність щодо вилучення кобальту з вод.

3.2 Одержання композиційних матеріалів на основі монтморилоніту та тетраетоксисилану для очищення вод від забруднення іонами кобальту

Одним із методів модифікування поверхні глинистих мінералів перспективним є синтез поруватих сорбційних матеріалів на основі монтморилоніту та кремнезему із застосуванням у якості джерела кремнезему кремнійорганічної речовини - тетраетоксисилану.

Дифрактограми зразків композиційних матеріалів (рис. 3.7) вказують на поступове зниження інтенсивності базального рефлексу монтморилоніту (1,26 нм) при збільшенні вмісту SiO_2 . Для вихідного монтморилоніту (крива 1) базальний рефлекс найбільш чітко виражений. На кривих 2 та 3 спостерігається зниження інтенсивності базального рефлексу монтморилоніту, що пов'язано із зменшення масової частки монтморилоніту в композитах, оскільки зменшується частка однієї з кристалічних фаз та збільшується вміст аморфної фази кремнезему.

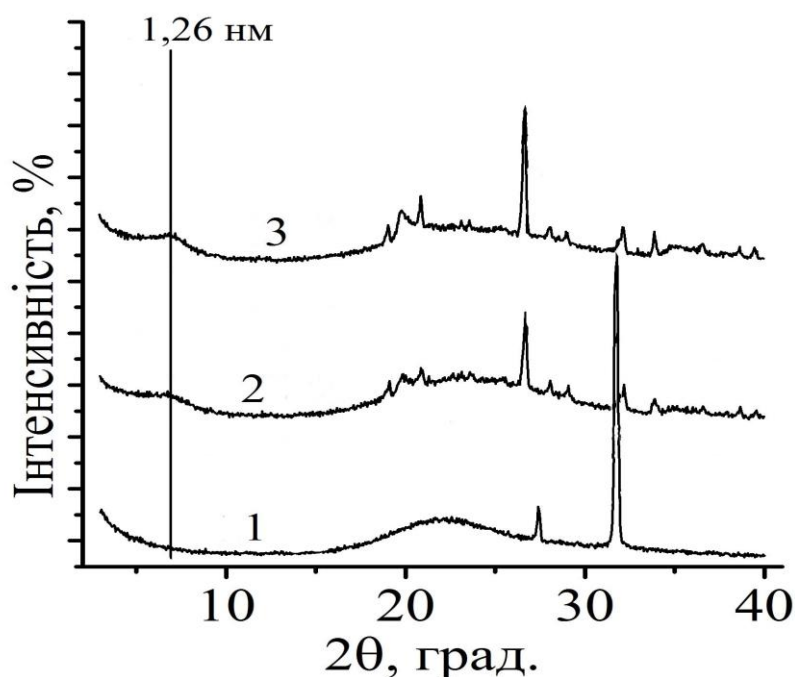


Рисунок 3.7 - Дифрактограми зразків композитів з різним вмістом кремнезему (1 – ММТ, 2 -15% SiO_2 – 85% ММТ, 3 - 10% SiO_2 – 90% ММТ)

Результати дослідження низькотемпературної адсорбції азоту на зразках одержаних композитів вказують на значну зміну структурно-сорбційних характеристик у порівнянні з вихідним монтморилонітом (рис. 3.8).

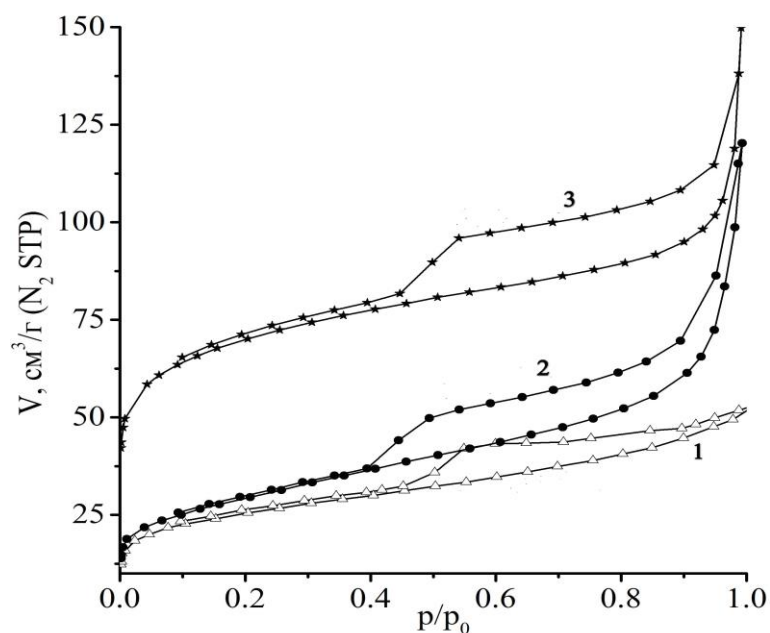


Рисунок 3.8 - Ізотерми низькотемпературної ад(де)сорбції азоту зразками нанокompозитів та вихідного монтморилоніту (1 – ММТ, 2 - 15% SiO₂ – 85% ММТ, 3 - 10% SiO₂ – 90% ММТ)

Форма ізотерм адсорбції азоту, як для вихідного мінералу, так і композиційних зразків, є типовою для мікропористих адсорбентів і за класифікацією БЕТ відноситься до ізотерм II типу [31]. Форма петель гістерезису досліджуваних зразків у області відносних тисків 0,4–1 p/p_0 відрізняється для кожного з них. Так, петлі гістерезису для кремнеземвмісних зразків більш виражені, ніж у випадку вихідного мінералу. Результати розрахунків структурно-сорбційних характеристик вихідного монтморилоніту та модифікованих зразків наведені в табл. 3.2.

Для зразків нанокompозитів характерним є збільшені величини питомої поверхні (98 та 230 м²/г). Крім того, величини сумарного об'єму пор (V_{Σ} , см³/г) для композиційних зразків значно перевищують даний показник для вихідного монтморилоніту (0,08 см³/г). Вміст мікропор для зразка, який містить 15% кремнезему складає лише 3 %, що пов'язано з формуванням структури типу, у

якій частинки монтморилоніту контактують між собою бічними поверхнями між якими розташовані глобули SiO_2 .

Таблиця 3.2 - Характеристики пористої структури зразків

Зразок	$S_{\text{пит.}},$ $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma},$ $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\mu},$ $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\mu\%},$ %	$r,$ нм	Розподіл пор за радіусами, нм				
						ВНН dV (r)		DFT dV (r)		
						r_1	r_2	r_1	r_2	r_3
Na-MMT	89	0,081	0,016	19,8	1,84	1,41	—	—	1,911	2,821
15% SiO_2 – 85% MMT	98	0,302	0,015	3,0	6,58	1,74	36,79	0,563	1,231	2,143
10 % SiO_2 – 90 % MMT	230	0,132	0,064	29,4	1,37	1,81	—	0,437	1,222	2,543

Примітки: $S_{\text{пит.}}$ – питома поверхня; V_{Σ} – сумарний об'єм пор; V_{μ} – об'єм мікропор; $V_{\mu\%} = (V_{\mu}/V_{\Sigma}) \cdot 100$ – відсотковий вміст мікропор; r – середній радіус пор.

Така розгалужена структура має більший відсоток мезо- та макропор. При збільшенні вмісту кремнезему у композиті спостерігається формування більш щільних структур, у яких пори між частинками монтморилоніту заповнені глобулами силікагелю.

Враховуючи різницю величин питомої поверхні, сумарного об'єму пор та середнього радіусу пор можна зробити висновок, що зразки композиційних матеріалів мають більший вміст мезопор на відміну від вихідного глинистого мінералу, що дозволить іонам різної природи легше дифундувати в структуру композиту.

Величина рН водного середовища відіграє значну роль при сорбції кобальту поруватими сорбентами. На рис. 3.9 представлені результати дослідження.

Згідно отриманих даних величина сорбції кобальту на всіх зразках зростає при збільшенні рН. Для зразків композитів спостерігається збільшення абсолютних значень адсорбції при зменшенні вмісту кремнезему, що пов'язано з частковим перекриттям поверхні глинистого мінералу глобулами силікагелю у зразках з високим вмістом SiO_2 як на базальній поверхні, так і на бічних гранях, на яких розташовані групи $=\text{Al}-\text{OH}$ та $\equiv\text{Si}-\text{OH}$. Адсорбція іонів кобальту відбувається за рахунок утворення монодентатних поверхневих комплексів з іонообмінними центрами або гідроксильними групами поверхні. У кислому середовищі гідроксильні групи ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) протонуються та стають позитивно зарядженими, що робить неможливим сорбції іонів кобальту. У лужному середовищі гідроксильні групи депротонуються та стають негативно зарядженими, що сприяє ефективному вилученню іонів кобальту.

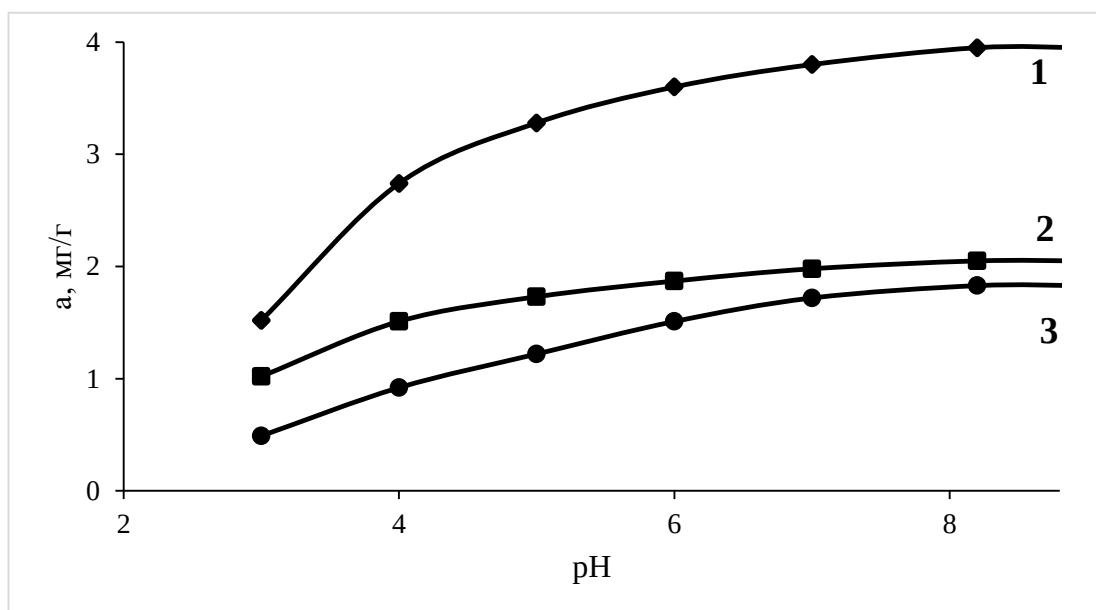


Рисунок 3.9 – Вплив рН на сорбцію кобальту сорбційними матеріалами
(1 – 10% SiO_2 –90% MMT, 2 - 15% SiO_2 –85% MMT, 3 - MMT)

На рис. 3.10 представлені ізотерми сорбції іонів кобальту сорбційними матеріалами.

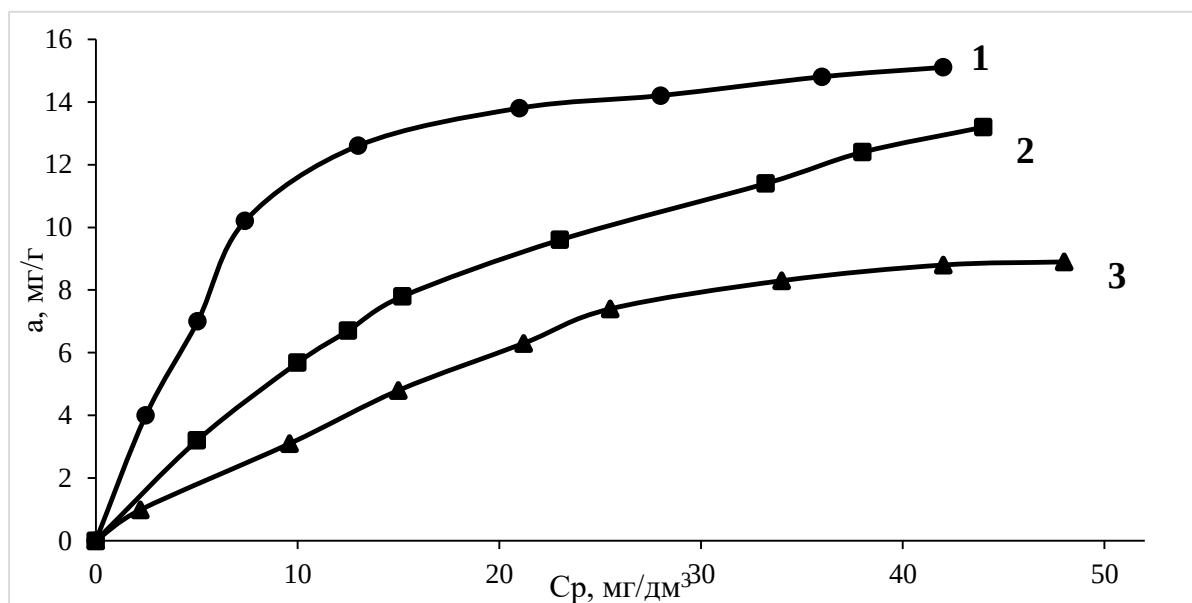


Рисунок 3.10 – Ізотерми сорбції кобальту сорбційними матеріалами при $pH = 7,2$
(1 – 10% SiO_2 –90% MMT, 2 - 15% SiO_2 –85% MMT, 3 - MMT)

Ізотерми адсорбції кобальту зразками нанокompозитів (рис. 3.10) вказують на те, що модифіковані зразки ефективно видаляють іони металів із розчину. Причому композиційний матеріал із вмістом кремнезему 10% по відношенню до монтморилоніту проявляє високу сорбційну здатність у порівнянні з вихідним мінералом.

Математична обробка ізотерм сорбції кобальту модифікованими зразками зразками з різним вмістом кремнезему (табл. 3.3) вказує на те, що рівняння Ленгмюра, краще описує експериментальні дані, що підтверджується більшими величинами коефіцієнтів кореляції R^2 у порівнянні з такими для емпіричної моделі Фрейндліха.

Таблиця 3.3 - Коефіцієнти рівнянь адсорбції кобальту зразками композитів при $pH 7,2$

Зразки	За Фрейндліхом			За Ленгмюром		
	K_F	n	R^2	K_L дм³/мг	a_∞ мг/г	R^2
Na-MMT	6,2	3,0	0,837	1,8	8,9	0,970
10% SiO_2 –90% MMT	7,4	3,9	0,954	1,3	15,1	0,988
15% SiO_2 –85% MMT	8,1	5,1	0,961	3,0	13,2	0,991

Одержані результати вказують на кращі сорбційні властивості композиційних матеріалів, що пов'язано з їх вищою величиною питомої поверхні та наявністю більшої кількості активних адсорбційних центрів. Розвинена система пор сприяє дифузії іонів різної природи в структуру синтезованих композиційних матеріалів.

Таким чином, встановлено, що запропонований метод синтезу дозволяє одержувати поруваті сорбційні матеріали на основі монтморилоніту та тетраетоксисилану. Дослідження поруватої структури показують, що при невисокому вмісті кремнезему одержані композиційні матеріали мають вищу питому поверхню та більший вміст мікро- та мезопор у порівнянні з вихідним монтморилонітом.

ВИСНОВКИ

Проведено аналітичний огляд літератури щодо особливостей одержання поруватих силікатних матеріалів золь-гель методом. Детально розглянуто процеси гідролізу та поліконденсації в розчинах силікатів лужних металів та кремнійорганічних сполук. Одержано пористі композиційні матеріали на основі монтморилоніту та аморфного кремнезему.

Із використанням рентгенофазового аналізу та методу низькотемпературної сорбції-десорбції азоту досліджено фазовий склад та структурно-сорбційні характеристики одержаних модифікованих матеріалів.

Результати низькотемпературної адсорбції азоту на зразках монтморилоніту та тетраетоксилану вказують, що застосування запропонованого золь-гель синтезу дозволяє одержувати високопоруваті матеріали. Встановлено, що найбільша величина питомої поверхні ($230 \text{ м}^2/\text{г}$) спостерігається для зразка із вмістом кремнезему 10% по відношенню до монтморилоніту. Синтезовані матеріали мають структуру з розвиненою системою мікро- та мезопор, що підтверджується розрахованими величинами об'єму мікро- та мезопор.

Визначено основні особливості видалення іонів кобальту кремнеземвмісними матеріалами. Встановлено, що модифікування поверхні монтморилоніту силікагелем приводить до підвищення сорбційної здатності. Показано, що ефективність видалення іонів кобальту одержаними матеріалами залежить від рН водного середовища.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. СПб.: ООО «Техномедиа» / Изд-во «Элмор», 2008. 255 с.
2. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. (Под ред. Ю.Д. Третьякова). М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 456 с.
3. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. СПб.: ООО «Техномедиа» / Изд-во «Элмор», 2007. 255 с.
4. Айлер Р. Химия кремнезема, т.1-2, М.: Мир, (1982), 416 с
5. Brinker, C.F. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / C.F. Brinker, G.W. Scherer. – San Diego: Academic Press., 1990. – 908 p.
6. Trinchì A., Li Y.X., Wlodarski W., Kaciulis S., Pandolfi L., Russo S.P., Duplessis J., Viticoli S. Investigation of sol–gel prepared Ga–Zn oxide thin films for oxygen gas sensing. // Sensors and Actuators A. 2003. V. 108. P. 263–270.
7. Неймарк, И.Е. Силикагель, его получение, свойства и применение / И.Е. Неймарк, Р.Ю. Шейнфайн – Киев: Наукова думка, 1973. – 200с.
8. Chew, T.-L. Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO₂) / T.-L. Chew, A.L. Ahmad, S. Bhatia // Advances in Colloid and Interface Science. – 2010. – V. 153. – P. 43-57
9. Martines, M.U. Hexagonal mesoporous silica nanoparticles with large pores and a hierarchical porosity tested for HPLC / M.U. Martines, E. Yeong, M. Persin, A. Larbot, W.F. Voorhout, C.K.U. Kübel, P. Kooyman, E. Prouzet // C.R. Chimie. – 2008. – V. 8. – P. 627-634.
10. Соколов В. Н. Формирование микроструктуры глинистых пород // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 7. С. 83–88.

11. Bergaya F., Theng B. K. G., Lagaly G. Developments in Clay Science. V. 1. Handbook of Clay Science. Amsterdam: Elsevier Science, 2006. 1224 pp.
12. Соколов В. Н. Глинистые породы и их свойства // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6, № 9. С. 59–65.
13. Annabi-Bergaya F., Cruz M. I., Gattineau L., Fripiat J. J. Adsorption of alcohols by smectites. I. Distinction between internal and external surfaces // Clay Minerals. 1979. Vol. 14. P. 249–258.
14. YUPAC Manual of Symbols and Terminology. Appendix 2. Pt. I // Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. P. 578.
15. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. СПб.: ООО «Техномедиа» / Изд-во «Элмор», 2007. 255 с.
16. Iler, R. K. The Chemistry of Silica / R. K. Iler. – New York: John Wiley & Sons, 1999. – 866 p.
17. Корнілович Б.Ю. Фізична хімія кремнезему і нанодисперсних силікатів/ Б.Ю. Корнілович, О.Р. Андрієвська, М.М. Племянніков, Л.М. Спасьонова.- К.: Освіта України, 2013. – 176 с.
18. Livage J. Chemical synthesis of fine powders / J. Livage, J. Henry, J.P. Jolivet // J. Mater. Science.- 1991.- 13.- N3.- P.233-254.
19. Шабанова, Н.А. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 328 с.
20. Fribering S. E. The microemulsion/gel method / S. E. Fribering // Particul. Sci. And Technol.- 1992.- 10.- N3-4.- P.28.
21. Brinker, C.J. Structure-Property Relationships in Thin Films and Membranes / C.J. Brinker, N.K. Raman, M.N. Logan, R. Sehgal, R.-A. Assink, D.-W. Hua, T.L. Ward // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 1995. – V. 4. – P. 117-133.

22. Lenza, R.F.S. Synthesis and properties of microporous sol-gel silica membranes / R.F.S. Lenza, W.L. Vasconcelos // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2010. – V. 273. – P. 164-169.
23. Wang, X. Synthesis, properties and applications of hollow micro-/nanostructures / X. Wang, J. Feng, Y. Bai, Q. Zhang, Y. Yin // *Chemical Reviews*. – 2016. – V. 116. – P. 10983–11060.
24. Wu, S.-H. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles / S.-H. Wu, C.-Y. Mou, H.-P. Lin // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – P. 3862–3875.
25. Huang, T. Sonication-aided formation of hollow hybrid nanoparticles as high-efficiency absorbents for dissolved toluene in water / T. Huang, L. Xu, C. Wang, Z. Yin, D. Qiu // *Chem. Asian J.* – 2016. – V. 11. – P. 280–284.
26. Liu, H. Preparation of porous hollow SiO₂ spheres by a modified Stöber process using MF microspheres as templates / H. Liu, H. Li, Z. Ding, A. Fu, H. Wang, P. Guo, J. Yu, C. Wang, X. S. Zhao // *J. Clust. Sci.* – 2012. – V. 23. – P. 273–285.
27. Хитозан / под ред. К.Г. Скрябина, С.Н. Михайлова, В.П. Варламова. – М.: Центр «Биоинженерия» РАН, 2013. – 591 с.
28. Тарасевич Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. – К.: Наук. думка, 1975. – 352 с.
29. Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов – М.: Изд. Моск. Ун-та, 1976. – 232 с.
30. Грег С. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
31. Комаров, В.С. Научные основы синтеза адсорбентов. Минск: Беларус. наука, 2013. – 181 с.
32. Imran Ali New Generation Adsorbents for Water Treatment // *Chem. Rev.* 2012, 112, 5073-5091.

АНОТАЦІЯ

наукової роботи «КРЕМНЕЗЕМ», представленої на Конкурс

Актуальність роботи. Одержання сорбційних матеріалів із підвищеною селективністю та сорбційною ємністю для захисту вод від забруднення іонами важких металів привертає значну увагу дослідників в галузі неорганічного матеріалознавства.

Сорбенти на основі природних алюмосилікатів є перспективними матеріалами для вирішення цілого кола важливих завдань. Шаруваті силікати мають ряд унікальних властивостей і широко використовуються, як високоефективні системи для розділення сумішей різних газів і рідин, вилучення радіоактивних ізотопів з рідких відходів атомної промисловості та для вирішення ряду завдань фармації, косметології та екології.

Актуальність роботи обумовлена необхідністю розробки високоефективних композиційних матеріалів на основі природних глинистих мінералів для очищення вод від сполук кобальту.

Мета роботи – одержання силікатних матеріалів на основі бентоніту та кремнійвмісних сполук для очищення вод від іонів важких металів.

Завдання дослідження - одержати силікатні матеріали на основі бентоніту з регульованою пористістю; дослідити фазовий склад та структурно-сорбційні характеристики отриманих силікатних композитів; вивчити фізико-хімічні особливості вилучення іонів Co^{2+} із водних розчинів з використанням поруватих силікатних матеріалів;

Методи дослідження – рентгенофазовий аналіз, низькотемпературна сорбція-десорбція азоту, метод атомно-адсорбційної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою, сорбційний.

Загальна характеристика. Робота обсягом 33 сторінки, містить 10 рисунків, 3 таблиці та 32 літературних джерела.

Особистий вклад автора. Автором проведено аналітичний огляд наукової літератури за темою дослідження, синтезовано поруваті матеріали на основі

природних шаруватих силікатів, визначено фізико-хімічні особливості вилучення сполук Co(II) композиційними матеріалами та оформлено роботу згідно необхідних вимог. Аналіз одержаних експериментальних даних та їх обговорення було проведено разом із керівником роботи.

Робота виконувалась в рамках д/б теми № 2007 п «Новітні нанодисперсні оксидні та композитні адсорбенти і каталізатори екологічного призначення», номер державної реєстрації: № 0120U102127.

Ключові слова: ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД, БЕНТОНІТ, СИЛІКАТИ НАТРІЮ, ТЕОС, СОРБЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ ВОД, ІОНИ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ.