

## ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 666.3.017+546.95

DOI: 10.20535/1810-0546.2017.3.95151

Д.В. Дорошенко, Л.М. Спасьонова\*, В.М. Павленко, Б.Ю. Корнілович  
КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна

### ОДЕРЖАННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ГІДРОСЛЮД ДЛЯ ІММОБІЛІЗАЦІЇ ТОКСИЧНИХ РЕЧОВИН

**Background.** Using natural clay sorbents on a wide scale, one of the issues that need further development is the issue of used sorbents utilization. From an economic point of view regeneration is inappropriate. Therefore, one of the most suitable methods of waste silica sorbents disposal is their high temperature processing.

**Objective.** Establishing of cobalt ions immobilization in the structure of sorbents based on illite and determination of the optimal heat treatment conditions for the formation of nanostructured materials with improved physicochemical properties and resistance to leaching.

**Methods.** Refining of illite structural transformation features during heat treatment by NMR spectroscopy and XRD, research of the conditions for obtaining crystallization structures in heat-treated illitic sorbents samples and establishing the relationship between their structure and physicochemical and mechanical properties.

**Results.** The features of illite structural transformations during heat treatment have been investigated, the mechanism of toxic ions ( $\text{Co}^{2+}$ ) fixation in nanostructured matrix has been determined. Physicochemical (density, open porosity, water absorption, ultimate tensile strength in compression) and physicochemical (resistance to aggressive leaching reagents) properties of illitic waste sorbents treated at different temperatures have been investigated.

**Conclusions.** With increasing the temperature of heat treatment aluminum atoms in the structure of illite are moving from octahedral to tetrahedral coordination, which is accompanied by the formation of three-dimensional nanostructured framework that provides a strong fixation of toxicant ions. It was found that the optimum temperature for heat treatment of illite is 900 °C, which produced nanostructured materials with optimal physicochemical and physicochemical properties.

**Keywords:** illite; sorption; cobalt; leaching; chemical resistance; structuring; nanostructured materials; heat treatment.

#### Вступ

Необхідність очищення стічних вод від важких металів і радіонуклідів до рівнів, що відповідають вимогам сучасних стандартів, потребує застосування на кінцевих стадіях технологічного процесу сорбційних методів із залученням високоселективних матеріалів. При цьому, в разі потреби обробки великих об'ємів забруднених вод, одним із вирішальних стає економічний фактор. Це вимагає пошуку оптимальних технологічних рішень, що передбачають насамперед використання сорбентів на основі дешевої природної мінеральної сировини [1]. Серед таких матеріалів одне з чільних місць посідають сорбенти на основі глинистих мінералів – монтморилоніту, палігорськиту, гідрослюди тощо [2–6].

Шаруваті силікати (глинисті мінерали) є типовим двовимірним наноб'єктом, у якому алюмокремнієкисневі структурні пакети мають товщину менше одного нанометра, в той час як їх інші розміри можуть сягати мікрометрів. Вони слугують основою для одержання багатьох типів наноматеріалів – сорбентів, каталізаторів, наповнених полімерів тощо [7]. При широкомас-

штабному використанні сорбентів на основі глинистої сировини однією з проблем, що потребують подальшої розробки, є питання утилізації відпрацьованих сорбентів. З економічної точки зору, беручи до уваги дешевизну та можливі великі об'єми відпрацьованих сорбентів, особливо при їх застосуванні в порошкоподібному вигляді, їх регенерація є недоцільною.

Одним із найбільш прийнятних методів утилізації відпрацьованих силікатних сорбентів є їх високотемпературна обробка. Остання дає змогу міцно зафіксувати небезпечні хімічні елементи в силікатній матриці і не допустити їх вилуговування навіть під дією достатньо агресивних хімічних реагентів [8]. Надалі такі термооброблені сорбенти підлягають ізоляції і подальшому зберіганню в спеціально відведених місцях.

Для порошкоподібних сорбентів на основі глини, які в насиченому водою стані мають характерні структурно-механічні властивості (пластичність), у випадку наявності в них токсикантів на допустимому рівні, можливим способом утилізації є їх обробка за керамічною технологією з одержанням виробів із достатньо високими фізико-механічними властивостями. Це уможли-

\* corresponding author: L\_Spasonova@kpi.ua

лює їх подальше використання в будівельній індустрії.

Кобальт є одним із найнебезпечніших важких металів і може міститися в стічних водах цілої низки хімічних підприємств. Окрім того, радіоактивний  $^{60}\text{Co}$  може міститися в стічних водах підприємств атомної промисловості. В сорбційних процесах сполуки стабільного кобальту поводять себе аналогічно до радіоактивного  $^{60}\text{Co}$ . Тому актуальним є дослідження як процесів видалення іонів кобальту з вод, так і іммобілізації в керамічних матрицях для подальшого знешкодження продуктів водоочищення.

Характер процесів, що мають місце під час термічної обробки відпрацьованих неорганічних сорбентів, визначається типом сорбованих на поверхні силікатних сорбентів сполук-забруднювачів. У випадку очищення стічних вод, що містять органічні речовини (барвники, поверхнево-активні речовини (ПАР)), за підвищених температур відбувається їх розклад з утворенням газоподібних продуктів. При очищенні стічних вод від неорганічних забруднювачів (важких металів, радіонуклідів) іони-токсиканти при термообробці можуть мігрувати в матрицю сорбенту з утворенням стабільних структур [8].

Термічні реакції шаруватих силікатів мають складний характер, протікають у декілька стадій, і деякі важливі особливості їх перебігу і досі є недостатньо з'ясованими. За даними термічного аналізу, температурний діапазон видалення структурних ОН-груп лежить у досить широкому інтервалі: від 500–550 °С для силікатів зі структурним пакетом типу 1:1 – каолініту, до 700–750 °С для мінералів зі структурним пакетом 2:1 – монтморилоніту і гідрослюди [9].

Беручи до уваги складність процесів, що мають місце при термообробці шаруватих силікатів, встановлення найбільш імовірного механізму іммобілізації катіонів важких металів у силікатній матриці можливе тільки при спільному використанні низки взаємодоповнювальних методів, у т.ч. радіоспектроскопічних. Основні структурні перетворення за температур до 800 °С мають місце в октаедричних сітках мінералів і супроводжуються зниженням координаційного числа атомів алюмінію в них. При цьому, за даними ядерного магнітного резонансу (ЯМР), для мінералів каолінітової групи зафіксовано виникнення викривлених поліедрів алюмінію з координаційним числом 5 [10].

У діоктаедричних монтморилонітах і гідрослюдах характер термічних реакцій значною мірою обумовлений особливостями будови їх окта-

едричної сітки. Так, розподіл октаедричних катіонів по цис- і транс-позиціях у сітках цих мінералів визначає температурний інтервал дегідроксилізації. Для цис-вакантних різновидів цей інтервал становить 600–700 °С, а для транс-вакантних – 500–550 °С [11]. Структурні зміни в октаедричних сітках при дегідроксилізації також супроводжуються можливим зменшенням координаційних чисел катіонів алюмінію і магнію з 6 до 5 [12].

Термічна обробка при 500–700 °С приводить до підвищення хімічної активності глинистих мінералів [13], і, в результаті, вони можуть бути використані як сировина для одержання геополімерних в'язучих [14] або як пуцоланова домішка в цемент [15].

В інтервалі температур 700–1000 °С на основі аморфізованих зразків формуються фази з шпинелеподібною структурою, при чому їх вміст у зразках збільшується з підвищенням температури обробки і тривалості витримки [16]. Утворення склоподібних фаз спостерігається при подальшому підвищенні температури обробки.

Дегідроксилізація і подальше утворення нових фаз при термічній обробці водних глинистих дисперсій приводить до формування міжчастинкових конденсаційних контактів на основі первинних коагуляційних контактів із подальшим їх переходом у кристалічні, що супроводжується утворенням міцних водостійких структур [17].

З іншого боку, структурна перебудова окта- і тетраедричних сіток при термообробці глини сприяє дифузії сорбованих на поверхні частинок іонів у вакантні позиції алюмокремнієкисневих сіток з утворенням наноструктурованої матриці, а згодом, при підвищенні температури, і їх участі в утворенні нових фаз [1]. Це зумовлює можливість формування зразків на основі глиновмісних відходів водоочищення з достатньо високими фізико-механічними властивостями і значною стійкістю до вилучення з них первинно сорбованих токсичних елементів.

### Постановка задачі

Метою роботи є встановлення механізму іммобілізації іонів кобальту в структурі сорбентів на основі гідрослюди та визначення оптимальних умов формування при термічній обробці наноструктурованих матеріалів на основі гідрослюд із підвищеними фізико-механічними властивостями та стійкістю до вилучування.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати такі задачі:

– на основі радіоспектроскопічних даних уточнити особливості структурних перетворень при термічній обробці гідрослюд;

– дослідити умови одержання кристалізаційних структур з оптимальними властивостями в зразках термооброблених гідрослюдистих сорбентів і встановити взаємозв'язок між їх структурою та фізико-хімічними властивостями.

### Матеріали і методи досліджень сорбентів на основі гідрослюди

**Методи дослідження процесів сорбції іонів кобальту.** Як сорбент була використана попередньо очищена седиментаційним методом від домішок кварцу гідрослюда 5-го шару Черкаського родовища (Україна) фракції  $\leq 0,2$  мм такого середнього хімічного складу, % мас.:  $\text{SiO}_2$  – 54,04;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 17,02;  $\text{FeO}$  – 1,85;  $\text{MgO}$  – 3,11;  $\text{K}_2\text{O}$  – 7,26; ВПП – 16,72.

Сорбцію іонів  $\text{Co}^{2+}$  проводили з модельних розчинів із концентрацією іонів  $\text{Co}^{2+}$  40 мг/дм<sup>3</sup> при рН 7,0 у статичних умовах, за кімнатної температури і співвідношення твердої та рідкої фаз Т:Р = 1:500, з тривалістю контакту 60 хв.

Після встановлення адсорбційної рівноваги розділення фаз здійснювали методом центрифугування, після чого у водній фазі визначали рівноважну концентрацію іонів металу спектрофотометричним методом на приладі UNICO 2100UV із використанням реагенту нітритно-*R*-солі.

Величину сорбції іонів металів (*a*) розраховували за формулою

$$a = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \text{ мг/г,}$$

де  $C_0$  та  $C_p$  – вихідна та рівноважна концентрації іонів кобальту, мг/дм<sup>3</sup>;  $V$  – об'єм розчину, дм<sup>3</sup>;  $m$  – маса наважки сорбенту, г.

**Визначення фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей термооброблених гідрослюдистих сорбентів.** У експериментах із дослідження властивостей термооброблених гідрослюдистих сорбентів були використані зразки, що сорбували максимальну кількість іонів кобальту. Для визначення умов одержання таких зразків була отримана залежність величини сорбції іонів  $\text{Co}^{2+}$  від рівноважної концентрації металу в розчині. Величина максимальної сорбції дорівнює граничному значенню сорбції  $\Gamma_\infty$  у рівнянні ізотерми сорбції Ленгмюра. Для її обчислення використаний графічний метод [18].

Після проведення процесу сорбції відпрацьований сорбент підсушували до вологості 35–40 %

та формували зразки пластичним методом. Термообробку здійснювали в електричній муфельній печі в інтервалі температур 600–1000 °С. Підвищення температури відбувалося зі швидкістю 10 °С/хв. При досягненні відповідної температури зразки витримували протягом 60 хв.

Рентгенофазовий аналіз вихідного і термооброблених зразків проводили з порошків на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М із двома щілинами Соллера та відфільтрованим  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванням у діапазоні кутів  $2\theta$  3–40°. Періоди кристалічних ґраток розраховували методом найменших квадратів із похибкою не нижче 0,001 нм. Для визначення фазового складу зразків використовували міжнародну базу даних (JSPDS International Centre for Diffraction Data 1999).

Після термообробки зразки досліджували на механічну та хімічну стійкість. Визначення фізико-механічних властивостей, таких як густина, відкрита (уявна) пористість, водопоглинання та границя міцності на стиск, здійснювались за відповідними загальноприйнятими методиками [19, 20]. Для визначення питомої поверхні зразків після термообробки використовували методи теплової десорбції азоту та сорбції катіонної ПАР–метиленового блакитного (МБ) [21].

Хімічну стійкість термооброблених сорбентів оцінювали за ступенем і швидкістю вилугування забруднювача, які розраховували за такими формулами:

$$\text{СВ} = \frac{m_3}{a_0 \cdot m} \cdot 100 \%,$$

де СВ – ступінь вилугування, %;  $m_3$  – маса забруднювача, що перейшла в розчин, мг;  $a_0$  – кількість іонів-забруднювачів, що адсорбовані на вихідному зразку, мг/г;  $m$  – маса наважки вихідного зразка, г;

$$v = \frac{m_3}{S \cdot \tau},$$

де  $v$  – швидкість вилугування з площі таблетованого зразка  $S$  (см<sup>2</sup>) за час контакту  $\tau$  (дб).

Оцінку ступеня вилугування проводили з порошкоподібних зразків для інтенсифікації цього процесу. Термооброблені зразки подрібнювали та просіювали до фракції  $\leq 0,2$  мм, після чого відбирали однакові наважки і додавали реагент для вилугування. Як реагенти для вилугування використовували дистильовану воду за різних температур (20 і 95 °С), а також агресивні речовини, які можуть істотно охарактеризувати стій-

кість керамічних матриць (0,01 М НСІ; 0,1 М НСІ; 1 М НСІ; 0,1 М NaOH; 0,05 М Трилон Б). Вилуговування проводили за співвідношення фаз Т:Р = 1:50 протягом 60 хв.

ЯМР-спектри знімали на спектрометрі Varian VXR-400 МГц. Хімічні зсуви ( $\delta$ ) для ядер  $^{27}\text{Al}$  визначали відносно іона  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .

### Результати досліджень фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей термооброблених гідрослюдистих сорбентів

На рис. 1 наведені результати двох незалежних експериментів – ізотерма сорбції катіонної ПАР–МБ, що використовується для визначення питомої поверхні різних за природою сорбентів (крива 1) [18], та ізотерма сорбції іонів  $\text{Co}^{2+}$  (крива 2), за допомогою якої визначено максимальну сорбцію іонів  $\text{Co}^{2+}$  гідрослюдою. При розрахунках питомої поверхні зразків була прийнята величина посадкової ділянки для молекул МБ на поверхні  $0,75 \text{ nm}^2$  при їх вертикальній орієнтації [21]. Обчислене значення питомої поверхні становить  $114 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Максимальна величина сорбції іонів кобальту, як обчислено з відповідної ізотерми, для гідрослюдистих сорбентів становить  $8,6 \text{ mg/g}$  за рівноважної концентрації іонів металу в розчині  $\geq 50 \text{ mg/dm}^3$ . Тому для одержання зразків для подальшої термообробки були використані саме такі умови.

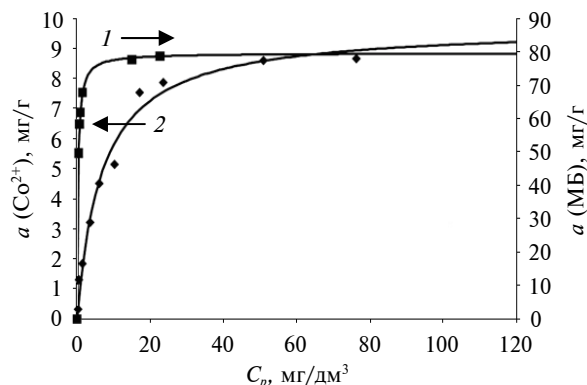


Рис. 1. Ізотерми сорбції метиленового блакитного та  $\text{Co}^{2+}$  на вихідному зразку гідрослюди:  $\blacklozenge$  –  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\blacksquare$  – метиленовий блакитний

Дифрактограми вихідного гідрослюдистого сорбенту і термічно оброблених зразків наведені на рис. 2. На дифрактограмі висушеного за  $105^\circ\text{C}$  вихідного зразка є характерні рефлекси гідрослюди  $1,009$ ;  $0,499$ ;  $0,449$ ;  $0,387$ ;  $0,332$ ;  $0,258$ ;  $0,1997 \text{ nm}$ , а також домішок кварцу  $0,334$ ;  $0,245 \text{ nm}$  і польових шпатів  $0,318$ – $0,325 \text{ nm}$ . При термообробці за температури  $600^\circ\text{C}$  і вище спостерігається ослаблення рефлексів гідрослюди при збереженні рефлексів мінералів-домішок. За температур  $900$ – $1000^\circ\text{C}$  на основі гідрослюди фіксується тільки утворення рентгеноаморфних фаз.

Додаткову інформацію про характер структурних перетворень під час термічної обробки гідрослюдистих сорбентів надають спектри ЯМР

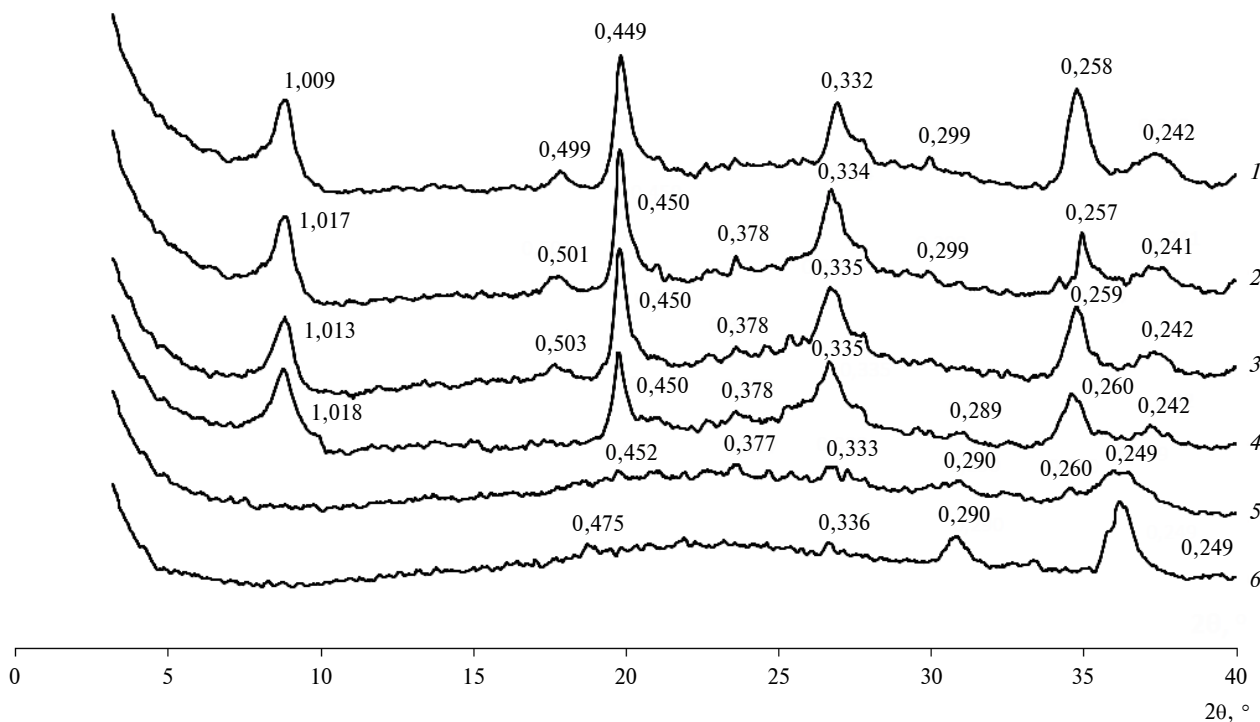


Рис. 2. Дифрактограми вихідного (1) і термооброблених за  $600$  (2),  $700$  (3),  $800$  (4),  $900$  (5) та  $1000^\circ\text{C}$  (6) зразків гідрослюди

на ядрах  $^{27}\text{Al}$  (рис. 3). У спектрах ЯМР  $^{27}\text{Al}$  вихідних гідрослюд спостерігається інтенсивний сигнал із хімічним зсувом  $\delta$  близько  $-1$  м.д., що свідчить про перебування атомів алюмінію переважно в шестикоординатному стані в октаедричних сітках мінералу. Лише незначна кількість атомів Al зафіксована в чотирикоординатному стані в тетраедричних сітках мінералу, на що вказує слабкий сигнал з  $\delta = 65$  м.д.

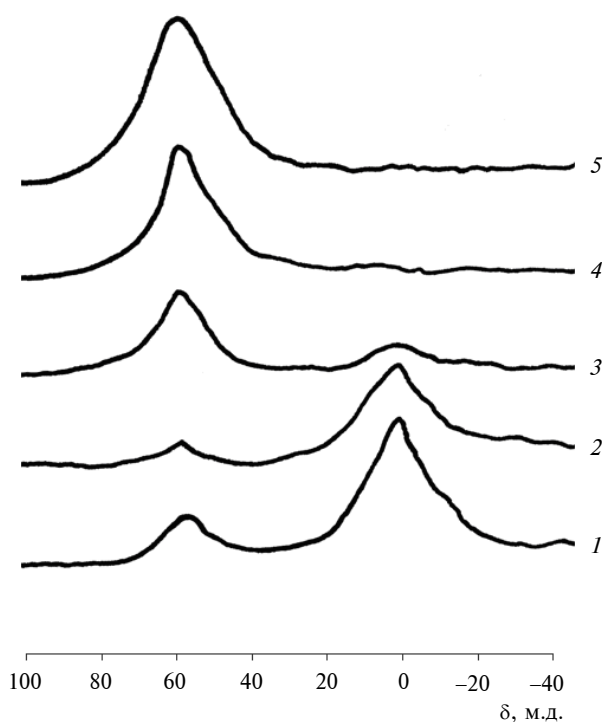


Рис. 3. Спектри ЯМР  $^{27}\text{Al}$  вихідної (1) і термообробленої за 600 (2), 700 (3), 800 (4) та 900 °С (5) гідрослюди

Для термооброблених зразків, з підвищенням температури, пік на спектрах ЯМР, що відповідає атомам алюмінію в шестикоординатно-

му стані, поступово послаблюється і практично зникає за температур вище 800 °С. У той же час сигнал, що відповідає атомам алюмінію в тетраедричній координації, частково зсувається в бік менших значень хімічного зсуву (до 59 м.д. за  $T = 900$  °С) і значно посилюється. Таким чином, встановлено, що при термічній обробці елементи наноструктури (рештки алюмо- та кремнієкисневих структурних сіток) зберігаються в широкому діапазоні температур.

Істотне підвищення фізико-механічних характеристик зразків, що були одержані методом пластичного формування насичених іонами кобальту сорбентів, спостерігається за температур 800–900 °С (таблиця). Це супроводжується істотним зниженням водопоглинання і уявної пористості зразків. За температур вище 1000 °С, при яких для гідрослюди характерним є утворення значної кількості склофаз, міцність зразків різко знижується.

Як видно з рис. 4, стійкість термооброблених порошкоподібних зразків до вилугування поступово зростає при підвищенні температури, що досить добре корелює з підвищенням їх фізико-механічних характеристик.

Для більш детальної оцінки стійкості керамічних матриць було досліджено кінетику процесів вилугування для таблетованих зразків, термооброблених за 900 °С (рис. 5). Як речовину для вилугування було вибрано найбільш агресивний реагент 1 М HCl. Як видно з отриманих даних, найбільша швидкість вилугування спостерігається в перші кілька годин контакту зразків із агресивним середовищем. Це пояснюється частковим вимиванням іонів  $\text{Co}^{2+}$  з поверхні зразків. У подальшому вилугування кобальту практично припиняється.

Таблиця. Фізико-механічні властивості термооброблених зразків

Температура термічної обробки, °С	Густина, г/см <sup>3</sup>	Відкрита (уявна) пористість, %	Водопоглинання, %	Границя міцності на стиск, МПа	Питома поверхня (за сорбцією азоту), м <sup>2</sup> /г*
105	Руйнується в холодній воді			–	68
300	Те ж саме			6,8	–
500	Руйнується при кип'ятінні			9,4	–
600	1,51	30,0	19,9	10,6	110
700	1,54	29,9	19,4	14,7	81
800	1,70	27,0	15,9	16,9	56
900	2,30	1,0	0,4	31,4	1,1
1000	1,45	1,6	1,1	11,2	0,37

\*Дослідження проводилось із порошкоподібними зразками.

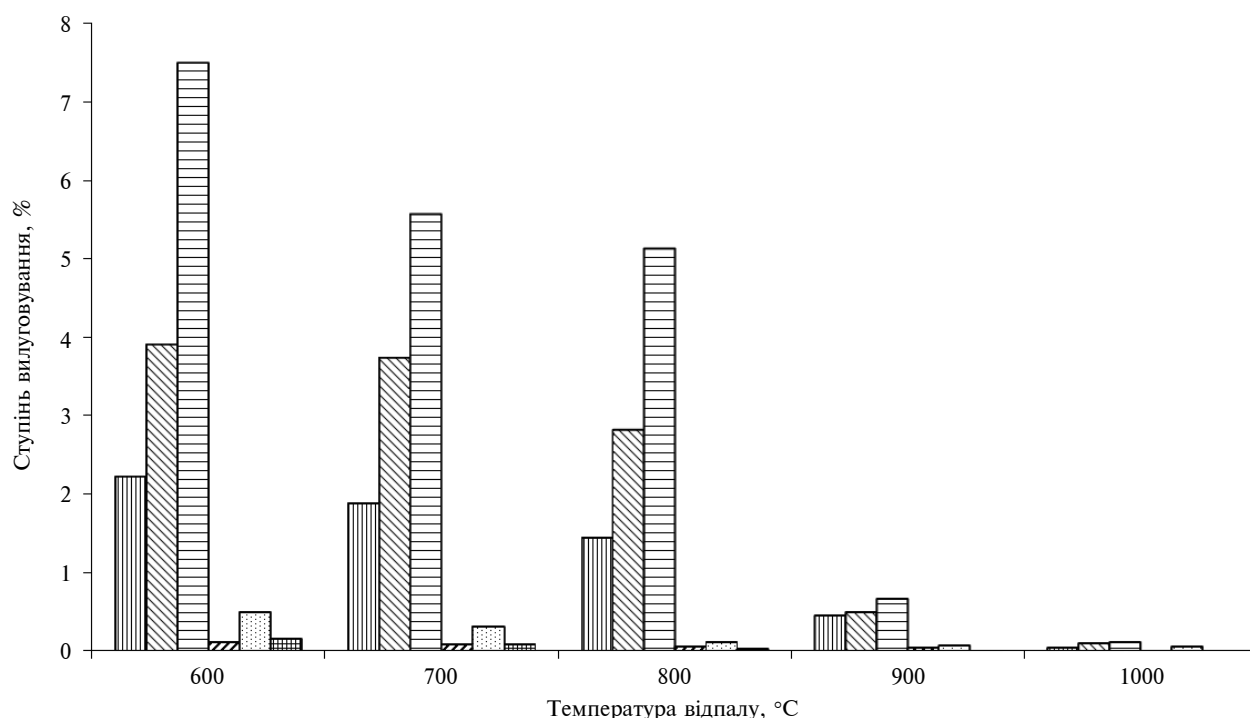


Рис. 4. Ступінь вилугування  $\text{Co}^{2+}$  із термооброблених порошкоподібних зразків гідрослюди: ▨ – 0,01 М НСІ, ▩ – 0,1 М НСІ, ▤ – 1 М НСІ, ▧ – 0,05 М Трилон Б, ▦ – 0,1 М NaOH, ▨ –  $\text{H}_2\text{O}$  дист.;  $90 \pm 5$  °С

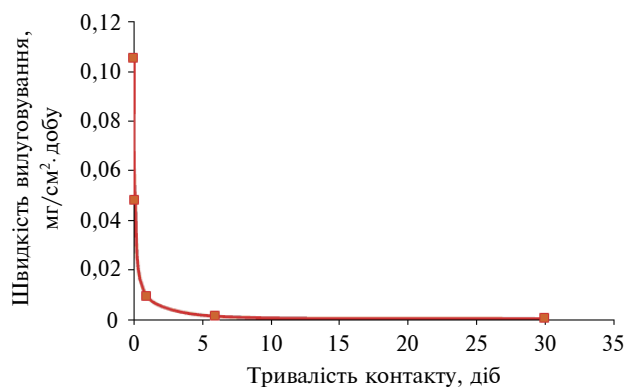


Рис. 5. Кінетика вилугування  $\text{Co}^{2+}$  із таблетованих зразків гідрослюди

#### Обговорення результатів досліджень фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей термооброблених гідрослюди-сорбентів

Фізико-хімічні перетворення, що мають місце в гідрослюді під час термічної обробки, визначають її високу реакційну здатність і активність у процесах структуроутворення. Це зумовлює формування за підвищених температур міцних кристалізаційних контактів на основі досить слабких коагуляційних, а згодом конденсаційних контактів, які утворюються у водонасичених глинистих структурах при висушуванні зразків. Сорбовані на поверхні іони-токсиканти при цьому мігрують у приповерхневі шари частинок глинистих

мінералів у вакантні поліедри алюмокремнієкисневих сіток, унаслідок чого стійкість до вилугування термооброблених зразків значно зростає.

За підвищених температур спостерігається збільшення кількості рентгеноаморфних алюмосилікатних фаз, які формуються в результаті руйнування насамперед октаедричних сіток гідрослюди. При цьому рентгеноаморфні продукти містять атоми алюмінію, переважно в тетраедричній координації, про що свідчать одержані нами дані ЯМР  $^{27}\text{Al}$ . Таким чином, на основі шаруватої структури гідрослюди формується тривимірна безперервна структура, що складається із тетраєдрів  $\text{AlO}_4$ , а іони кобальту й інших одно- і двовалентних катіонів локалізуються біля алюмокисневих тетраєдрів і нейтралізують їх некомпенсований негативний заряд з утворенням наноструктурованих матеріалів.

За підвищених температур на основі гідрослюди можливе й утворення незначної кількості кристалічних фаз і, насамперед, фаз типу шпінелі зі структурою  $\text{MeAl}_2\text{O}_4$ . Сорбовані іони кобальту також можуть утворювати шпінелеподібні фази за структурним типом "нормальної шпінелі"  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  [22]. Однак утворення достатньо добре окристалізованих продуктів потребує значно більшої тривалості витримки за підвищених температур, і тому нам не вдалося зафіксувати їх у вивчених зразках за допомогою рентгенографіч-

ного аналізу при застосованій нами тривалості експерименту.

За результатами досліджень фізико-механічних властивостей отриманих зразків та їх хімічної стійкості оптимальною температурою термічної обробки є 900 °С. За 1000 °С, при вибраному режимі термообробки, відбувається активне спучування, зразки втрачають надану їм форму і, відповідно, знижується їх міцність за рахунок утворення великої кількості відкритих і закритих пор.

### Висновки

У результаті дослідження особливостей структурних перетворень гідрослюди при термічній обробці методом ЯМР-спектроскопії на ядрах  $^{27}\text{Al}$  встановлено, що з підвищенням температури атоми алюмінію поступово переходять з октаедричної в тетраедричну координацію. Це супроводжується формуванням тривимірного наноструктуро-

ваного каркаса, в якому іони токсиканту (кобальту) локалізуються біля алюмокисневих тетраедрів і нейтралізують їх некомпенсований негативний заряд.

На основі досліджень фізико-механічних властивостей встановлено, що оптимальною температурою термообробки гідрослюди сорбентів є 900 °С, за якої забезпечуються максимальні густина (2,3 г/см<sup>3</sup>) і міцність ( $R_{\text{стиск}} = 31,4$  МПа), а також мінімальні водопоглинання (0,4 %) та відкрита пористість (1,0 %). За цієї температури одержані наноструктуровані матеріали мають найбільшу стійкість.

З урахуванням актуальності питань очищення водних систем від токсикантів із застосуванням силікатних сорбентів, а також подальшої їх утилізації, доцільним є проведення досліджень відносно видалення інших важких металів із визначенням їх впливу на екологічні характеристики отриманих керамічних матриць.

### Список літератури

1. *Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості* / Б.Ю. Корнілович, О.Г. Сорокін, В.М. Павленко, Ю.Й. Кошик. – К.: Норма, 2011. – 156 с.
2. *Murray H.H. Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays.* – Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Elsevier, 2007. – 180 p.
3. *Очищення вод від хрому(VI) та урану(VI) з використанням іммобілізованого нанодисперсного Fe<sup>0</sup>* / В.Ю. Тобілко, О.Л. Маковецький, І.А. Ковальчук, Б.Ю. Корнілович // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий.* – 2015. – 5, № 10. – С. 34–40.
4. *Synthesis of highly reactive subnano-sized zero-valent iron using smectite clay templates* / G.U., Cheng J.I.A. Hanzhong, H. Li et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2010. – 44, № 11. – P. 4258–4263.
5. *Shi L.-N., Zhang X., Chen Z.-L. Removal of Chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron* // *Water Res.* – 2011. – 45, № 2. – P. 886–892.
6. *Сорбція іонів кобальту, хрому та урану Fe/Ti-пілардованим монтморилонітом* / І.В. Пилипенко, І.А. Ковальчук, В.В. Веремеєнко, Л.М. Спасьонова // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий.* – 2014. – 4, № 6. – С. 57–61.
7. *Hybrid Materials* / G. Kickelbick, Ed. – Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007. – 517 p.
8. *Структуроутворення в керамічних матрицях для іммобілізації цезію* / Л.М. Спасьонова, В.М. Павленко, Б.Ю. Корнілович, А.І. Рудий // *Наукові вісті НТУУ “КПІ”.* – 2012. – № 3. – С. 127–132.
9. *Brindley G., Brown G. Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification.* – London: Miner. Soc., 1980. – 496 p.
10. *Fabbri B., Gualtieri S., Leonardi C. Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin* // *Appl. Clay Sci.* – 2013. – 73. – P. 2–10.
11. *Wolters F., Emmerich K. Thermal reactions of smectite – Relation of dehydroxylation temperature to octahedral structure* // *Thermochimica Acta.* – 2007. – 462, № 1-2. – P. 80–88.
12. *Drits V.A., McCarty D.K. The nature of structure-bonded H<sub>2</sub>O in illite and leucophyllite from dehydration and dehydroxylation experiments* // *Clays and Clay Minerals.* – 2007. – 55, №1 – P. 45–58.
13. *Surface modifications of illite in concentrated lime solutions investigated by pyridine adsorption* / K.L. Konan, C. Peyratout, A. Smith, P. Ayrault // *J. Colloid Interface Sci.* – 2012. – 382, № 1. – P. 17–21.
14. *The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders* / A. Buchwald, M. Hohmann, K. Posern, E. Brendler // *Appl. Clay Sci.* – 2009. – 46, № 3. – P. 300–304.
15. *Fernandez R., Martirena F., Scrivener K.L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite* // *Cement Concrete Res.* – 2011. – 41, № 1. – P. 113–122.

16. *Khalfaoui A., Hajjaji M.* A Chloritic-illitic clay from Morocco: Temperature-time-transformation and neof ormation // *Appl. Clay Sci.* – 2009. – **45**, № 1-2. – P. 83–89.
17. *Неорганическое материаловедение: Энциклопед. изд. в 2 т. / Под ред. Г.Г. Гнесина, В.В. Скорохода.* – К.: Наук. думка, 2008. – Т. 1. Основы науки о материалах. – 1152 с.
18. *Руководство к практическим работам по коллоидной химии / О.Н. Григоров, И.Ф. Карпова, З.П. Козьмина и др.* – М.: Химия, 1964. – 332 с.
19. *Химическая технология керамики / Под ред. И.Я. Гузмана.* – М.: ООРИФ “Стройматериалы”, 2003. – 496 с.
20. *Практикум по технологии керамики / Под ред. И.Я. Гузмана.* – М.: ООРИФ “Стройматериалы”, 2003. – 336 с.
21. *Исследование сорбции метиленового голубого на слоистые силикаты / Ю.И. Тарасевич, В.Е. Поляков, Г.М. Климова, А.А. Панасевич // Укр. хим. журн.* – **45**, № 5. – 1979. – С. 420–424.
22. *Greenwood N.N., Earnshaw A.* Chemistry of the Elements. – Oxford, Amsterdam, Boston, London, New York, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sidney, Tokyo: Butterworth/Heinemann, 1997. – 1600 p.

## References

- [1] B.Yu. Kornilovych *et al.*, *Environmental Technology in Uranium Mining and Processing Industry*. Kyiv, Ukraine: Norma, 2011 (in Ukrainian).
- [2] H.H. Murray, *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Elsevier, 2007.
- [3] V.Yu. Tobilko *et al.*, “Purification of water from chromium (VI) and uranium (VI) using immobilized Nanodispersed Fe<sup>0</sup>”, *Vostochno-Evropeyskiy Zhurnal Peredovykh Tekhnolohyy*, vol. 5, no. 10, pp. 34–40, 2015 (in Ukrainian).
- [4] G.U. Cheng *et al.*, “Synthesis of highly reactive subnano-sized zero-valent iron using smectite clay templates”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 11, pp. 4258–4263, 2010. doi: 10.1021/es903801r
- [5] L.-N. Shi *et al.*, “Removal of Chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron”, *Water Res.*, vol. 45, no. 2, pp. 886–892, 2011. doi: 10.1016/j.watres.2010.09.025
- [6] I.V. Pylypenko *et al.*, “Sorptions of cobalt, chromium and uranium ions on Fe/Ti-pillared montmorillonite”, *Vostochno-Evropeyskiy Zhurnal Peredovykh Tekhnolohyy*, vol. 4, no. 6, pp. 57–61, 2014 (in Ukrainian).
- [7] *Hybrid Material*, G. Kickelbick, Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007, 517 p. doi: 10.1002/9783527610495
- [8] L.M. Spasonova *et al.*, “Structure formation in the ceramic matrices for immobilization of wastes substances”, *Naukovi Visti NTUU KPI*, no. 3, pp. 127–132, 2012 (in Ukrainian).
- [9] G. Brindley and G. Brown, *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*. London, UK: Miner. Soc., 1980.
- [10] B. Fabbri *et al.*, “Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin”, *Appl. Clay Sci.*, vol. 73, pp. 2–10, 2013. doi: 10.1016/j.clay.2012.09.019
- [11] F. Wolters and K. Emmerich, “Thermal reactions of smectite – Relation of dehydroxylation temperature to octahedral structure”, *Thermochimica Acta*, vol. 462, no. 1-2, pp. 80–88, 2007. doi: 10.1016/j.tca.2007.06.002
- [12] V.A. Drits and D.K. McCarty, “The nature of structure-bonded H<sub>2</sub>O in illite and leucophyllite from dehydration and dehydroxylation experiments”, *Clays and Clay Minerals*, vol. 55, no. 1, pp. 45–58, 2007. doi: 10.1346/CCMN.2007.0550104
- [13] K.L. Konan *et al.*, “Surface modifications of illite in concentrated lime solutions investigated by pyridine”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 382, no. 1, pp. 17–21, 2012. doi: 10.1016/j.jcis.2012.05.039
- [14] A. Buchwald *et al.*, “The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders”, *Appl. Clay Sci.*, vol. 46, no. 3, pp. 300–304, 2009. doi: 10.1016/j.clay.2009.08.026
- [15] R. Fernandez *et al.*, “The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite”, *Cement Concrete Res.*, vol. 41, no. 1, pp. 113–122, 2011. doi: 10.1016/j.cemconres.2010.09.013
- [16] A. Khalfaoui and M. Hajjaji, “A Chloritic-illitic clay from Morocco: Temperature-time-transformation and neof ormation”, *Appl. Clay Sci.*, vol. 45, no. 1-2, pp. 83–89, 2009. doi: 10.1016/j.clay.2009.03.006
- [17] *Inorganic Materials Science, vol. 1, Fundamentals of Materials Science*, G.G. Gnesin and V.V. Skorokhod, eds. Kyiv, Ukraine: Naukova Dumka, 2008 (in Russian).
- [18] O.N. Grigоров *et al.*, *A Guide to Practical Work on Colloid Chemistry*. Moscow, SU: Chemistry, 1964 (in Russian).
- [19] *Chemical Technology of Ceramics*, I.Ya. Gozman, Ed. Moscow, Russia: Stroimaterialy, 2003 (in Russian).
- [20] *Practicum in Ceramics Technology*, I.Ya. Gozman, Ed. Moscow, Russia: Stroimaterialy, 2003 (in Russian).
- [21] Yu.I. Tarasevich *et al.*, “Study of sorption of methylene blue on layered silicates”, *Ukrainskij Himicheskij Zhurnal*, vol. 45, no. 5, 1979, pp. 420–424 (in Russian).
- [22] N.N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. Oxford, Amsterdam, Boston, London, New York, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sidney, Tokyo: Butterworth/Heinemann, 1997.



Д.В. Дорошенко, Л.М. Спасьонова, В.М. Павленко, Б.Ю. Корнілович

#### ОДЕРЖАННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ГІДРОСЛЮД ДЛЯ ІММОБІЛІЗАЦІЇ ТОКСИЧНИХ РЕЧОВИН

**Проблематика.** При широкомасштабному використанні природних глинистих сорбентів однією з проблем, що потребують подальшої розробки, є питання утилізації відпрацьованих сорбентів. З економічної точки зору їх регенерація є недоцільною. Тому одним із найбільш прийнятних методів утилізації відпрацьованих силікатних сорбентів є їх високотемпературна обробка.

**Мета дослідження.** Встановлення механізму іммобілізації іонів кобальту в структурі сорбентів на основі гідрослюди та визначення оптимальних умов термообробки для формування наноструктурованих матеріалів з підвищеними фізико-механічними властивостями та стійкістю до вилуговування.

**Методика реалізації.** Уточнення особливостей структурних перетворень гідрослюди при термічній обробці методами ядерної магнітно-резонансної спектроскопії та рентгенофазового аналізу. Дослідження умов одержання кристалізаційних структур у зразках термооброблених гідрослюдицих сорбентів, а також встановлення взаємозв'язку між їх структурою та фізико-хімічними і механічними властивостями.

**Результати дослідження.** Досліджено особливості структурних перетворень гідрослюди під час термічної обробки, встановлено механізм фіксації іонів токсиканту ( $\text{Co}^{2+}$ ) в наноструктурованій матриці. Досліджено фізико-механічні (густину, відкриту пористість, водопоглинення, границю міцності на стиск) та фізико-хімічні (стійкість до вилуговування агресивними реагентами) властивості відпрацьованих гідрослюдицих сорбентів, оброблених за різної температури.

**Висновки.** При підвищенні температури термообробки атоми алюмінію в структурі гідрослюди поступово переходять з октаедричної в тетраедричну координацію, що супроводжується формуванням тривимірного наноструктурного каркаса, який забезпечує міцну фіксацію іонів токсиканту. Встановлено, що оптимальною температурою термообробки для гідрослюди є  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , за якої одержані наноструктуровані матеріали мають оптимальні фізико-механічні та фізико-хімічні властивості.

**Ключові слова:** гідрослюда; сорбція; кобальт; вилуговування; хімічна стійкість; структуроутворення; наноструктуровані матеріали; термообробка.

Д.В. Дорошенко, Л.Н. Спасёнова, В.М. Павленко, Б.Ю. Корнилович

#### ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОСЛЮД ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ТОКСИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

**Проблематика.** При широкомасштабном использовании природных глинистых сорбентов одной из проблем, требующих дальнейшей разработки, является вопрос утилизации отработанных сорбентов. С экономической точки зрения их регенерация нецелесообразна. Поэтому одним из наиболее приемлемых методов утилизации отработанных силикатных сорбентов является их высокотемпературная обработка.

**Цель исследования.** Установление механизма иммобилизации ионов кобальта в структуре сорбентов на основе гидрослюды и определение оптимальных условий термообработки для формирования наноструктурированных материалов с повышенными физико-механическими свойствами и устойчивостью к выщелачиванию.

**Методика реализации.** Уточнение особенностей структурных преобразований гидрослюды при термической обработке методами ядерной магнитно-резонансной спектроскопии и рентгенофазового анализа. Исследование условий получения кристаллизационных структур в образцах термообработанных гидрослюдицих сорбентов, а также установление взаимосвязи между их структурой и физико-химическими и механическими свойствами.

**Результаты исследования.** Исследованы особенности структурных преобразований гидрослюды во время термической обработки, установлен механизм фиксации ионов токсиканта ( $\text{Co}^{2+}$ ) в наноструктурированной матрице. Исследованы физико-механические (плотность, открытая пористость, водопоглощение, предел прочности на сжатие) и физико-химические (устойчивость к выщелачиванию агрессивными реагентами) свойства отработанных гидрослюдицих сорбентов, обработанных при разной температуре.

**Выводы.** При повышении температуры термообработки атомы алюминия в структуре гидрослюды постепенно переходят из октаэдрической в тетраэдрическую координацию, что сопровождается формированием трехмерного наноструктурного каркаса, который обеспечивает прочную фиксацию ионов токсиканта. Установлено, что оптимальной температурой термообработки для гидрослюды является  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , при которой полученные наноструктурированные материалы имеют оптимальные физико-механические и физико-химические свойства.

**Ключевые слова:** гидрослюда; сорбция; кобальт; выщелачивание; химическая стойкость; структурообразование; наноструктурированные материалы; термообработка.

Рекомендована Радою  
хіміко-технологічного факультету  
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Надійшла до редакції  
03 березня 2017 року