



УДК 622.7.016.34

Фазовый и гранулометрический состав, структурно-морфологические и текстурные характеристики композиционного сорбента

Везенцев А.И.¹, Данг Минь Тхуи^{1,2}, Перистая Л.Ф.¹, Михайлюкова М.О.¹

¹Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород
²Российско-Вьетнамский тропический центр, Ханой, Вьетнам

Поступила в редакцию 20.03.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/532>

В работе представлены результаты исследований фазового и гранулометрического состава, морфологических и текстурных характеристик композиционного сорбента на основе бентонитоподобной глины и гидроксилapatита, синтезированного методом химического осаждения. Методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии зафиксировано образование кристаллов гидроксилapatита в композиционном сорбенте, которые расположены на поверхности частиц минералов, слагающих бентонитоподобную глину. Методом лазерной дифракции определено, что в композиционном сорбенте преобладают частицы размером от 1.0 до 10 мкм. Их содержание достигает 74.76 масс.%. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что кристаллы монтмориллонита имеют вид пленок размером 100 – 300 нм, гидроксилapatита – удлиненную форму длиной от 35 до 65 нм и шириной от 12 до 20 нм, размер кристаллов гидроксилapatита в композиционном сорбенте от 8 до 18 нм и от 5 до 8 нм соответственно. Величина удельной поверхности композиционного сорбента, определенная с помощью анализатора TriStar II 3020, равна 96.81 м²/г и больше на 85.78% и 12.85% по сравнению с бентонитоподобной глиной и гидроксилapatитом соответственно.

Ключевые слова: бентонитоподобная глина, гидроксилapatит, композиционный сорбент, фазовый и гранулометрический состав, морфологические и текстурные характеристики.

Phase and granulometric composition, structural morphological and textural characteristics of the composite sorbent

Vesentsev A.I.¹, Dang Minh Thuy^{1,2}, Peristaya L.F.¹, Mihaylyukova M.O.¹

¹Belgorod State National Research University, Belgorod, Russia

²Vietnam-Russia Tropical Centre. Hanoi, Vietnam

The purpose of this article is to determine the phase and granulometric composition, structural, morphological and textural characteristics of composite sorbents based on bentonite-like clay and hydroxylapatite synthesized by chemical precipitation.

X-ray phase analysis and IR spectroscopy revealed the formation of hydroxylapatite crystals in a composite sorbent. The method of the laser diffraction established that the experimental samples consist mainly particles with a size from 0.97 to 125 μm. The highest proportion of particles of bentonite-like clay is 68.40 wt%, hydroxylapatite 71.77 wt% and composite sorbent 74.76 wt% has a size of 1.0 to 10 μm.

The scanning electron microscopy was established that the bentonite-like clay consists to separate monocrystals of montmorillonite, to accompany minerals and their aggregates. Powders of hydroxylapatite

consist of particles of elongated form. The surface of the particles composite of bentonite-like clay is covered in the composite sorbent by hydroxylapatite crystals.

The method of transmission electron microscopy established that montmorillonite monocrystal particles have the form of isometric films of 100-300 nm in size with twisting edges. Individual crystals of hydroxylapatite have an elongated form of 35 to 65 nm in length and 12 to 20 nm in width, respectively, and in the composite sorbent from 8 to 18 nm and from 5 to 8 nm, respectively.

The method of low-temperature nitrogen adsorption and desorption has established that bentonite-like clay, hydroxylapatite and composite sorbent have mesoporous structure and contain a small amount of micro- and macropores with an average size of 54.60, 228.18 and 121.93 Å, respectively. The specific surface area of the composite sorbent is 96.81 m²/g, which is higher than the bentonite-like clay and hydroxylapatite by 85.78 and 12.85%, respectively. The obtained results allowed to predict the large sorption capacity of composite materials with heavy metal ions and organic compounds.

Keywords: bentonite-like clay, hydroxylapatite, composite sorbent, phase and granulometric composition, morphological and textural characteristics.

Введение

Важнейшими проблемами в современном мире являются дефицит пресной воды, низкое качество питьевой воды и необходимость очистки все возрастающих объемов сточных вод от различных загрязнителей, среди которых весьма распространены и опасными являются тяжелые металлы.

В настоящее время для очистки воды применяется метод ионного обмена, который позволяет использовать широкий спектр ионообменных материалов. К физико-химическим методам тонкой очистки воды относится адсорбция. В качестве адсорбентов используют разные природные и синтетические материалы.

Эффективно использование глинистых минералов структурного типа 2:1 с изменяющейся величиной базальных межплоскостных расстояний. В межпакетных полостях подобных минералов могут адсорбироваться молекулы воды и органические вещества, а также положительные ионы радиоактивных и тяжелых металлов. В них может происходить ионный обмен с внешней средой. Указанные глинистые минералы могут разбухать по оси z за счет увеличения пространства между базальными слоями, в котором размещаются адсорбируемые ионы или молекулы [1].

Гидроксилapatит (ГАП), имеющий химическую формулу Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, является основой фосфатных минеральных пород [2]. В последние годы проведены исследования по изучению возможности применения ГАП в качестве сорбента для очистки сточных вод, содержащих тяжелые металлы. Например, Ванг и его коллеги [3] использовали наночастицы ГАП, а Дубовска с коллегами [4] использовали природные и синтетические апатиты для удаления ионов Cu²⁺ из водных растворов. Авторы [5, 6] в своих работах изучали возможность сорбции ионов Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ с использованием ГАП и показали, что ГАП обладает высокой сорбционной емкостью ионов этих металлов. Однако адсорбент на основе ГАП имеет общий недостаток, заключающийся в низкой скорости осаждения кристаллов ГАП из водной суспензии.

В настоящее время известно применение композиционных сорбентов, содержащих ГАП, для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод. Например, композиционный гидрогель на основе гидроксилapatита и полиакриламида [7], композит гидроксилapatит – полиуретан [8], композит гидроксилapatит - хитозан [9] и композит гидроксилapatит – магнетит [10] были использованы для удаления ионов токсичных металлов и красителей из водных растворов.

Весьма актуальным является поиск и разработка новых эффективных сорбционных материалов, обеспечивающих понижение концентрации ионов тяжелых металлов в воде до величины, заданной нормативными документами.

Ранее нами разработан способ получения композиционного сорбента на основе бентонитоподобной глины провинции Лам Донг – Вьетнам (ВТ6) и гидроксилалпатита, синтезированного методом химического осаждения [11].

Целью данной работы является определение фазового и гранулометрического состава, структурно-морфологических и текстурных характеристик композиционных сорбентов на основе бентонитоподобной глины и гидроксилалпатита (КБГ).

Эксперимент

Материалы. В качестве исходных сырьевых материалов для получения композиционных сорбентов использовали следующие ингредиенты: гидроксид кальция (ч.д.а) по ГОСТу 9262-77, ортофосфорная кислота (х.ч) по ГОСТу 6552-80 и монтмориллонитсодержащая глина месторождения Там Бо провинции Лам Донг – Вьетнам, которой присвоена маркировка ВТ6. Химический и минералогический состав использованной глины представлены в работе [11].

Фазовый состав, структурно-морфологические и текстурные характеристики экспериментальных сорбентов определяли в Центре коллективного пользования «Технологии и материалы НИУ «БелГУ». Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли с использованием рентгеновского дифрактометра общего назначения Rigaku Ultima IV (Япония) с детектором D/teX Ultra. Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток трубки 40 мА. Параметры съемки: интервал углов $2\theta=5-85^\circ$, шаг по $2\theta-0.02^\circ$, скорость регистрации спектров $3^\circ/\text{мин}$.

Морфологические исследования образцов проводили с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа (ПЭ-СЭМ) S-4800 (Hitachi, Япония) и просвечивающего (трансмиссионного) электронного микроскопа JEM 1010 (JEOL Ltd., Япония: увеличение до $\times 600.000$; разрешение $\delta=3 \text{ \AA}$; ускоряющее напряжение $U=80 \text{ кВ}$) в Институте наук о материалах Вьетнамской академии наук и технологии (г. Ханой). Образцы для исследования в просвечивающей электронной микроскопии приготовлены в виде суспензии в дистиллированной воде, которую подвергли обработке в ультразвуковой ванне с выходной мощностью 0.12 кВт и частотой 37 кГц в течение 10 мин. В качестве подложки использовали углеродную пленку и медную поддерживающую сеточку диаметром 3 мм.

ИК-спектры получены на инфракрасном спектрофотометре с преобразованием Фурье «IRPrestige-21» (фирма Shimadzu, Япония). Диапазон измерения $4000-400 \text{ см}^{-1}$. Образец сравнения – КВг. Исследования проведены на кафедре общей химии НИУ «БелГУ».

Изучение гранулометрического состава проводили методом лазерной дифрактометрии на лазерном анализаторе дисперсного состава твердых материалов Microtrac S3500 (США) на кафедре общей химии НИУ «БелГУ».

Величина удельной поверхности образцов определена с помощью анализатора удельной площади поверхности TriStar II 3020 методом низкотемпературной адсорбции азота в Центре коллективного пользования «Технологии и материалы НИУ «БелГУ».

Обсуждение результатов

Фазовый состав экспериментальных сорбентов. Идентификацию фазового состава нативной глины и полученных продуктов проводили на основе анализа рентгеновских порошковых дифрактограмм. На рис. 1 (кривая 1) показано, что в исследуемой глине зафиксировано присутствие монтмориллонита, с основными отраже-

ниями: 13.485, 4.499, 2.995, 2.129, 1.491 Å, каолинита 7.212, 4.499, 3.590, 1.423 Å и кварца 4.260, 3.348, 2.459, 1.189 Å.

На рис. 1 (кривая 2) представлена рентгеновская порошковая дифрактограмма синтетического ГАП. Указанная дифрактограмма полностью идентична таковой типичного мономинерального гидроксилпатита (PDF карта № 01-074-3709). Другие фазы не зафиксированы.

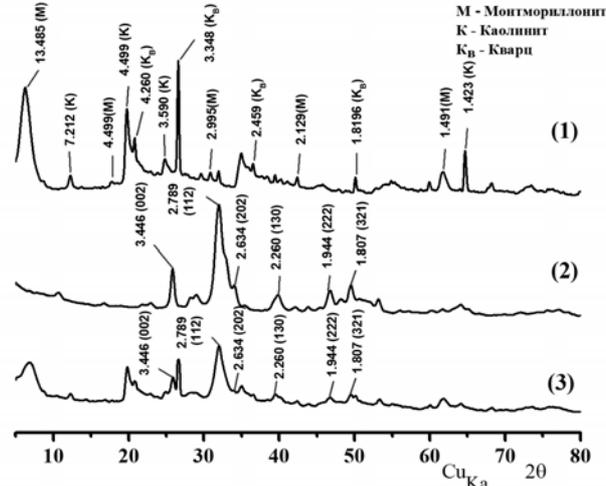


Рис. 1. Рентгеновские порошковые дифрактограммы: 1 – VT6; 2 – ГАП; 3 – КБГ

На рис. 1 (кривая 3) приведена порошковая рентгеновская дифрактограмма образца композиционного сорбента КБГ, на которой наблюдаются пики, соответствующие отражениям рентгеновских лучей от семейств миллеровских плоскостей кристаллической решетки гидроксилпатита с величиной межплоскостных расстояний равных $d_{(002)}=3.446$, $d_{(112)}=2.789$, $d_{(202)}=2.634$, $d_{(130)}=2.26$, $d_{(222)}=1.944$, $d_{(321)}=1.807$ Å. Появление указанных отражений подтверждает формирование кристаллической структуры ГАП [12, 13] в композиционном сорбенте КБГ.

Структурные характеристики экспериментальных сорбентов. На рис. 2 (кривая 1) представлен ИК-спектр бентонитоподобной глины месторождения Там Бо провинции Лам Донг (Вьетнам), на котором присутствуют характерные для монтмориллонита полосы в области валентных и деформационных колебаний структурных групп. Острая и интенсивная полоса с хорошим разрешением около 3619; 3697 и 913 см^{-1} в области валентных деформационных колебаний группы X-OH (где X- Al, Si) связана с катионами в октаэдрической координации [14]. Пики, соответствующие максимальным поглощениям около 3419 и 1643 см^{-1} , принадлежат валентным и деформационным колебаниям воды [15, 16]. Пики в области 1000 - 1100 см^{-1} , а именно, полосы 1032 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям мостиковых связей Si-O-Si в кристаллической решётке монтмориллонита. Полосы около 462 и 693 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям угла Si-O-Si [14].

На рис. 2. (кривая 2) присутствуют полосы, характерные для ГАП стехиометрического состава: полоса $(\text{OH})^-$ при 3570 см^{-1} ; полосы валентных колебаний $(\text{PO}_4)^{3-}$ -групп: 1092 (слабое плечо), 1033 и 963 см^{-1} ; полосы деформационных колебаний $(\text{PO}_4)^{3-}$ -групп: 604, 566 и 470 см^{-1} . В спектрах зафиксированы полосы, характерные для колебаний $(\text{OH})^-$ групп ГАП и карбонатных групп 1420 и 875 см^{-1} [17, 18], частично замещающих $(\text{PO}_4)^{3-}$, внедренных в структуру ГАП при его синтезе за счет взаимодействия с CO_2 воздушной атмосферы. Однако количество этих примесей незначительно, поэтому карбонаты методом рентгенофазового анализа нами не обнаружены. Развитая поверхность ГАП способствует сорбции значительного количества

воды; валентные колебания сорбционной и кристаллизационной воды характеризуются фоном в области $3500\text{--}2900\text{ см}^{-1}$, деформационные колебания Н–О–Н характеризуются полосой 1671 см^{-1} [19].

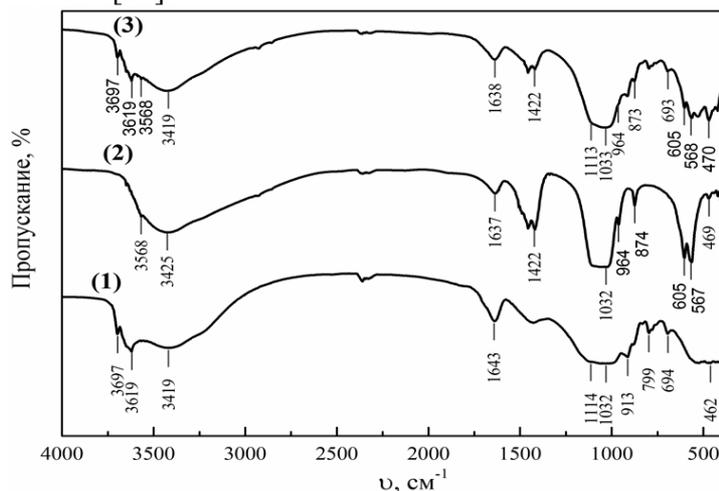


Рис. 2. ИК-спектры: бентонитоподобная глина (1), ГАП (2), КБГ (3).

Из рис. 2 (кривая 3) установлено, что на ИК-спектре образца композиционного сорбента присутствуют полосы, характерные для бентонитоподобной глины и ГАП стехиометрического состава.

Гранулометрический состав экспериментальных сорбентов. Распределение частиц по размеру в образцах ВТ6, ГАП и композиционного сорбента КБГ показано на рис. 3. Установлено, что образцы преимущественно состоят из частиц размером от 0,97 мкм до 125 мкм. Наибольшая доля частиц ВТ6 (68,40 масс.%), ГАП (71,77 масс.%) и композиционного сорбента КБГ (74,76 масс.%) имеет размер от 1,0 до 10 мкм.

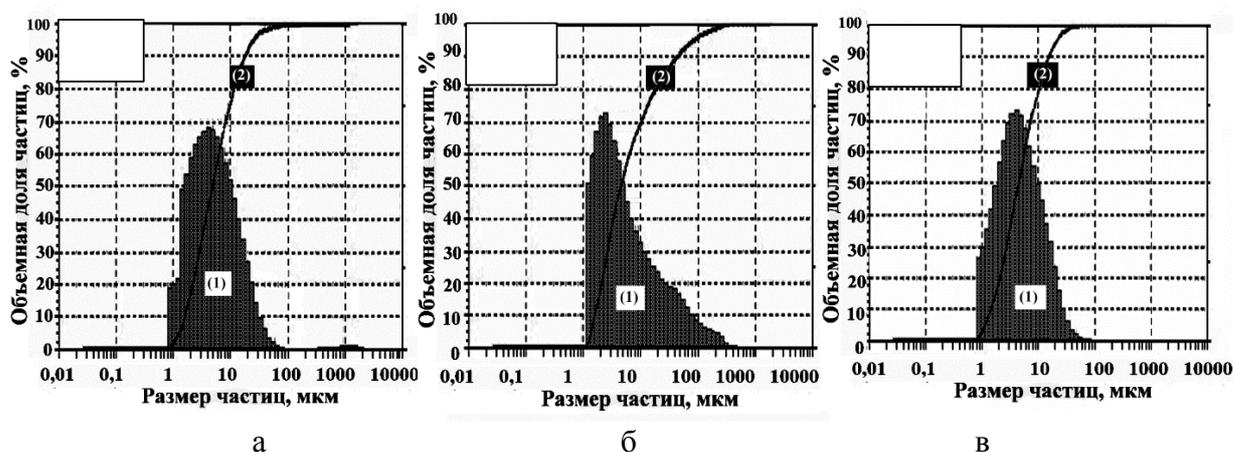


Рис. 3. Гистограммы распределения частиц по размеру: а – ВТ6; б – ГАП; в – КБГ.

Интегральная кривая распределения частиц по размерам (1) позволяет отобразить зависимость объемной доли конкретной фракции (масс.%) от размера частиц. Более наглядное представление о распределении частиц в системе по размерам дает дифференциальная гистограмма распределения (2). По её форме и высоте максимума можно установить, что образцы ВТ6 и КБГ являются монодисперсными системами, и в образце ГАП преобладают более мелкие частицы. Экспериментально доказано, что в образце КБГ по сравнению с нативной глиной и ГАП частиц с размером от 1 до 10 мкм стало больше на 9,2 и 4,2% соответственно, т.к. в состав компо-

зиционного сорбента входят как частицы, слагающие глину, так и нанодисперсные кристаллы гидроксилпатита. Основываясь на данных гранулометрического анализа, можно предположить, что удельная поверхность, которая зависит обратно пропорционально размеру частиц, а следовательно и адсорбционная способность композиционного сорбента КБГ увеличится относительно образцов ВТ6 и ГАП.

Морфологические характеристики частиц экспериментальных сорбентов. Так как метод лазерной дифракции позволяет определить только размер частиц анализируемого материала и не позволяет установить их форму, нами проведено исследование экспериментальных сорбентов методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Морфология частиц бентонитоподобной глины, гидроксилпатита и композиционного материала КБГ, установленная методом сканирующей электронной микроскопии, показана на рис. 4.

Проведенное исследование структурно-морфологических характеристик бентонитоподобной глины позволило установить, что распределение кристаллов монтмориллонита и сопутствующих минералов в глинах неравномерно. На рис. 4а и 4б зафиксированы отдельные листоподобные монокристаллы монтмориллонита. Размер отдельных листоподобных монокристаллов и их агрегатов составляет 0.1 – 0.6 и 1 – 3 мкм соответственно. На рис. 4а и 4б наблюдаются одновременно кристаллы иллита, имеющие чешуйчатую и щепковидную форму [20]. На рис. 4в показано, что порошки ГАП состоят из частиц удлиненной формы длиной от 45 до 75 нм и шириной от 15 до 25 нм. Их форма и размеры стабильны. Из рис. 4г установлено, что поверхность частиц минералов, слагающих бентонитоподобную глину, в образце композиционного материала КБГ покрыта кристаллами гидроксилпатита, имеющими удлиненную форму длиной от 15 до 30 нм и шириной от 10 до 15 нм.

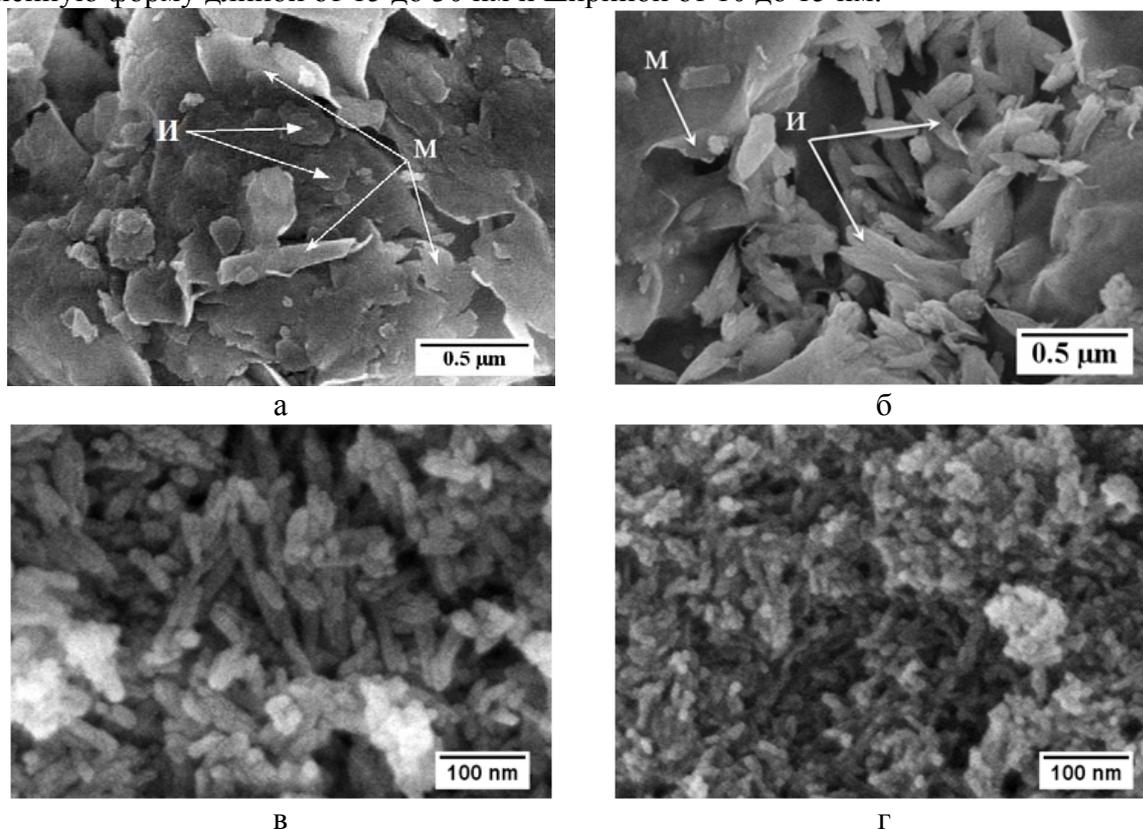


Рис. 4. Экспериментальные сорбенты. Сканирующая электронная микроскопия: а, б – Бентонитоподобная глина (М – монокристаллы монтмориллонита; И – Иллит); в – Гидроксилпатит; г – Композиционный сорбент КБГ.

К сожалению, фотографии, полученные в сканирующем электронном микроскопе, недостаточно четкие. Это можно объяснить тем, что анализируемые материалы являются диэлектриками, что обуславливает образование электрического заряда под воздействием потока электронов на их поверхности, который практически не удаляется даже у образцов, подвергнутых напылению серебра в вакууме универсального поста. Более полную информацию о морфологических характеристиках монокристаллов монтмориллонита как основного сорбционноактивного минерала исследуемой глины получили методами просвечивающей электронной микроскопии.

Анализируя фотографии, подобные приведенной на рис. 5а, установлено, что кристаллы монтмориллонита представляют собой пленки изометричной формы размером 100 – 300 нм, закручивающиеся по краям, что типично для монтмориллонита. Явление закручивания пленочных монокристаллов вероятно связано с энергетически более выгодным трубчатым состоянием, так как у трубчатых кристаллов силы поверхностного натяжения уравновешены [21]. Также в составе анализируемой глины присутствуют кристаллы каолинита, имеющие вид гексогональных пластинок и четкую кристаллографическую огранку. Кварц представлен на рисунке 5а в виде массивных темных кристаллов.

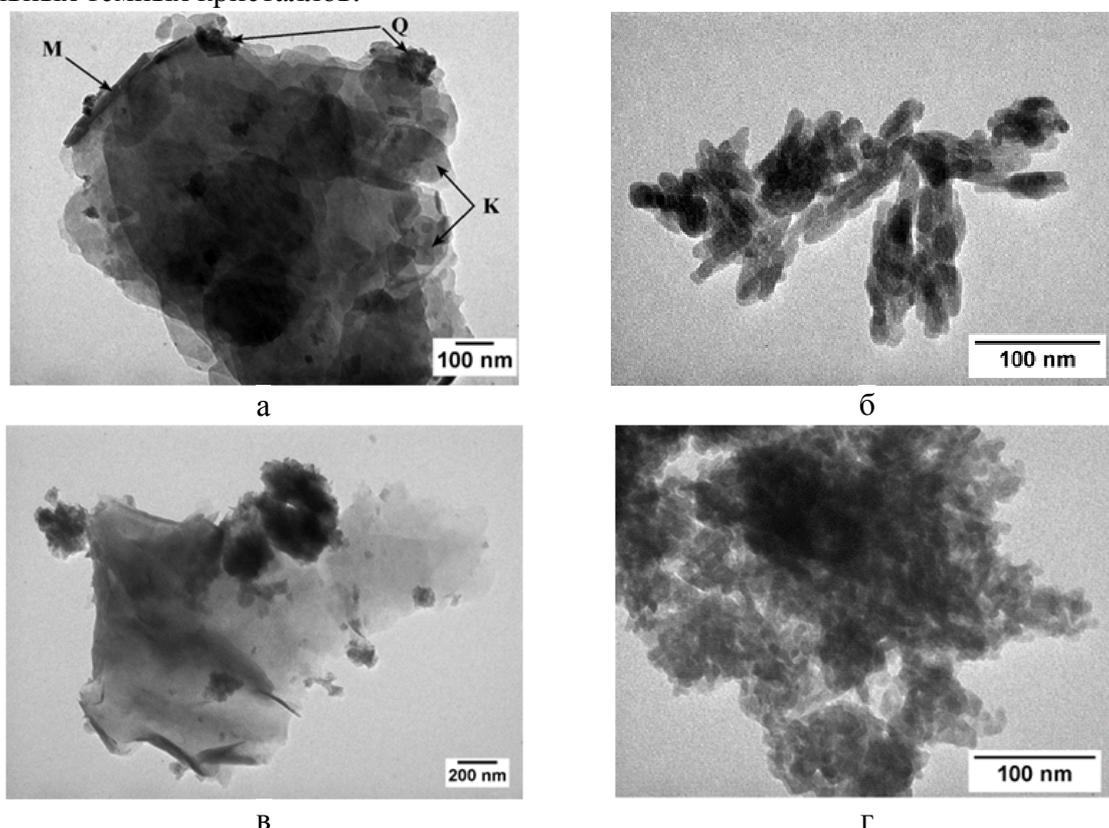


Рис. 5. Экспериментальные сорбенты. Просвечивающая электронная микроскопия: а) – Бентонитоподобная глина (М - монтмориллонит; К – каолинит; Q – кварц); б) – Гидроксилapatит; в, г) – Композиционный сорбент КБГ.

Анализируя фотографии, подобные приведенной на рис. 5б, констатируем, что кристаллы гидроксилapatита имеют удлиненную форму. Эти результаты подтверждают данные, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 4в). Длина и ширина кристаллов гидроксилapatита, определенные методами просвечивающей электронной микроскопии, составляют от 35 до 65 и от 12 до 20 нм соответственно, что соизмеримо с аналогичными параметрами, установленными методами сканирующей электронной микроскопии. Длина и ширина кристаллов ГАП в

композиционном сорбенте находятся в пределах от 8 до 18 и от 5 до 8 нм соответственно (рис. 5г). Разницу размеров кристаллов гидроксилпатита в ГАП и в композиционном сорбенте можно объяснить тем, что при синтезе монофазового ГАП и композиционного материала КБГ ортофосфорная кислота и гидроксид кальция были использованы в соответствии со стехиометрическими соотношением гидроксилпатита $\text{Ca:P}=1.62$. Однако при синтезе монофазового ГАП исходные реактивы полностью реагировали между собой, обеспечивая 100%-ный выход заданного продукта, а в условиях получения композиционного материала КБГ часть ортофосфорной кислоты вступила во взаимодействие с минералами, слагающими бентонитоподобную глину, что способствовало уменьшению скорости зарождения и роста кристаллов ГАП.

Благодаря меньшим размерам кристаллов ГАП в композиционном сорбенте, чем у монофазового ГАП, удельная поверхность композиционного сорбента увеличена, что подтверждают нижеизложенные данные (текстурные характеристики).

Текстурные характеристики экспериментальных сорбентов. Изотермы низкотемпературной адсорбции и десорбции азота на бентонитоподобной глине, ГАП и композиционном сорбенте КБГ, приведенные на рис. 6, имеют вид гистерезиса.

По классификации изотерм адсорбции Брунауэра и его соавторов, полученные изотермы относятся к IV типу изотерм, которые соответствуют физической сорбции, присущей мезопористым адсорбентам. Характерный признак изотермы IV типа – наличие петли капиллярно-конденсационного гистерезиса. В зависимости от типа гистерезисных петель, по классификации ИЮПАК бентонитоподобные глины относятся к типу H3, что характерно для веществ с порами щелевидной формы. Такие петли гистерезиса обусловлены капиллярной конденсацией между двумя параллельными пластинами или листами и характерны для модифицированного монтмориллонита как слоистого силиката структурного типа 2:1 с раздвинутыми плоскопараллельными стенками [22]. Изотермы ГАП относятся к H3 типу, которые приписываются агрегатам из удлинённых частиц, характеризуются щелевидными порами [23]. Изотермы КБГ также относятся к H3 типу. Они имеют гибридную гистерезисную петлю бентонитоподобной глины и гидроксилпатита, т.е. в композиционном сорбенте имеются как щелевидные микропоры с параллельными стенками, так и образованные агрегатами из изометричных пластинчатых и удлинённых частиц. Петля гистерезиса на изотерме десорбции всех образцов смыкается при относительном давлении 0.15, что свидетельствует о наличии микропор (в отсутствие микропор петли гистерезиса на всех изотермах в процессе десорбции смыкаются ранее, чем относительное давление достигнет величины 0.3) [24]. На изотермах при P/P_0 близких к 1, наблюдается резкий подъем сорбционной кривой, указывающий на незначительное наличие в образцах крупных пор. В начальной части изотерм в интервале относительного давления от 0 до 0.45 (ВТ6 и КБГ) и от 0 – 0.79 (ГАП) адсорбция характеризуется образованием тонкого слоя сорбированных молекул азота на стенках пор, то есть происходит мономолекулярная адсорбция. Значения относительного давления 0.45 и 0.79 соответствуют началу капиллярной конденсации в наиболее мелких порах. По мере возрастания давления заполняются все более крупные поры, пока при давлении насыщенного пара вся система не окажется заполненной конденсатом, что соответствует случаю полимолекулярной адсорбции.

Таким образом, все исследованные образцы имеют четко выраженную мезопористую структуру и содержат незначительное количество микро- и макропор. По классификации, предложенной М.М. Дубининым и принятой ИЮПАК, размер пор образцов ВТ6, ГАП и КБГ соответствует мезопорам, входящим в диапазон от 30 до 2000 Å [25].

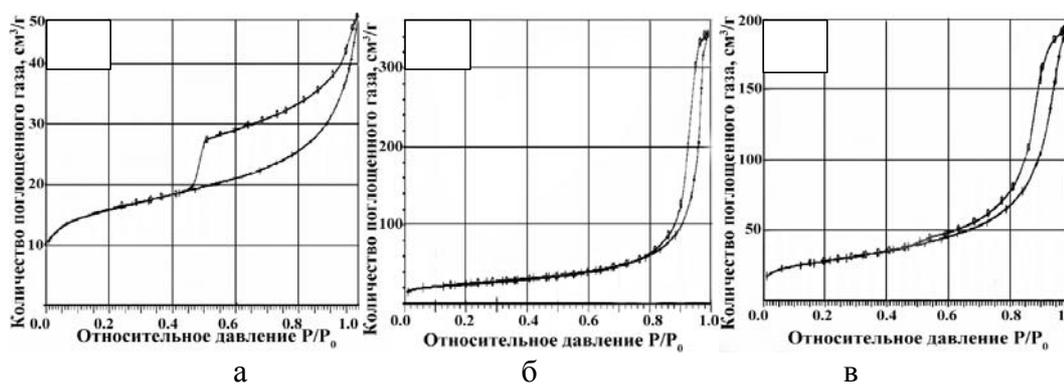


Рис. 6. Изотермы низкотемпературной адсорбции и десорбции азота:
а) - ВТ6, б) – ГАП, в) - КБГ

Результаты экспериментального определения текстурных характеристик представлены в таблице.

Таблица. Текстурные характеристики экспериментальных сорбентов

Образец	Удельная поверхность по одноточечному методу БЭТ, м ² /г	Удельная поверхность по пятиточечному методу БЭТ, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, Å
ВТ6	51.26	52.11	0.0711	54.60
ГАП	84.68	85.78	0.4894	228.18
КБГ	95.39	96.81	0.2951	121.93

Из данных таблицы и рис. 6 установлено, что по мере увеличения размеров пор (ВТ6, КБГ, ГАП составляют 54.6; 121.93; 228.18 Å соответственно) петля гистерезиса сдвигается вправо, приближаясь к оси абсцисс $P/P_0=1$. Начало конденсации адсорбата наблюдается при относительном давлении паров азота $P/P_0 \approx 0.45$; 0.45 и 0.79 соответственно. Ширина гистерезисных петель уменьшается. Максимальное значение адсорбции составляет: 52; 197; 350 см³ газообразного азота, поглощенного одним граммом адсорбента соответственно.

Из табл. следует, что удельная поверхность композиционного сорбента КБГ больше, чем у бентонитоподобной глины и ГАП на 85.78 и 12.85 % соответственно. Это можно объяснить химическим взаимодействием минералов, входящих в состав бентонитоподобной глины, включая высокодисперсный низкотемпературный тригональный кварц, с ионами Ca^{2+} и молекулами гидроксида кальция и ортофосфорной кислоты. Взаимодействие ионов Ca^{2+} и молекул гидроксида кальция с кристаллическими частицами минералов, слагающих глину, сводится к физическим и химическим адсорбциям. В результате хемосорбции ионов Ca^{2+} и молекул гидроксида кальция минералами бентонитоподобной глины образуются высокодисперсные новообразования с несовершенной кристаллической решеткой типа гидросиликатов, гидроалюминатов, гидроалюмосиликатов кальция, оседающие на поверхности частиц минералов. При взаимодействии ортофосфорной кислоты с глинистыми минералами (монтмориллонитом и каолинитом) происходит полное вымывание катионов Na^+ , Mg^{2+} и Fe^{3+} из межпакетных позиций и частичное вымывание катионов Al^{3+} из октаэдрических позиций с образованием соответствующих высокодисперсных структурно-несовершенных фосфатов. Подобные соединения обладают собственной высокоразвитой поверхностью [26, 27].

Заключение

Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии зафиксировано образование кристаллов ГАП в композиционном сорбенте. Методом лазерной дифракции установлено, что образцы экспериментальных сорбентов преимущественно состоят из частиц размером от 0.97 мкм до 125 мкм. Наибольшая доля частиц, составляющая для ВТ6 равна 68.40 масс.%, ГАП - 71.77 масс.% и композиционного сорбента КБГ - 74.76 масс.% имеет размер от 1.0 до 10 мкм.

Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что анализируемая бентонитоподобная глина состоит из отдельных листовидных монокристаллов монтмориллонита, сопутствующих минералов и их агрегатов. Порошки ГАП состоят из частиц удлиненной формы. Поверхность частиц минералов, слагающих бентонитоподобную глину, в композиционном сорбенте КБГ покрыта кристаллами гидроксилалпатита.

Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что частицы монокристаллов монтмориллонита имеют вид изометрических пленок размером 100-300 нм с закручивающимися краями. Отдельные кристаллы ГАП имеют удлиненную форму длиной от 35 до 65 нм и шириной от 12 до 20 нм соответственно, а в композиционном сорбенте от 8 до 18 нм и от 5 до 8 нм соответственно.

Методом низкотемпературной адсорбции и десорбции азота установлено, что по характеру изотерм бентонитоподобная глина, гидроксилалпатит и композиционный сорбент имеют мезопористую структуру и содержат незначительное количество микро- и макропор со средним размером 54.60, 228.18 и 121.93 Å соответственно. Удельная поверхность композиционного сорбента КБГ составляет 96.81 м²/г, что больше по сравнению с бентонитоподобной глиной и гидроксилалпатитом на 85.78 и 12.85 % соответственно. Полученные результаты позволяют прогнозировать большую сорбционную емкость разработанных композиционных материалов по отношению как к ионам тяжелых металлов, так и к органическим веществам.

Список литературы

1. Везенцев А.И., Голдовская Л.Ф., Воловичева Н.А., Королькова С.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т. 8. № 5. С. 807-811
2. Gupta N., Kushwaha A.K., Chattopadhyaya M.C. // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2012. Vol. 43. pp. 125-131.
3. Wang Y. J., Chen J. H., Cui Y. X., Wang S. Q., Zhou D.-M. // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 162. pp. 1135-1140.
4. Dybowska A., Manning D. A., Collins M. J., Wess T. et al. // *Science of the total environment*. 2009. Vol. 407. pp. 2953-2965.
5. Corami A., Mignardi S., Ferrini V. // *Journal of Hazardous Materials*. 2007. Vol. 146. pp. 164-170.
6. Smičiklas I., Onjia A., Raičević S., Janačković Đ., Mitrić M. // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 152. pp. 876-884.
7. Jang S. H., Jeong Y. G., Min B. G., Lyoo W. S., Lee S. C. // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 159. pp. 294-299.
8. Jang S. H., Min B. G., Jeong Y. G., Lyoo W. S., Lee S. C. // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 152. pp. 1285-1292.
9. Hou H., Zhou R., Wu P., Wu L. // *Chemical engineering journal*. 2012. Vol. 211. pp. 336-342.
10. Dong L., Zhu Z., Qiu Y., Zhao J. // *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 165. pp. 827-834.
11. Везенцев А.И., Данг Минь Тхуи, Перистая Л.Ф. Сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции, 30 декабря 2017 г., Тамбов. 2017. Т. 2. С. 30-32
12. Wang Y., Chen N., Wei W., Cui J. et al., *Desalination*. 2011. Vol. 276. pp. 161-168.
13. Jie W., Yubao L. // *European Polymer Journal*. 2004, Vol. 40, pp. 509-515.

14. Zhirong L., Uddin M. A., Zhanxue S. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2011. Vol. 79. pp. 1013-1016.
15. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев. Наукова думка. 1975. 329 с.
16. Tyagi B., Chudasama C.D., Jasra R.V. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2006. Vol. 64. pp. 273-278.
17. Shahmohammadi M., Jahandideh R., Behnamghader A., Rangie M. // *International Journal of Nano Dimension*. 2010. Vol. 1. pp. 41-45.
18. Thamaraiselvi T. V., Prabakaran K., Rajeswari S. // *Trends Biomater Artif Organs*. 2006. Vol. 19. pp. 81-83.
19. Захаров Н.А., Сенцов М.Ю. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2011. Т. 11. № 2. С. 177-184.
20. Umar M., Friis H., Khan A. S., Kassi A. M., Kasi A. K. // *Journal of Asian Earth Sciences*. 2011. Vol. 40. pp. 622-635.
21. Bui Quang Cu, Nguen Hoai Chao, Vesentsev A. I., Bukhanov V. D. et al. *Research result*. 2016. Vol. 2. pp. 63-74.
22. Карнаузов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск. Наука. 1999. 470 с.
23. El Shafei G.M., Philip C.A., Moussa N.A. // *Journal of colloid and interface science*. 2004. Vol. 277. pp. 410-416.
24. Вячеславов А.С., Померанцева Е.А. Методическая разработка: Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота. М. 2006. 55 с.
25. Дубинин М. М. Пористая структура и адсорбционные свойства активных углей. М. 1965. 70 с.
26. Арипов Э. А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование. "ФАН" УзССР. 1970. 240 с.
27. Комаров В.С., Ратько А.И. Адсорбенты: получение, структура, свойства. Минск. Беларусь.наука. 2009. 256 с.

References

1. Vesentsev A.I., Goldovskaya L.F., Volovicheva N.A., Korol'kova S.V. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, Vol. 8, No. 5, pp. 807-811.
2. Gupta N., Kushwaha A.K., Chattopadhyaya M.C., *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012, Vol. 43, pp. 125-131. DOI: 10.1016/j.jtice.2011.07.009
3. Wang Y.-J., Chen J.H., Cui Y.X., Wang S.Q., Zhou D.M., *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Vol. 162, pp. 1135-1140. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.001
4. Dybowska A., Manning D. A., Collins M. J., Wess T. et al., *Science of the total environment*, 2009, Vol. 407, pp. 2953-2965. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.12.053
5. Corami A., Mignardi S., Ferrini V., *Journal of Hazardous Materials*, 2007, Vol. 146, pp. 164-170. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.12.003
6. Smičiklas I., Onjia A., Raičević S., Janačković Đ., Mitrić M., *Journal of Hazardous Materials*, 2008, Vol. 152, pp. 876-884. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.056
7. Jang S.H., Jeong Y.G., Min B.G., Lyoo W.S. et al., *Journal of Hazardous Materials*, 2008, Vol. 159, pp. 294-299. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.02.018
8. Jang S.H., Min B.G., Jeong Y.G., Lyoo W.S. et al., *Journal of Hazardous Materials*, 2008, Vol. 152, pp. 1285-1292. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.08.003
9. Hou H., Zhou R., Wu P., Wu L., *Chemical engineering journal*, 2012, Vol. 211, pp. 336-342. DOI: 10.1016/j.cej.2012.09.100
10. Dong L., Zhu Z., Qiu Y., Zhao J., *Chemical Engineering Journal*, 2010, Vol. 165, pp. 827-834. DOI: 10.1016/j.cej.2010.10.027
11. Vesentsev A. I., Dang Minh Thuy, Peristaya L.F., Collection of scientific papers on the materials of the international scientific-practical conference, December 30, 2017, Tambov, 2017, Vol. 2, pp. 30-32
12. Wang Y., Chen N., Wei W., Cui J., Wei Z., *Desalination*, 2011, Vol. 276, pp. 161-168. DOI: 10.1016/j.desal.2011.03.033
13. Jie W., Yubao L., *European Polymer Journal*, 2004, Vol. 40, pp. 509-515. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2003.10.028
14. Zhirong L., Uddin M. A., Zhanxue S., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2011, Vol. 79, pp. 1013-1016. DOI: 10.1016/j.saa.2011.04.013
15. Tarasevich U.I., Ovcharenko F.D. Adsorption on clay minerals., Kiev, Naukova Dumka, 1975, 329 p.

16. Tyagi B., Chudasama C.D., Jasra R.V., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2006, Vol. 64, pp. 273-278. DOI: 10.1016/j.saa.2005.07.018
17. Shahmohammadi M., Jahandideh R., Behnamghader A., Rangie M., *International Journal of Nano Dimension*, 2010, Vol. 1, pp. 41-45. DOI: 10.7508/IJND.2010.0X.004
18. Thamaraiselvi T. V., Prabakaran K., Rajeswari S., *Trends Biomater Artif Organs*, 2006. Vol. 19. pp. 81-83.
19. Zakharov N.A., Sentsov M.Y., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2011, Vol. 11, No 2, pp. 177-184.
20. Umar M., Friis H., Khan A. S., Kassi A. M. et al., *Journal of Asian Earth Sciences*, 2011, Vol. 40, pp. 622-635. DOI: 10.1016/j.jseaes.2010.10.014
21. Bui Quang Cu, Nguen Hoai Chao, Vesentsev A.I., Bukhanov V.D. et al., *Research result*, 2016, Vol. 2, pp. 63-74. DOI: 10.18413/2500-235X -2016-2-3-63-74
22. Karnaukhov A.P., *Adsorbtsiya. Tekstura dispersnykh i poristykh materialov*, Novosibirsk, Nauka Publ, 1999, 470 p.
23. El Shafei G.M., Philip C.A., Moussa N.A., *Journal of colloid and interface science*, 2004, Vol. 277, pp. 410-416. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.05.002
24. Vyacheslavov A. S., Pomerantseva E. A., *Metodicheskaya razrabotka: Izmerenie ploshchadi poverkhnosti i poristosti metodom kapillyarnoi kondensatsii azota*, M., 2006, 55 p.
25. Dubinin M. M., *Poristaya struktura I adsorbtsionnye svoistva aktivnykh uglei*, M., 1965, 70 p.
26. Aripov E. A., *Prirodnye mineral'nye sorbenty, ikh aktivirovanie i modifitsirovanie, "FAN" UzSSR*, 1970, 240 p.
27. Komarov V. S., Rat'ko A. I., *Adsorbenty: poluchenie, struktura, svoistva*, Minsk, Belarus.nauka Publ, 2009, 256 p.

Везенцев Александр Иванович - д.т.н., профессор, зав. кафедрой общей химии Института инженерных технологий и естественных наук, ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», НИУ «БелГУ», Белгород

Перистая Лидия Федотовна – доцент кафедры общей химии Института инженерных технологий и естественных наук, ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», НИУ «БелГУ», Белгород

Данг Минь Тхуй - аспирант 3 года обучения, ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», НИУ «БелГУ», Белгород.

Михайлюкова Мария Олеговна - аспирант 3 года обучения, ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», НИУ «БелГУ», Белгород.

Vezentsev Aleksandr I. – doctor of technical sciences, professor, head of department of the general chemistry of Institute of engineering technologies and natural sciences, Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «Belgorod National Research University», Belgorod., E-mail: vesentsev@bsu.edu.ru

Peristaya Lidiya F. – assistant professor of department of the general chemistry of Institute of engineering technologies and natural sciences, Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «Belgorod National Research University», Belgorod.

Dang Minh Thuy - PhD student of the 3rd year, Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «Belgorod National Research University», Belgorod

Mikhailyukova Mariya O. - PhD student of the 3rd year, Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «Belgorod National Research University», Belgorod.