
doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.04.088>

УДК 544.723:546.766:546:791:544.723.21

Н.В. Жданюк¹, І.А. Ковальчук², Б.Ю. Корнілович¹

¹ НТУ України “Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського”

² Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ

E-mail: zhdanyukn.kpi@gmail.com

Сорбція іонів урану(VI) залізовмісними наноккомпозитами на основі монтморилоніту

Представлено членом-кореспондентом НАН України Б.Ю. Корніловичем

Досліджено фізико-хімічні особливості сорбції іонів U(VI) композитами на основі монтморилоніту та органо-монтморилоніту, модифікованих нанорозмірним залізом. Проведено електронно-мікроскопічні дослідження отриманих матеріалів. Показано можливість їх використання для очищення підземних вод із застосуванням сучасних природоохоронних технологій.

Ключові слова: стабілізоване нанодисперсне залізо, монтморилоніт, органо-монтморилоніт, сорбція, уран(VI).

Сорбційні матеріали на основі нанодисперсного заліза останнім часом привертають значну увагу внаслідок їх високих сорбційних характеристик разом з їх достатньо низькою вартістю [1]. Однак істотним недоліком дисперсій чистого нанодисперсного заліза у разі їх безпосереднього використання в ремедіаційних технологіях є те, що вони мають низьку агрегативну стійкість і легко окиснюються, що зменшує ефективність отриманого матеріалу як сорбенту.

Для стабілізації наночастинок використовують різноманітні підходи, проте одним з найефективніших є їх іммобілізація на твердій поверхні, що значно підвищує стійкість таких систем [2]. Як тверда фаза для синтезу може бути використаний широкий спектр різноманітних органічних або неорганічних матеріалів, серед яких істотні переваги мають природні шаруваті та шарувато-стрічкові силікати, що поєднують високу питому поверхню і реакційну здатність зразків з їх низькою вартістю [2–4]. Фізико-хімічні характеристики одержаних наноккомпозитів можуть змінюватися в широкому діапазоні залежно від умов синтезу, а також властивостей поверхні твердої фази і в тому числі від її гідрофільно-гідрофобного балансу [5, 6].

Застосування сорбентів на основі нанодисперсного заліза є особливо перспективним для неорганічних токсикантів, механізм видалення яких може включати як сорбційні, так і окисно-відновлювальні процеси. Серед таких токсикантів одними з найнебезпечніших є

© Н.В. Жданюк, І.А. Ковальчук, Б.Ю. Корнілович, 2018

сполуки урану, який залежно від окисно-відновлювальних умов може, переважно, знаходитись у водних системах у формі U(IV) або U(VI) [7].

Метою даного дослідження є вивчення вилучення U(VI) залізовмісними наноконкомпозитами на основі шаруватого силікату – монтморилоніту та модифікованого поверхнево-активною речовиною органомонтморилоніту.

Як об'єкт дослідження був узятий попередньо очищений седиментаційним методом від домішок кварцу монтморилоніт Черкаського родовища (Україна) із загальною структурною формулою $(Ca, Na)_{0,2}(Al, Mg, Fe)_2[(Si, Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$ та катіонною обмінною ємністю 1,0 ммоль/г. Для подальших експериментів використовували Na-форму мінералу, яку отримували шляхом триразової обробки 1 М розчином NaCl очищених природних зразків з наступним багаторазовим відмиванням (далі МТ).

Органомодифіковані зразки мінералу (ОМТ) отримували з використанням катіонної поверхнево-активної речовини (ПАР) – гексадецилтриметиламоній бромід (ГДТМА), $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$ ("Sigma-Aldrich") із співвідношенням модифікатора ГДТМА до катіонообмінної ємності (КОЄ) мінералу 1 : 1 за відомими методиками [8].

МТ та ОМТ з нанесеним на поверхню нанорозмірним залізом (FeMT і FeOMT) отримували відновленням солі $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ боргідридом натрію ($NaBH_4$, "Merck") з відповідних водних дисперсій мінералів [9]. Масове співвідношення Fe^0 до вихідного мінералу в отриманих зразках становило 0,1 : 1. Для порівняльних експериментів за аналогічною методикою було синтезовано чисте нульвалентне нанодисперсне залізо (Fe).

Для рентгенографічних досліджень використовували дифрактометр ДРОН-4-03 з CuK_{α} -випромінюванням у діапазоні кутів 2θ від 3 до 60°.

Трансмісійні електронно-мікроскопічні дослідження виконували на електронному мікроскопі ПЕМ-У із цифровою системою виводу зображення САІ-01А.

Сорбційні експерименти проводили з використанням солі тригідросульфату урану $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ у статичних умовах при кімнатній температурі та заданій іонній силі при безперервному струшуванні зразків протягом 1 год (об'єм водної фази – 50 см³, наважка сорбенту – 0,1 г). Після встановлення адсорбційної рівноваги водну фазу відділяли центрифугуванням та визначали в ній рівноважну концентрацію металу спектрофотометричним методом на приладі UNICO 2100UV з використанням реагенту арсеназо III.

Як видно з рис. 1 (крива 1), на дифрактограмі вихідного МТ спостерігається чіткий базальний рефлекс 1,24 нм, що характерно для цього мінералу в повітряно-сухому стані. У результаті модифікування зразків з використанням катіонної ПАР відбувається заміщення обмінних катіонів на поверхні мінералу. Про це свідчить збільшення до 1,87 нм значення базального рефлексу на дифрактограмі органомодифікованого МТ (див. рис.1, крива 2) вна-

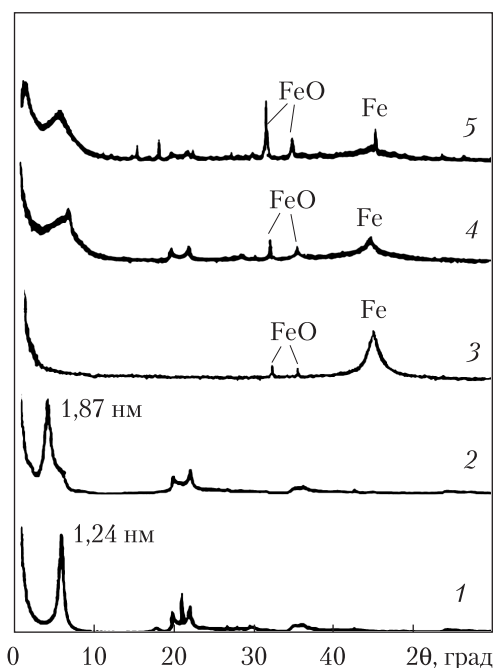


Рис. 1. Дифрактограми зразків: 1 – МТ; 2 – ОМТ; 3 – Fe; 4 – FeMT; 5 – FeOMT

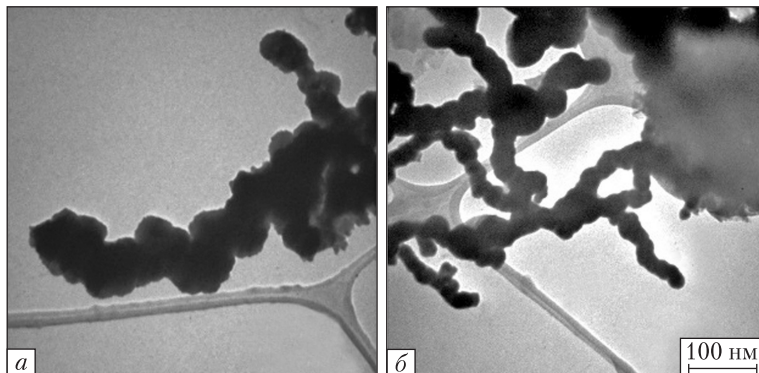


Рис. 2. Трансмісійні електронно-мікроскопічні знімки зразків Fe (а) та FeOMT (б)

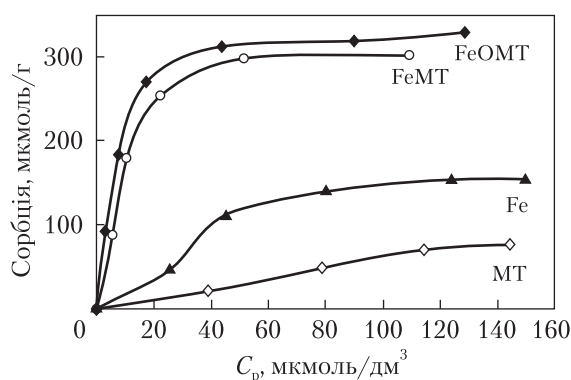


Рис. 3. Ізотерми сорбції іонів U(VI)

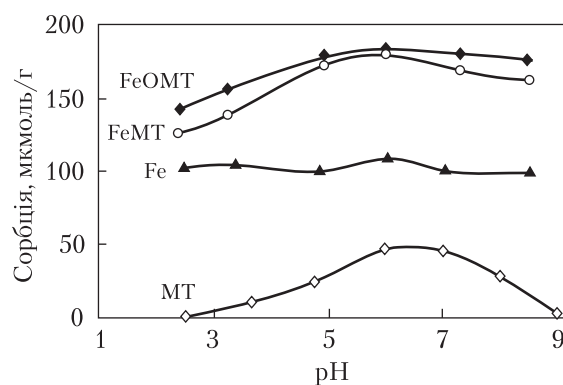


Рис. 4. Залежність сорбції іонів U(VI) від рН

слідок розсування структурних пакетів мінералу при заміщенні обмінних катіонів у його міжшаровому просторі на великі молекули ГДТМА.

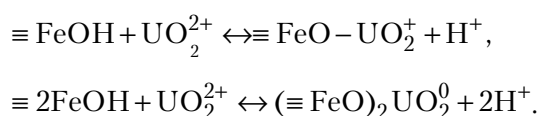
На дифрактограмах зразків MT і OMT після нанесення на їх поверхню шару нанорозмірного заліза (див. рис. 1, криві 4, 5) фіксуються рефлекси при $44,9^\circ$ і $35,8^\circ$, що вказують на наявність у складі композиційного сорбенту кристалічних фаз нульвалентного заліза (α -Fe), оксиду заліза (FeO), а також, у разі менших значень 2θ , гетиту (FeOOH) [10].

Результати електронно-мікроскопічних досліджень свідчать про істотну відмінність у дисперсній структурі одержаних зразків. Розмір частинок заліза, що одержані з чистих розчинів солі $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і з розчинів, які містять також дисперсні частинки MT чи OMT, знаходиться в діапазоні від десятків до декілька сотень нанометрів (рис. 2). Однак частинки заліза в зразках, що одержані з чистих розчинів, утворюють з первинних наночастинок сферичні агрегати діаметром 20–100 нм, які поєднані в безперервну просторову сітку (див. рис. 2, а). У зразках з MT чи OMT частина нанодисперсного заліза також утворює ланцюжки, що зв'язані з поверхнею мінералів. Однак значна частина заліза фіксується на поверхні глинистих частинок у вигляді окремих агрегатів меншого розміру (див. рис. 2, б).

Для іонів U(VI) характерним є здатність утворювати у водному середовищі широкий спектр різних за природою комплексів при різних значеннях рН. Коли значення рН близькі до нейтральних та в умовах контакту з повітрям, що відповідає поверхневим водам, домінуючою формою U(VI) в розчинах є ураніл-іон UO_2^{2+} і його гідросокомплекс UO_2OH^+ ,

$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ та ін. [11]. Ізотерми сорбції іонів урану на досліджених сорбентах, які одержані при рН середовища 7, свідчать про те, що сорбційні характеристики модифікованого наночастинками заліза МТ значно вищі, ніж у вихідного мінералу і, навіть, ніж у чистого нанодисперсного заліза (рис. 3).

Таке співвідношення ефективності для цих зразків зберігається в достатньо широкому діапазоні значень рН водного середовища (рис. 4). При цьому значення величин сорбції для залізовмісних зразків Fe, FeMT і FeOMT у значно меншому ступені залежить від рН середовища, ніж для зразків чистого мінералу. Відповідна крива для останнього має характерний куполоподібний вигляд з максимумом при нейтральних рН, коли має місце максимальна дисоціація гідроксильних груп $-\text{Si}(\text{Al})-\text{OH}$ на бічних гранях силікатних частинок з утворенням у процесі сорбції поверхневих комплексів [7]. Механізм сорбції іонів урану (VI) нанодисперсними частинками заліза може також включати утворення складних поверхневих комплексів [11]:



Іншою ймовірною причиною видалення іонів урану з розчину є можливе відновлення U(VI) до U(IV) нульвалентним нанодисперсним залізом з окисненням останнього до Fe^{2+} або Fe^{3+} [7]. При цьому можливе утворення практично нерозчинних сполук чотиривалентного урану типу уранініту та ін., з подальшим осадженням на поверхні частинок нанозаліза. Це також обумовлює підвищення ступеня видалення урану з розчинів.

Таким чином, використання природного та органомодифікованого МТ як підложки для іммобілізації наночастинок заліза показало їх перспективність для синтезу залізовмісних нанорозмірних сорбентів, при цьому органомодифікація поверхні частинок мінералу з використанням катіонного ПАР ГДТМА дає змогу одержати матеріал з кращими сорбційними властивостями.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Fu F., Dionysiou D., Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. *J. Hazard. Mater.* 2014. **267**. P. 194–205. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.062>
2. Trujillo-Reyes J., Peralta-Videa J.R., Gardea-Torresdey J.L. Supported and unsupported nanomaterials for water and soil remediation: Are they a useful solution for worldwide pollution? *J. Hazard. Mater.* 2014. **280**. P. 487–503. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.029>
3. Üzümlü Ç., Shahwan T., Eroğlu A.E., Hallam K.R., Scott T.B., Lieberwirth I. Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu^{2+} and Co^{2+} ions. *Appl. Clay Sci.* 2008. **43**. P. 172–181. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.030>
4. Shahwan T., Üzümlü Ç., Eroğlu A.E., Lieberwirth I. Synthesis and characterization of bentonite/iron nanoparticles and their application as adsorbent of cobalt ions. *Appl. Clay Sci.* 2010. **47**. P. 257–262. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.10.019>
5. Li S., Wu P., Li H., Zhu N., Li P., Wu J., Wang X., Dang Z. Synthesis and characterization of organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. *Appl. Clay Sci.* 2010. **50**. P. 330–336. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.08.021>

6. Pang Z., Yan M., Jia X., Wang Z., Chen J. Debromination of decabromodiphenyl ether by organo-montmorillonite supported nanoscale zero-valent iron: Preparation, characterization and influence factors. *J. Environ. Sci.* 2014. **26**. P. 483–491. doi: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60419-2](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60419-2)
7. Корнілович Б.Ю., Сорокін О.Г., Павленко В.М., Кошик Ю.Й. Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості. Київ, 2011. 156 с.
8. Ковальчук І.А., Голембіовський А.О., Корнілович Б.Ю. Сорбція іонів Cr(VI) та U(VI) палигорськітом, модифікованим катіонними поверхнево-активними речовинами. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2011. № 11. С. 131–136.
9. Zhdanyuk N., Kovalchuk I., Kornilovyich B. Obtaining stabilized nanodispersed iron based on organofilized montmorillonite. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* 2016. № 5/6. С. 23–28. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.79452>
10. Brindley G., Brown G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. London: Miner. 1980. 496 p.
11. Шпак А.П., Трачевский В.В., Карбовский В.Л. Физико-химия актиноидов. Киев: Академперіодика, 2002. 258 с.
12. Shin Y., Bae S., Lee W. Formation of surface mediated iron colloids during U(VI) and nZVI interaction. *Adv. Environ. Res.* 2013. **2**, Iss. 3. P. 167–177. doi: <https://doi.org/10.12989/aer.2013.2.3.167>

Надійшло до редакції 29.12.2017

REFERENCES

1. Fu, F., Dionysiou, D. & Liu, H. (2014). The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. *J. Hazard. Mater.*, 267, pp. 194-205. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.062>
2. Trujillo-Reyes, J., Peralta-Videa, J. R. & Gardea-Torresdey, J. L. (2014). Supported and unsupported nanomaterials for water and soil remediation: Are they a useful solution for worldwide pollution? *J. Hazard. Mater.*, 280, pp. 487-503. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.029>
3. Üzümlü, Ç., Shahwan, T., Eroğlu, A. E., Hallam, K. R., Scott, T.B. & Lieberwirth, I. (2008). Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu²⁺ and Co²⁺ ions. *Appl. Clay Sci.*, № 43, pp. 172-181. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.030>
4. Shahwan, T., Üzümlü, Ç., Eroğlu, A. E. & Lieberwirth, I. (2010). Synthesis and characterization of bentonite/iron nanoparticles and their application as adsorbent of cobalt ions. *Appl. Clay Sci.*, 47, pp. 257-262. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.10.019>
5. Li, S., Wu, P., Li, H., Zhu, N., Li, P., Wu, J., Wang, X. & Dang, Z. (2010). Synthesis and characterization of organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. *Appl. Clay Sci.*, 50, pp. 330-336. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.08.021>
6. Pang, Z., Yan, M., Jia, X., Wang, Z. & Chen, J. (2014). Debromination of decabromodiphenyl ether by organo-montmorillonite supported nanoscale zero-valent iron: Preparation, characterization and influence factors. *J. Environ. Sci.*, 26, pp. 483-491. doi: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60419-2](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60419-2)
7. Kornilovych, B. Yu., Sorokin, O. H., Pavlenko, V. M. & Koshyk, Yu. I. (2011). Nature protection technologies in uranium mining and processing industries. Kiev (in Ukrainian).
8. Kovalchuk, I. A., Golembiowsky, A. O. & Kornilovych, B. Yu. (2011). Sorption of Cr(VI) and U(VI) ions by palygorskite modified with cationic surfactants. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 11, pp. 131-136 (in Ukrainian).
9. Zhdanyuk, N., Kovalchuk, I. & Kornilovyich, B. (2016). Obtaining stabilized nanodispersed iron based on organofilized montmorillonite. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, No. 5/6, pp. 23-28. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.79452>
10. Brindley, G. & Brown, G. (1980). Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. London: Miner.
11. Shpak, A. P., Trachevskyy, V. V. & Karbovskyy, V. L. (2002). Physical chemistry of actinides. Kiev: Akademperіodyka (in Russian).

12. Shin, Y., Bae, S. & Lee, W. (2013). Formation of surface mediated iron colloids during U(VI) and nZVI interaction. *Adv. Environ. Res.*, 2, Iss. 3, pp. 167-177. doi: <https://doi.org/10.12989/aer.2013.2.3.167>

Received 29.12.2017

Н.В. Жданюк¹, И.А. Ковальчук², Б.Ю. Корнилович¹

¹ НТУ Украины "Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского"

² Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев

E-mail: zhdanyukn.kpi@gmail.com

СОРБЦИЯ ИОНОВ УРАНА (VI) ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИМИ НАНОКОМПЗИТАМИ НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА

Исследованы физико-химические особенности сорбции ионов U(VI) композитами на основе монтмориллонита и органоментмориллонита, модифицированных наноразмерным железом. Проведено электронно-микроскопическое исследование полученных материалов. Показана возможность их использования при очистке подземных вод с применением современных природоохранных технологий.

Ключевые слова: наноразмерное железо, монтмориллонит, органоментмориллонит, сорбция, уран(VI).

N.V. Zhdanyuk¹, I.A. Kovalchuk², B.Yu. Kornilovych¹

¹ NTU of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

² Institute of Sorption and Endoecology Problems of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: zhdanyukn.kpi@gmail.com

SORPTION OF URANIUM(VI) IONS BY IRON-CONTAINING NANOCOMPOSITES BASED ON MONTMORILLONITE

We have studied physico-chemical features of the sorption of U (VI) ions by composites based on montmorillonite and organomontmorillonite modified by nanosized iron. The electron microscopic study of the obtained materials is performed. The possibility of their use in the purification of groundwater with the use of modern environmental technologies is shown.

Keywords: nZVI, montmorillonite, organomontmorillonite, sorption, uranium(VI).