

І. В. Пилипенко, І. А. Ковальчук,
член-кореспондент НАН України Б. Ю. Корнілович

Сорбція іонів урану та хрому Zr/Al-пілардованим монтморилонітом

Синтезовано зразки пілардованого монтморилоніту полігідроксокомплексами цирконію й алюмінію та підтверджено заміщення міжшарових обмінних катіонів натрію на ці полігідроксокомплекси методами ІЧ спектроскопії та рентгенографічного аналізу. Показано, що монтморилоніт, пілардований змішаними полігідроксокомплексами, проявляє значно вищі адсорбційні властивості в широкому діапазоні рН щодо іонів урану (VI) та хрому (VI) у порівнянні з вихідним та модифікованим полігідроксокомплексами одного типу монтморилонітом.

Одним з важливих напрямів у технології очищення стічних вод є застосування в сорбційних процесах іонообмінних матеріалів на основі дешевої мінеральної сировини, в тому числі на основі глинистих мінералів. Для покращення їх сорбційних властивостей широко використовуються різноманітні методи, такі як кислотна активація, термічна обробка, модифікування поверхні різноманітними органічними сполуками, механохімічна активація тощо.

В останні роки значна увага приділяється модифікуванню шаруватих силікатів з набухаючою структурою шляхом введення в міжшаровий простір багатозарядних полігідроксокомплексів (ПГК) різних металів при подальшій термічній обробці для закріплення пористої структури з отриманням так званих пілардованих або стовпчастих глин [1, 2]. Найбільш широко з цією метою застосовується іон алюмінію, що здатний в певних умовах утворювати складний ПГК $[Al_{13}O_{14}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (іон Кеггіна). Серед стовпчастих глин можна виділити такі, що модифіковані двома типами ПГК або якщо ПГК утворений двома різними металами [1–5].

Отримані таким чином так звані пілардовані або стовпчасті глинисті мінерали знайшли застосування насамперед як каталізатори [2]. В той самий час сорбційні властивості цих матеріалів вивчено меншою мірою, а саме, глинистих мінералів, які модифіковані двома (або більше) катіонами, хоча отримані дотепер дані свідчать про їх перспективність відносно видалення токсикантів, що знаходяться в аніонних формах [6–10]. Як відомо, високу селективність щодо таких небезпечних неорганічних забруднювачів, як радіонукліди, мають сорбенти на основі сполук цирконію [11]. Тому нами було досліджено особливості процесів сорбції природного радіонукліда урану, а також іонів хрому Zr- й Zr/Al-пілардованим монтморилонітом, що є предметом вивчення у даному повідомленні.

За об'єкт дослідження обрано шаруватий силікат зі структурним пакетом типу 2 : 1 — монтморилоніт Черкаського родовища, який попередньо очищали седиментаційним методом та переводили в Na-форму.

Синтез Zr- й Zr/Al-пілардованого монтморилоніту здійснювали з використанням оксохлориду цирконію ($ZrOCl_2 \times 8H_2O$) та хлориду алюмінію ($AlCl_3 \times 6H_2O$) за описаною раніше методикою [7]. До 2% суспензії Na-форми монтморилоніту додавали розчин, який містив ПГК відповідного металу або суміші металів у відсотковому співвідношенні: 0, 25, 50, 75, 100 із розрахунку 5 ммоль металу на 1 г мінералу. Отриману суспензію перемішували впродовж

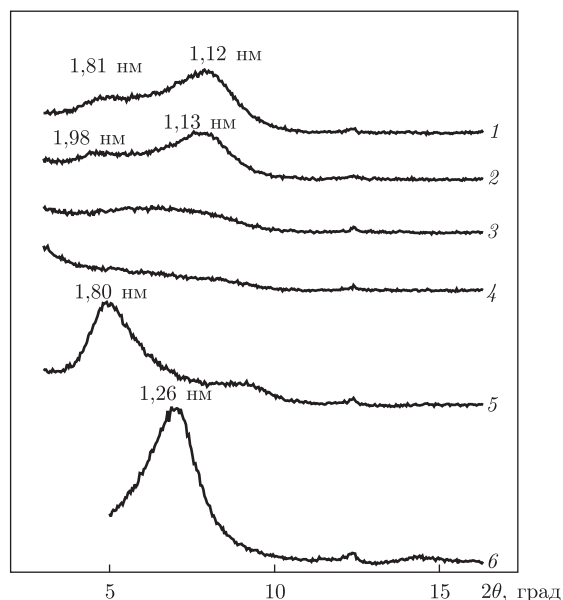


Рис. 1. Дифрактограми зразків пілардованого та вихідного монтморилоніту:
 1 – Zr-P; 2 – Zr75Al25-P; 3 – Zr50Al50-P; 4 – Zr25Al75-P; 5 – Al-P; 6 – Na-MMT

12 год, осад відділяли декантуванням та промивали кілька разів дистильованою водою до відсутності хлорид-іонів у промивній воді. Промитий осад висушували при 105 °С та подрібнювали до фракції $\leq 0,2$ мм.

Рентгенографічний аналіз вихідного та модифікованих зразків проводили з використанням орієнтованих препаратів за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 в інтервалі від 2 до 60° 2θ із застосуванням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання. ІЧ спектроскопічні дослідження відповідних зразків виконували методом таблетування в КВг фур'є-спектрометрі Spectrum-2000 ("Perkin-Elmer") у діапазоні від 450 до 4000 cm^{-1} при двадцятиразовому скануванні.

Сорбційні експерименти проводили з використанням розчинів, що містили іони урану (VI) та хрому (VI), які готували із сульфату уранілу ($\text{UO}_2\text{SO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$) та біхромату калію ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Оптимальний час контакту для встановлення адсорбційної рівноваги становив 1 год, наважка адсорбенту 0,1 г. рН у системі змінювали за допомогою розчинів HCl й NaOH різної концентрації. Іонну силу розчинів з концентрацією 0,01 моль/л встановлювали 1 моль/л NaClO_4 . Залежність величини адсорбції від рН розчину визначали з урахуванням вихідної концентрації 100 мкмоль/л. Визначення залишкової концентрації урану (VI) та хрому (VI) проводили за допомогою спектрофотометричного методу на спектрофотометрі UNICO-UV 2100. Рівноважну концентрацію урану (VI) встановлювали з використанням реагенту Арсеназо III, а хрому (VI) — дифенілкарбазиду.

Як свідчать дані рентгенографічного аналізу на дифрактограмах орієнтованих зразків Al-пілардованого монтморилоніту порівняно з вихідними зразками спостерігається зсув базального рефлексу в бік менших кутів до 1,80 нм, що вказує на заміщення міжшарових обмінних катіонів натрію на більші за розміром ПГК алюмінію (рис. 1). Збільшення міжшарового простору спостерігається і для Zr-монтморилоніту (1,81 нм). Проте для зразків Zr/Al-монтморилоніту на дифрактограмах спостерігаються відповідні розмиті базальні рефлекси, поряд з такими близько 1,12–1,13 нм, що пояснюється неповним заміщенням обмінних катіонів і, таким чином, меншим ступенем досконалості утворених структур.

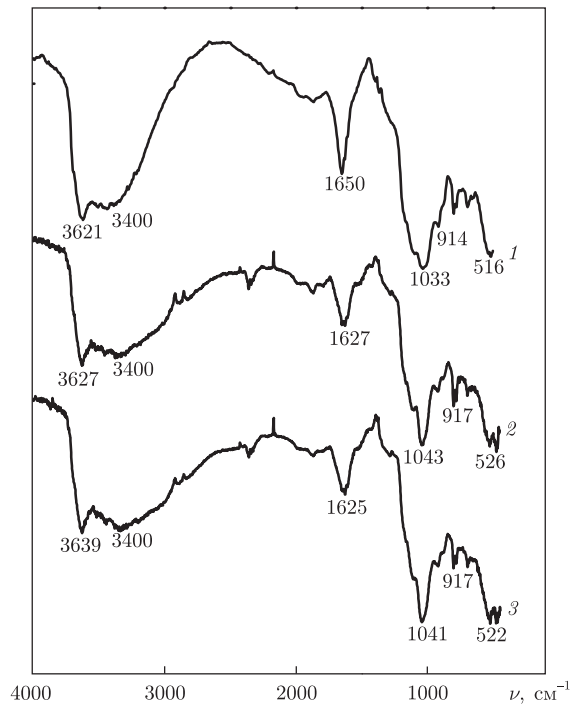


Рис. 2. ІЧ-спектри вихідного та пілардованого монтморилоніту: 1 — Na-MMT; 2 — Zr50Al50-P; 3 — Zr-P

Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів (рис. 2) вказує на розширення смуги близько 3400 cm^{-1} (валентні коливання ОН-груп адсорбованої води), що зумовлено збільшенням вмісту води в міжшарових проміжках мінералу внаслідок міграції великих ПКГ у міжшаровий простір і розсування структурних пакетів монтморилоніту. Непрямим підтвердженням фіксації ПКГ у структурі мінералу є і зсув смуг вихідного мінералу при 1033 , 914 й 516 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$, Al_2OH й Si-O-Al коливання відповідно) в короткохвильову область.

Адсорбційні властивості пілардованих глин головним чином визначаються взаємодією адсорбат — активний центр. Такими активними центрами є гідроксильні групи самого мінералу, а також ті, що належать ПКГ металів у міжшаровому просторі.

Як видно з рис. 3, *a* величини сорбції хрому на пілардованих зразках монтморилоніту, так само як і на вихідному мінералі значною мірою залежать від рН розчину. Такий характер отриманих кривих обумовлений як особливостями хімії поверхні модифікованих глин, так і станом хрому у водних розчинах при різних рН. Відомо, що в кислому та слабкокислому середовищі в діапазоні рН 1–6 превалюючою формою хрому є HCrO_4^- , а при рН вище 6 — CrO_4^{2-} . На відміну від вихідного монтморилоніту, який має негативний заряд у всьому діапазоні рН, точка нульового заряду для пілардованих зразків лежить в слабкокислій області (рН 4) і відповідно потенціал ζ має позитивні значення при нижчих значеннях рН [5, 8]. Це і обумовлює сорбцію негативно заряджених форм хрому на пілардованих зразках у кислій області. При введенні в систему одночасно двох металів також спостерігаються значні величини сорбції в кислому та нейтральному середовищі, що найімовірніше пов'язано з формуванням у міжшаровому просторі мінералів поліоксокатіонів $[\text{Al}_x\text{Zr}_y(\text{OH})_z(\text{H}_2\text{O})_n]^{(3x+4y-z)+}$ [5].

Отримані при рН 6 ізотерми сорбції хрому вказують на високі адсорбційні властивості пілардованих глин (див. рис. 3, *b*). При цьому найвищі значення мають глини, що були

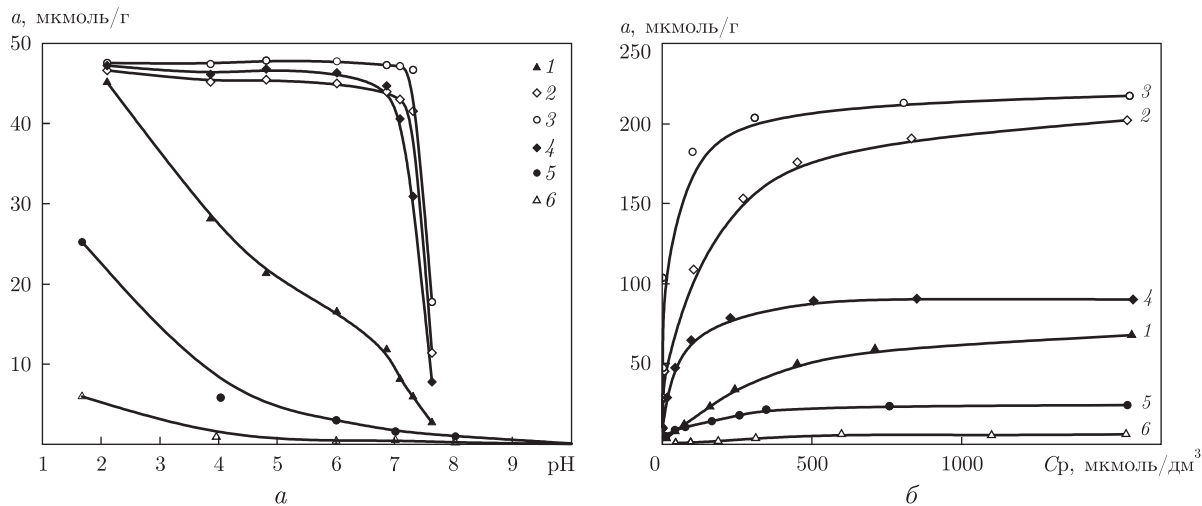


Рис. 3. Залежність величин сорбції хрому (VI) від рН розчину (а) та ізотерми сорбції хрому (VI) на зразках пілардованого монтморилоніту.

Тут і на рис. 4: 1 – Zr-P; 2 – Zr75Al25-P; 3 – Zr50Al50-P; 4 – Zr25Al75-P; 5 – Al-P; 6 – Na-MMT

модифіковані двома катіонами в усьому інтервалі мольних співвідношень Zr/Al. Екстремальний характер залежності величин сорбції від складу міжшарових ПГК ймовірно обумовлений обмеженим концентраційним діапазоном можливого утворення змішаних Zr/Al комплексів. Обраховані величини коефіцієнтів рівнянь Фрейндліха $a = bC_p^{1/n}$ та Ленгмюра $a = ka_{\infty}C_p/(1 + kC_p)$ наведені в табл. 1.

Криві залежності величин сорбції урану від рН розчину на вихідному та модифікованому монтморилоніті мають принципово інший характер, ніж у випадку сорбції хрому, що пов'язано з більш складною хімічною поведінкою цього елемента у водних розчинах (рис. 4, а). Так, у кислому та слабкокислому середовищі найбільш ймовірною його формою є позитивно заряджений іон уранілу UO_2^{2+} [12, 13]. Це зумовлює практичну відсутність сорбції цих форм на позитивно заряджених ПГК у міжшаровому просторі модифікованого мінералу. При підвищенні рН, поряд з різким зменшенням катіонних форм урану, збільшується вміст нейтральних або навіть негативно заряджених продуктів гідролізу $UO_2(OH)_2$, UO_2CO_3 , $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$ і інших, які добре сорбуються на позитивно заряджених ділянках структури модифікованих мінералів.

Таблиця 1. Коефіцієнти емпіричних рівнянь хрому (VI) та урану (VI) на зразках пілардованих та вихідному мінералах при рН 6,0

Зразок	За Фрейндліхом			За Ленгмюром		
	b	n	R^*	k	a_{∞} , мкмоль/г	R^*
Zr-P	2,52**	2,29	0,9615	0,00029	238,72	0,8906
	3,91***	1,74	0,9934	0,0028	233,26	0,9952
Zr50Al50-P	39,41	5,78	0,9560	0,4074	108,46	0,9147
	39,93	4,36	0,9232	0,0356	165,14	0,9899
Al-P	2,06	2,71	0,9982	0,0220	17,87	0,9822
	2,67	1,73	0,9413	0,0031	160,33	0,9733
Na-MMT	0,029	1,29	0,8792	0,0006	17,87	0,9238
	13,88	3,95	0,8838	0,0134	77,78	0,9508

* R – кореляційний коефіцієнт; ** – хром; *** – уран.

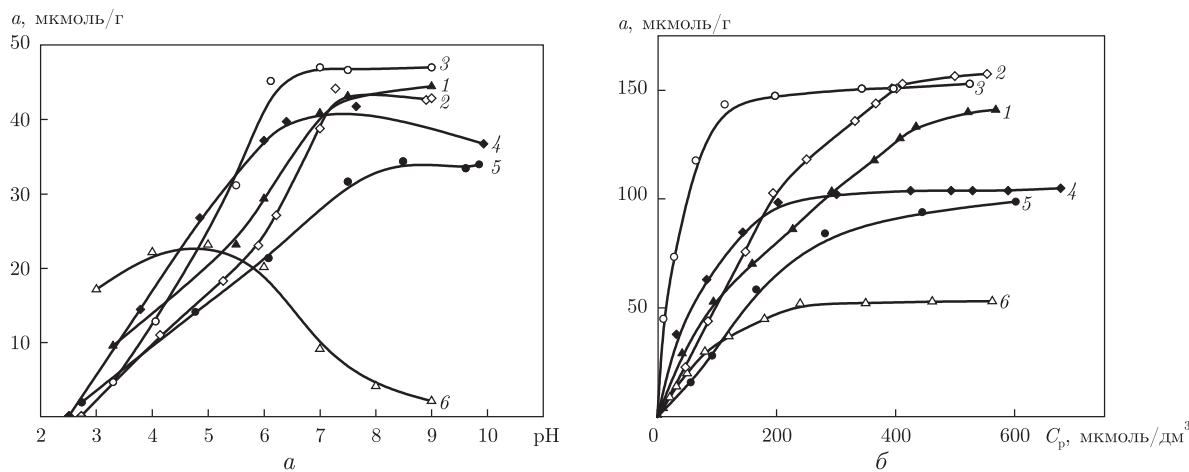


Рис. 4. Залежність величин сорбції урану (VI) від рН розчину (а) та ізоТЕРМИ сорбції урану (VI) (б) на зразках пілардованого монтморилоніту

Як свідчать ізоТЕРМИ сорбції урану, що отримані при рН 6, модифіковані зразки мали значно кращі сорбційні характеристики, ніж вихідний монтморилоніт (рис. 4, б). При цьому, як і у випадку хрому, найвищі значення сорбції були встановлені для змішаних Al/Zr-модифікованих глин.

Таким чином, отримані змішані Al/Zr-пілардовані монтморилоніти мають покращені сорбційні характеристики порівняно з вихідним мінералом, що дає змогу рекомендувати цей клас матеріалів як дешеві й ефективні сорбенти для видалення з поверхневих та стічних вод таких небезпечних токсикантів, як уран і хром.

1. *Bergaya F., Theng B. K., Lagaly G.* Handbook of Clay Science. – London: Elsevier, 2006. – 1246 p.
2. *Gil A., Korili S. A., Trujillano R., Vicente M. A.* Pillared clays and related catalysts. – London: Springer, 2010. – 522 p.
3. *Canizares P., Valverde J. L., Sun Kou M. R., Molina C. B.* Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. A comparative study // *Microporous Mesoporous Mater.* – 1999. – **29**. – P. 267–281.
4. *Molina C. B., Casas J. A., Zazo J. A., Rodriguez J. J.* A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation // *Chem. Eng. J.* – 2006. – **118**. – P. 29–35.
5. *Timofeeva M. N., Panchenko V. N., Gil A. et al.* Effect of the acid base properties of Zr, Al-pillared clays on the catalytic performances in the reaction of propylene oxide with methanol // *Appl. Catal., B.* – 2011. – **104**. – P. 54–63.
6. *Ramesh A., Hasegawa H., Maki T., Ueda K.* Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite // *Sep. Purif. Technol.* – 2007. – **56**. – P. 90–100.
7. *Guerra D. L., Airoidi C., Lemos V. P., Angelica R. S.* Adsorptive, thermodynamic and kinetic performances of Al/Ti and Al/Zr-pillared clays from the Brazilian Amazon region for zinc cation removal // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – **155**. – P. 230–242.
8. *Wu P., Zhou J., Wang X. et al.* Adsorption of Cu-EDTA complexes from aqueous solutions by polymeric Fe/Zr pillared montmorillonite: Behaviors and mechanisms // *Desalination.* – 2011. – **277**. – P. 288–295.
9. *Yan L., Xu Y., Yu H. et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – **179**. – P. 244–250.
10. *Zhou J., Wu P., Dang Z. et al.* Polymeric Fe/Zr pillared montmorillonite for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions // *Chem. Eng. J.* – 2010. – **162**. – P. 1035–1044.
11. *Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах* / Под ред. В. В. Стрелко. – Киев: Наук. думка, 2008. – 303 с.
12. *Корнилович Б. Ю., Пшинко Г. Н., Боголепов А. А.* Влияние ЭДТА и НТА на сорбцию U(VI) глинистыми компонентами почв // *Радиохимия.* – 2006. – **48**, № 6. – С. 525–528.

13. Корнилович Б. Ю., Сорокін О. Г., Павленко В. М., Кошик Ю. И. Природоохоронні технології в урано-видобувній та переробній промисловості. – Київ, 2011. – 156 с.

Інститут сорбції та проблем ендекології
НАН України, Київ
НТУ України “КПІ”

Надійшло до редакції 16.05.2014

И. В. Пилипенко, И. А. Ковальчук,
член-корреспондент НАН Украины **Б. Ю. Корнилович**

Сорбция ионов урана и хрома Zr/Al-пиллардированным монтмориллонитом

Синтезированы образцы пиллардированного монтмориллонита полигидрохсокомплексами циркония и алюминия, а также подтверждено замещение межслоевых обменных катионов натрия на эти полигидрохсокомплексы методами ИК спектроскопии и рентгенографического анализа. Показано, что монтмориллонит, пиллардированный смешанными полигидрохсокомплексами, проявляет значительно более высокие адсорбционные свойства в широком диапазоне pH относительно ионов урана (VI) и хрома (VI) по сравнению с исходным и модифицированным полигидрохсокомплексами одного типа монтмориллонитом.

I. V. Pylypenko, I. A. Kovalchuk,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **B. Yu. Kornilovych**

Sorption of uranium and chromium ions on Zr/Al-pillared montmorillonite

The samples of montmorillonite pillared by polyhydroxocomplexes of zirconium and aluminum are synthesized, and the exchange of interlayer cations with the replacement of sodium cations by these polyhydroxocomplexes is confirmed by IR spectroscopy and X-ray analysis. It is shown that montmorillonite, pillared by mixed polyhydroxocomplexes, shows much higher adsorption properties in a wide range of pH concerning uranium (VI) and chromium (VI) ions in comparison with the original and modified montmorillonite with polyhydroxocomplexes of one type.