

УДК 544.723.213:544.726

І.В. Пилипенко, І.А. Ковальчук, Б.Ю. Корнілович

## ОЧИЩЕННЯ ЗАБРУДНЕНИХ ВОД ВІД СПОЛУК Cr ТА U З ВИКОРИСТАННЯМ СТОВПЧАСТИХ Al- І Al/Fe-ГЛИН

In this paper a comprehensive study of adsorption properties of modified clay minerals with polyoxocomplexes (POM) of iron and aluminium with regard to removal of heavy metal ions from an aqueous medium was carried out. To determine changes in structure characteristics of the intercalated minerals have been used methods of X-ray diffraction, nitrogen adsorption with calculated specific surface area and pore size distribution, as well as adsorption of Chromium (VI) and Uranium (VI) ions from aqueous solutions at various pH values. Injection of polyoxocomplexes of aluminium and iron in mineral structure increases the interlayer space, and a specific surface area of the material. It is shown that the intercalated montmorillonite by POM of aluminium and iron has a much higher adsorption properties than the mineral source, and the adsorption of Chromium (VI) and Uranium (VI) occurs due to the mechanism of complexation with surface hydroxyl groups, which substantially depends on pH value. For adsorption isotherms the coefficients of empirical equations of Langmuir and Freundlich were calculated. High efficiency of pillared clay minerals on the disposal of polluted waters such dangerous toxicants as uranium and chromium in the cationic and anionic forms was shown based on this study.

**Keywords:** adsorption, pillared montmorillonite, intercalation, POM, hydrolysis, uranium, chromium, catalyst.

### Вступ

Проблема очищення поверхневих, підземних і стічних вод набуває все більшої актуальності. Це сприяє розвитку нових напрямів з отримання адсорбентів, які мають підвищені адсорбційні властивості та селективність відносно токсикантів різної природи і, одночасно, є дешевими і простими у виробництві. Використання глинистих мінералів для вирішення таких завдань відкриває значні можливості для створення матеріалів з унікальними властивостями.

Завдяки шаруватій структурі глинистих мінералів, для яких властива велика кількість нестехіометричних ізоморфних заміщень, при перебіганні реакцій іонного обміну в міжшаровий проміжок можуть бути введені (інтеркальовані) полігідроксокомплекси (ПГК) різних металів. Такі комплекси можуть утворюватися при м'якому (частковому) гідролізі солей металів, таких як Al, Fe, Zr, Ge тощо. Термічна обробка мінералу, модифікованого ПГК металів, призводить до закріплення ПГК металів у міжшаровому просторі з формуванням оксидних стовпчиків, що фіксують розширені, порівняно з вихідними мінералами, проміжки між структурними пакетами. При цьому утворюється мікропористий матеріал з додатковими активними центрами, що знаходяться і на самих ПГК [1, 2]. Пористі алюмосилікатні матеріали, отримані за таким механізмом, перш за все знайшли широке використання як термічностійкі каталізатори в процесах крекінгу й інших каталітичних процесах [3].

У той самий час, наразі все більшу увагу привертають екологічні аспекти застосування стовпчастих глин, яким досі не надавалося належного значення. Останніми роками було встановлено високу ефективність застосування деяких типів стовпчастих глин для вилучення з водних середовищ кобальту [4], хрому [5], цинку [6], кадмію [7], неорганічних та органічних форм арсену [8], складних комплексів міді з ЕДТА [9], одночасного видалення неорганічних та органічних сполук на гідрофобізованих стовпчастих глинах [10] тощо.

Серед комплексів металів, які використовують для приготування стовпчастих глин, найбільш відомий гідроксокомплекс алюмінію  $[Al_{13}O_{14}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  (так званий іон Кеггіна) [1]. Для покращення термічної стабільності й адсорбційних і каталітичних властивостей стовпчастих глин як вихідні часто використовують розчини, що містять два або навіть більше модифікувальних катіони. При цьому одним з таких катіонів зазвичай є алюміній [1]. Високі адсорбційні властивості оксидних сполук заліза зумовлюють перспективність його застосування як другого модифікувального катіона [11].

### Постановка задачі

Мета роботи полягає в комплексному дослідженні адсорбційних властивостей глинистих мінералів, модифікованих із застосуванням ПГК заліза й алюмінію, щодо іонів важких металів як у катіонній, так і в аніонній формах.

### Методика експерименту

Як об'єкт дослідження використовували монтморилоніт Черкаського родовища (Україна), основні характеристики якого і методика приготування вихідних зразків у Na-формі описано раніше [12].

Рентгенофазовий аналіз вихідного і модифікованих зразків монтморилоніту проводили з використанням орієнтованих препаратів за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 в діапазоні  $2-60^\circ$  ( $2\theta$ ) із застосуванням  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання.

Параметри порувної структури зразків природного та модифікованих мінералів визначали за результатами адсорбції азоту за допомогою приладу Autosorb Station 4 фірми Quantachrome. Питому поверхню зразків розраховували за методом Брюнера–Еммета–Теллера, а розподіл пор за розміром – за методами Баррета–Джойнера–Халенди (ВНН) та теорією функціонала щільності DFT [13].

Для приготування розчинів ПГК металів використовували хлориди алюмінію та заліза:  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки “хч”. Зразки модифікованого монтморилоніту готували за відомими методиками [8], які надалі в тексті будуть позначені як Al-монтморилоніт для зразка, модифікованого ПГК алюмінію, та Fe-Al-монтморилоніт для зразка, модифікованого ПГК алюмінію та заліза. Відповідний об'єм 0,5 М розчину гідрокарбонату натрію повільно, по краплях, додавали до розчину солей металів до співвідношення  $\text{OH}/\text{M} = 2$  при інтенсивному перемішуванні на магнітній мішалці. Мольне співвідношення вихідних реагентів у розчині для приготування Fe-Al-монтморилоніту становило 1:1. Розчини витримували при  $55^\circ\text{C}$  для Fe-Al-монтморилоніту і при  $70^\circ\text{C}$  для Al-монтморилоніту впродовж трьох годин у сушильній шафі. Отримані розчини були прозорі і не мали осаду гідроксидів відповідних металів, та мали рН 5,2 для алюмінію та рН 4,8 для залізо-алюмінію. Такий стан розчинів, за даними [8], свідчить про наявність саме ПГК алюмінію. До отриманих розчинів додавали наважки монтморилоніту у співвідношенні 2,5 ммоль металу на 1 г монтморилоніту. Суспензію перемішували до повного розпускання мінералу та залишали на 12 год для завершення процесу модифікування. Отриманий продукт відділяли центрифугуванням, промивали дистильованою водою від залишків ПГК і хлоридів. Відмитий

модифікований мінерал висушували при  $105^\circ\text{C}$  впродовж 16 год, розмелювали, просівали та відбирали фракцію 0,1–0,3 мм.

Вихідні розчини для визначення адсорбційних властивостей синтезованих Al-монтморилоніту та Fe-Al-монтморилоніту щодо іонів U(VI) та Cr(VI) готували із солей  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Оскільки природні води, які забруднені важкими металами, мають у своєму складі інші неорганічні солі, такі як сульфати або хлориди, в модельних розчинах встановлювали відповідну іонну силу. Вона приблизно відповідає забрудненим природним водам (0,01 моль/дм<sup>3</sup>) і створювалась з використанням NaCl. Адсорбційні експерименти проводили в статичних умовах при безперервному перемішуванні на орбітальному шейкері (об'єм водної фази 50 см<sup>3</sup>, маса сорбенту 0,1 г) при контакті твердої і рідкої фаз дві години до встановлення в досліджуваних системах рівноважного стану. Після встановлення адсорбційної рівноваги фази розділяли центрифугуванням та визначали рівноважну концентрацію U(VI) з використанням Арсеназо III, а Cr(VI) з дифенілкарбазидом спектрофотометричним методом на спектрофотометрі UNICO-UV 2100.

### Результати та їх обговорення

Як видно з дифрактограм вихідного та модифікованих зразків монтморилоніту (рис. 1), після обробки зразків розчинами відповідних металів має місце збільшення міжшарового проміжку мінералу. Так, для вихідного мінералу значення базального рефлексу  $d_{001}$  становить 1,261 нм, що є характерним для повітряно-сухих набухаючих шаруватих силікатів зі структурним пакетом типу 2:1 і відповідає величині міжпакетного простору 0,321 нм [14]. Для Al-монтморилоніту значення базального рефлексу  $d_{001}$  збільшується до 1,736 нм, що відповідає величині міжпакетного простору 0,796 нм і зумовлено фіксацією великорозмірних комплексів алюмінію.

Для зразку Fe-Al-монтморилоніту розширення міжшарового проміжку є дещо меншим і значення  $d_{001}$  становить 1,493 нм, що відповідає величині міжпакетного простору 0,553 нм. Це пояснюється тим, що міграція саме гідроксокомплексів заліза, які є меншими за  $\text{Al}_{13}$ , обумовлює значення  $d_{001}$  для зразків Fe-Al-монтморилоніту.

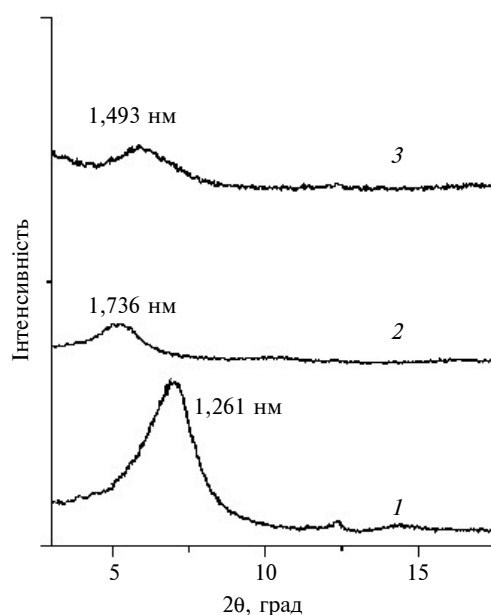


Рис. 1. Дифрактограми зразків вихідного монтморилоніту (1), Al-монтморилоніту (2), Fe-Al-монтморилоніту (3)

У низці праць вказується (наприклад [15]) на можливість заміщення тетраедричного та октаедричного алюмінію в структурі відповідних гідросокомплексів у випадку введення у вихідний розчин разом зі сполуками алюмінію також сполук заліза. Однак таке заміщення  $Al^{3+}$  у комплексі  $Al_{13}$  може відбуватися тільки при співвідношенні  $Fe/Al \leq 0,5$  і не може визначати хід процесів розширення міжпакетних проміжків для зразків, що були синтезовані в цій роботі при більших значеннях співвідношення  $Fe/Al$ .

Як видно з рис. 2, характер ізотерми сорбції азоту на вихідному монтморилоніті є типовим для мікропористих сорбентів і за класифікацією Брунауера та ін. належить до першого типу ізотерм [13]. Петля гістерезису для цих зразків є слабо вираженою. Для модифікованих мінералів, які мають розширений міжшаровий простір, при збільшенні тиску до  $p/p_0 = 1$  ізотерма асимптотично наближається до прямої, що відповідає полімолекулярній адсорбції. Форма гістерезисних петель, за модифіко-

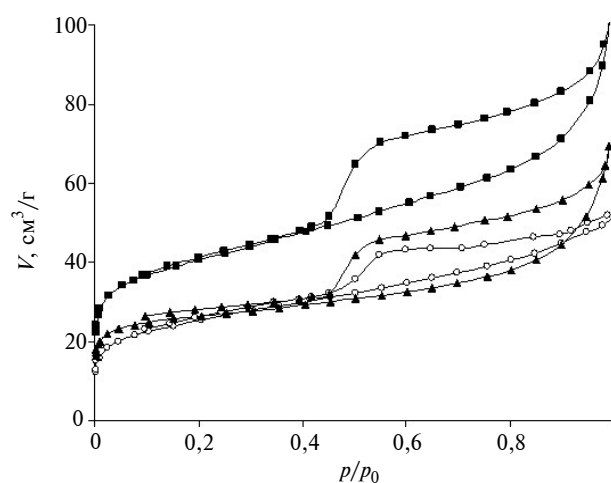


Рис. 2. Ізотерми адсорбції та десорбції азоту на зразках вихідного монтморилоніту (1), Al-монтморилоніту (2), Fe-Al-монтморилоніту (3)

ваною згідно з рекомендаціями ІЮПАК класифікацією де Бюра, близька до типу H3, що є характерною для пор щілиновидної форми з плоско-паралельними стінками [13]. Результати розрахунків характеристик пористої структури вихідних та модифікованих зразків наведено в табл. 1.

Отримані результати по впливу рН водного розчину на величини сорбції іонів хрому (VI) та урану (VI) свідчать про істотний вплив рН на процеси адсорбції. Для всіх випадків характер зміни значень адсорбції від рН розчину має різний вигляд. Це пов'язано з поведінкою іонів металів у розчині та станом поверхні самих адсорбентів.

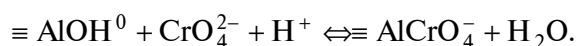
Відомо, що на глинистих мінералах, які мають постійний негативний заряд структурного пакета внаслідок нестехіометричних ізоморфних заміщень у структурі, сорбція іонів металів може відбуватися за рахунок двох механізмів: катіонного обміну в міжшаровому просторі мінералу і реакцій комплексоутворення між іонами та поверхневими гідроксидними групами, що локалізуються на бічних гранях мінералу. Для таких поверхневих груп, як і у випадку з оксидами та гідроксидами відповідних металів,

Таблиця 1. Характеристики пористої структури вихідного та модифікованих зразків монтморилоніту

Зразок	$S_{\text{пит.}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V, \text{ см}^3/\text{г}$	$r, \text{ нм}$	Розподіл пор за радіусами, нм				
				ВЖН $dV(\log r)$		DFT $dV(r)$		
				$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$	$r_3$
Na-монтморилоніт	89,2	0,08	1,841	1,41	—	1,91	2,82	—
Al-монтморилоніт	98,1	0,107	2,187	2,16	—	1,17	2,63	—
Fe-Al-монтморилоніт	145,2	0,158	2,173	1,92	—	1,21	2,64	—

характерна взаємодія з іонами, які знаходяться в розчині, з утворенням поверхневих комплексів.

Для адсорбції іонів хрому тип залежностей має особливий характер (рис. 3), оскільки іони хрому (VI) перебувають виключно у вигляді аніонів різного складу, залежно від концентрації та рН розчину. Для вихідного мінералу адсорбція іонів хрому можлива тільки при доволі низьких значеннях рН, де поверхневі групи після протонування будуть мати позитивний заряд, що дає змогу проходження реакцій комплексоутворення такого типу [16, 17]:



Для зразків модифікованого монтморилоніту значення адсорбції значно вищі, ніж для зразків вихідного мінералу. Це пов'язано із біль-

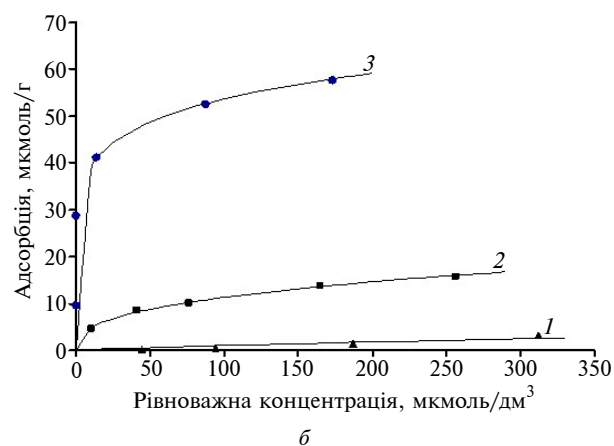
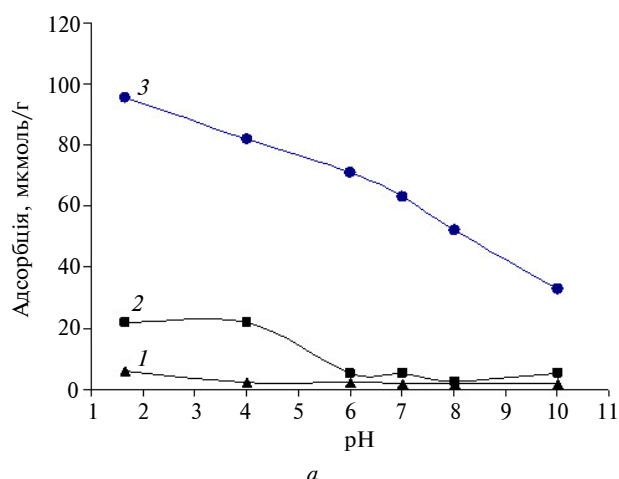


Рис. 3. Залежність адсорбції хрому (VI) від рН розчину (а) та ізотерми сорбції хрому (VI) (б) при рН 6,  $I = 0,01$  М на вихідному (1), Al-монтморилоніті (2), Fe-Al-монтморилоніті (3)

шою кількістю гідроксидних груп, які належать полімерним гідроксокомплексам заліза та алюмінію, розташованих у міжшаровому просторі мінералу та на його поверхні. Гідроксидні групи  $\text{AlOH}$  та  $\text{FeOH}$  протонуються значно легше, ніж  $\text{SiOH}$ , за рахунок їх амфотерної природи [18]. При збільшенні рН розчину зменшується кількість іонів  $\text{H}^+$ , при цьому поверхневі групи в більшості випадків стають незарядженими і тому адсорбція зменшується.

Залежність сорбції урану (VI) від різних факторів має найбільш складний характер (рис. 4). Уран залежно від таких факторів, як наявність електролітів, комплексоутворювачів тощо, може існувати у водних розчинах як в складних катіонних, так і в аніонних формах. З цим пов'язані значні труднощі його вилучення із забруднених вод.

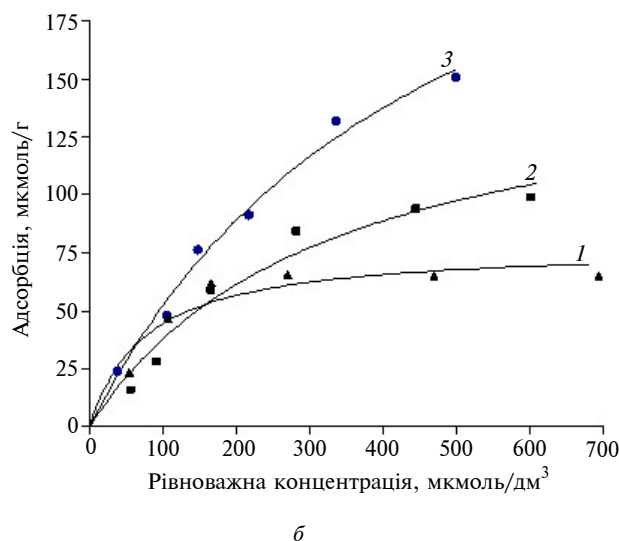
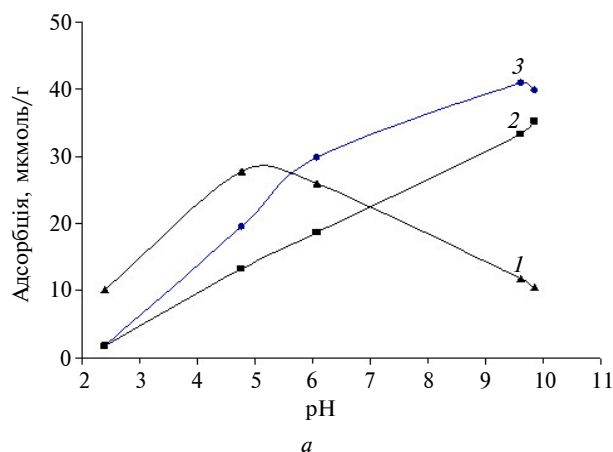


Рис. 4. Залежність адсорбції урану (VI) від рН розчину (а) та ізотерми сорбції урану (VI) (б) при рН 6,  $I = 0,01$  М на вихідному (1), Al-монтморилоніті (2), Fe-Al-монтморилоніті (3)

**Таблиця 2.** Коефіцієнти емпіричних рівнянь адсорбції хрому (VI) та урану (VI) на інтеркальованих та вихідному мінералах при рН 6; I = 0,01 М

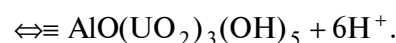
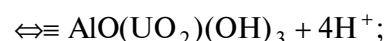
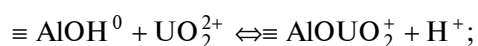
Метал	Зразок	За Фрейндліхом $a_s = bC_p^{1/n}$			За Ленгмюром $a_s = \frac{k a_\infty C_p}{1 + k C_p}$		
		$b$	$n$	$R^*$	$k$	$a_\infty$ , мкмоль/г	$R^*$
Хром (VI)	Fe-Al-MMT	28,1849	7,1512	0,9496	8,9988	70,7874	0,9401
	Al-MMT	2,0682	2,7081	0,9982	0,0220	17,8760	0,9822
	MMT	0,0291	1,2875	0,8792	0,0006	17,8759	0,9238
Уран (VI)	Fe-Al-MMT	2,6091	1,5159	0,9844	0,0021	300,4270	0,9920
	Al-MMT	2,6737	1,7286	0,9413	0,0031	160,3340	0,9733
	MMT	13,8820	3,9535	0,8838	0,0134	77,7881	0,9508

Примітка:  $R^*$  – кореляційний коефіцієнт; MMT – монтморилоніт.

Залежність адсорбції урану (VI) при різних значеннях рН на вихідному монтморилоніті має екстремальний характер з максимумом при рН 4–6. При низьких значеннях рН іони уранілу адсорбуються за рахунок механізму катіонного обміну на базальних гранях мінералу. В нейтральній області рН переважає механізм поверхневого комплексоутворення, при якому уран утворює на бічній поверхні мінералу різні поверхневі комплекси. При рН > 8 переважають комплекси урану, які мають негативний заряд [11] та більшу розчинність. Карбонатні комплекси, наявність яких зумовлена контактом розчину з повітрям, також зумовлюють зниження значення адсорбції на вихідному монтморилоніті. Аніонні форми урану практично не адсорбуються на вихідному монтморилоніті, як і у випадку з аніонами хрому (VI).

Для стовпчастих Al- та Fe-Al-мінералів залежність адсорбції від рН розчину має інший характер. Введені в структуру мінералу ПГК алюмінію, такі як  $[Al_{13}O_{14}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ , при інтеркаляції закріплюються на іонообмінних центрах мінералу і за рахунок невеликого розміру не втрачають позитивний заряд у цілому. На таких позитивно заряджених центрах аніони урану можуть адсорбуватися з утворенням комплексних сполук різного складу. Крім того, на стовпчастих Al- та Fe-Al-мінералах можлива адсорбція за рахунок утворення потрійних комплексів урану, гідроксидних груп та наявних карбонатів і гідрокарбонатів при рН > 7 [19].

Спектроскопічні дослідження [17] показують, що для урану можливі три типи комплексоутворення залежно від рН розчину:



Групи  $\equiv FeOH$ , які присутні у зразку Fe-Al-монтморилоніту, взаємодіють з іонами урану за подібним механізмом [20]. За рахунок складної будови ПГК суміші металів адсорбційні властивості Fe-Al-монтморилоніту дещо вищі, ніж у Al- і вихідного монтморилоніту. Для отримання ізотерм розраховані коефіцієнти емпіричних рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха, які наведено в табл. 2.

## Висновки

На основі комплексного дослідження адсорбційних властивостей глинистих мінералів, модифікованих із застосуванням ПГК заліза та алюмінію, встановлено їх високу ефективність щодо вилучення із забруднених вод таких небезпечних токсикантів, як уран та хром, як у катіонній, так і в аніонній формах. Останнє є особливо важливим з практичної точки зору в зв'язку з малим асортиментом селективних, і в той же час дешевих промислових аніонообмінників. Отримані стовпчасті глинисті мінерали мають вищі значення міжшарового простору, що підтверджується відповідними базальними рефlekсами на дифрактограмах. Показано, що введення ПГК алюмінію та заліза в міжшаровий простір монтморилоніту веде до збільшення питомої поверхні матеріалу та підвищення адсорбційних характеристик. Адсорбційні властивості отри-

маних матеріалів значною мірою залежать від рН розчину та типу іонів, що підтверджується отриманими залежностями. Такі матеріали можуть бути використані як перспективні адсорбенти та каталізатори.

#### Список літератури

1. *F. Bergaya et al.*, Handbook of Clay Science. London: Elsevier, 2006, 1246 p.
2. *Фізична хімія кремнезему і нанодисперсних силікатів / Б.Ю. Корнілович, О.Р. Андрієвська, М.М. Племянніков, Л.М. Спасьонова.* – К.: Освіта України, 2013. – 178 с.
3. *A. Gil et al.*, Pillared Clays and Related Catalysts. London: Springer Science, 2010, 522 p.
4. *D.M. Manohar et al.*, “Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase”, *Applied Clay Sci.*, no. 31, pp. 194–206, 2006.
5. *J. Zhou et al.*, “Polymeric Fe/Zr pillared montmorillonite for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions”, *Chem. Eng. J.*, no. 162, pp. 1035–1044, 2010.
6. *Guerra D. L. et al.*, “Adsorptive, thermodynamic and kinetic performances of Al/Ti and Al/Zr-pillared clays from the Brazilian Amazon region for zinc cation removal”, *J. of Hazardous Materials*, no. 55, pp. 230–242, 2008.
7. *R. Yu et al.*, “Removal of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution with carbon modified aluminum-pillared montmorillonite”, *Catalysis Today*, no. 139, pp. 135–139, 2008.
8. *A. Ramesh et al.*, “Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite”, *Separation and Purification Tech.*, no. 56, pp. 90–100, 2007.
9. *P. Wu et al.*, “Adsorption of Cu–EDTA complexes from aqueous solutions by polymeric Fe/Zr pillared montmorillonite: Behaviors and mechanisms”, *Desalination*, no. 277, pp. 288–295, 2011.
10. *C. Ouellet-Plamondon et al.*, “Comparison between granular pillared, organo- and inorgano–organo–bentonites for hydrocarbon and metal ion adsorption”, *Applied Clay Sci.*, no. 68, pp. 91–98, 2012.
11. *Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості / Б.Ю. Корнілович, О.Г. Со-*  
*рокін, В.М. Павленко, Ю. Кошик.* – К.: [б. в.], 2011. – 156 с.
12. *Пилипенко І.В., Маковецький О.Л., Корнілович Б.Ю.* Структурування в дисперсіях монтморилоніту за наявності четвертинних амонієвих солей // *Наук. вісті НТУУ “КПІ”.* – 2013. – № 3. – С. 140–144.
13. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предпр. РАН, 1999. – 470 с.
14. *G.W. Brindley and G. Brown*, Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification. London: Mineral. Soc., 1980, 496 p.
15. *D. Zhao et al.*, “Preparation, Characterization and surface acidity of hydroxy-Fe-Al pillared clays containing mixed-metal complexes”, *Acta Phys. Chim. Sin.*, no. 9, pp. 336–344, 1993.
16. *M.B. Fritzen et al.*, “Distribution of hexavalent Cr species across the clay mineral surface–water interface”, *J. of Colloid and Interface Sci.*, no. 296, pp. 465–471, 2006.
17. *A.K. Karamalidis and D.A. Dzombak*, Surface complexation modeling: gibbsite. London: John Wiley & Sons, 2010, 294 p.
18. *M. Kosmulski*, Chemical properties of material surfaces. N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 2001, 768 p.
19. *J.G. Catalano and G.E. Brown*, “Uranium adsorption onto montmorillonite evaluation of binding sites and carbonate complexation”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, no. 12, pp. 2995–3005, 2005.
20. *Z. Guo et al.*, “Sorption of U(VI) on goethite: Effects of pH, ionic strength, phosphate, carbonate and fulvic acid”, *Applied Radiation and Isotopes*, no. 67, pp. 996–1000, 2009.

Рекомендована Радою  
хіміко-технологічного факультету  
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції  
16 грудня 2013 року