

UDC 549.02:546.766:546.79:544.723

STUDY OF THE STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES OF IRON-CONTAINING COMPOSITES BASED ON PALYGORSKITE FOR THE EXTRACTION OF Cr(VI) AND U(VI) IONS

Nataliia V. Zhdaniuk, Yevhen O. Baraniuk

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 37 Peremogy ave., Kyiv, 03056, Ukraine

Received 4 August 2022; accepted 18 October 2022; available online 26 January 2023

Abstract

Aim. Study of the structure, thermal and sorption properties of iron-containing sorbent based on palygorskite. **Methods.** To study the structure of the composite, X-ray diffraction analysis and microscopic studies were used. Thermal analysis was carried out in order to refine the structure of materials and to establish temperature intervals for drying and utilizing sorbents. Sorption properties of materials determined by spectrophotometric method. **Results.** X-ray diffraction of the obtained material confirmed that particles of nano-sized zero-valent iron were fixed on the surface of palygorskite. Transmission electron microscopy of the samples confirmed that nanoscale zero-valent iron forms spherical particles arranged in the form of aggregates and chains. The resulting composite is characterized by a uniform distribution of nanosized zero-valent iron particles on the surface of palygorskite. The thermal analysis of the iron-containing composite based on palygorskite confirmed that only physically bound water is released up to 170 °C, which allows us to justify the maximum drying temperature of the material. The structural transformation of the mineral begins at a temperature above 960 °C. Under these conditions, new phases are formed, which confirms the possibility of recycling spent sorbents using ceramic technology. Exothermic effects corresponding to iron oxidation temperatures in sorbents allow us to state that the size of iron particles in an iron-containing composite is smaller than the size of nano-sized zero-valent iron obtained from a solution of ferrum(II) sulfate. These data also confirm the results of X-ray diffraction. Sorption experiments confirmed that the synthesized composite effectively removes Cr(VI) and U(VI) from aqueous environments at pH values close to natural waters. An analysis of the results of sorption studies of samples dried at temperatures from 60 to 100 °C showed that the optimal temperature for drying an iron-containing composite based on palygorskite, under otherwise equal synthesis conditions, is 80 °C. **Conclusions.** The structure of the iron-containing composite has been studied. The maximum drying temperature of the synthesized sorbents and the possibility of recycling spent sorbents using ceramic technology have been established.

Keywords: palygorskite; nZVI; microscopic examinations; XRD; thermal analysis; adsorption; chromium(VI); uranium(VI).

ВИВЧЕННЯ СТРУКТУРИ ТА ТЕРМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЗАЛІЗОВІСНИХ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ ПАЛИГОРСЬКІТУ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ Cr(VI) ТА U(VI)

Наталія В. Жданюк, Євген О. Баранюк

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Пр.

Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

Анотація

Мета. Дослідження структури, термічних та сорбційних властивостей залізовмісного сорбенту на основі палигорськиту. **Методи.** Для дослідження сорбентів використано РФА та мікроскопічні дослідження. Термічний аналіз проведено з метою уточнення структури матеріалів та встановлення температурних інтервалів сушіння та утилізації сорбентів. Для вивчення сорбційних властивостей матеріалів використано спектрофотометричний метод. **Результати.** РФА отриманого матеріалу підтвердив, що частинки нанорозмірного нуль-валентного заліза закріпилися на поверхні палигорськиту. Трансмісійна електронна мікроскопія зразків підтвердила, що нанорозмірне нуль-валентне залізо утворює сферичні частинки, що розміщуються у вигляді агрегатів та ланцюгів. Отриманий композит характеризується рівномірним розподілом часточок нанорозмірного нуль-валентного заліза на поверхні палигорськиту. Термічний аналіз залізовмісного композиту на основі палигорськиту підтвердив, що до 170 °C відбувається виділення лише фізично зв'язаної води, що дозволяє обґрунтувати максимальну температуру сушіння матеріалу. Структурне перетворення мінералу починає відбуватися при температурі вище 960 °C. За цих умов відбувається утворення нових фаз, що підтверджує можливість утилізації відпрацьованих сорбентів за керамічною технологією. Екзотермічні ефекти, що відповідають температурам окиснення заліза у сорбентах дозволяють

*Corresponding author: e-mail address: zhdanyukn.kpi@gmail.com

© 2022 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v30i4.262446

стверджувати, що розміри частинок заліза у залізовмісному композиті менша за розмір нанорозмірного нуль-валентного заліза, отриманого із розчину ферум(II) сульфату. Ці дані, також підтверджують результати РФА. Сорбційні експерименти підтвердили, що синтезований композит ефективно видаляє Cr(VI) та U(VI) із водних середовищ при значеннях pH близьких до природних вод. Аналіз результатів сорбційних досліджень зразків висушених при температурах від 60 до 100 °C показав, що оптимальна температура сушіння залізовмісного композиту на основі палигорськіту за інших рівних умов синтезу становить 80 °C. Висновки. Вивчено структуру залізовмісного композиту. Встановлена максимальна температура сушіння синтезованих сорбентів та можливість утилізації відпрацьованих сорбентів по керамічній технології. Підтверджено, що залізовмісний сорбент ефективно вилучає іонів важких металів та радіонуклідів з водних середовищ по сорбційно-відновлювальному механізму.

Ключові слова: палигорськіт; нанорозмірне нуль-валентне залізо; мікроскопічні дослідження; РФА; термічний аналіз; адсорбція; хром(VI); уран(VI).

Вступ

За період роботи ДП «Східного гірничозбагачувального комбінату» сформувалися чотири хвостосховища, що містять продукти переробки уранових руд. Вони займають площу більше 3.505 тис. га та містять приблизно 50 млн. т. відходів із загальною активністю 62.1 тис. Кі [1]. Також велику небезпеку становлять відходи приладобудівних та гальванічних підприємств, що утворюють відходи з вмістом іонів важких металів. Вони є джерелом забруднення довкілля та негативно впливають на здоров'я людини [2; 3]. Тому питання вилучення токсичних відходів, а також їх утилізація є актуальною задачею.

Найперспективнішим способом вилучення невисоких концентрацій важких металів та радіонуклідів, що містяться у великих об'ємах розчинів, є сорбційний метод [4; 5]. Літературні джерела підтверджують, що в якості сорбенту доцільно використовувати нанорозмірне нуль-валентне залізо [6]. Даний матеріал крім високих сорбційних властивостей здатен проявляти відновні властивості, що дозволяє перетворити іони Cr(VI) до Cr(III), U(VI) до U(IV), які є нерозчинними або менш шкідливими [7; 8]. Однак потенційні ризики для природних екосистем за використання нанорозмірного нуль-валентного заліза є досі недостатньо вивченими [9].

Суттєвим недоліком таких сорбентів є висока здатність нанорозмірного нуль-валентного заліза до окиснення, що суттєво знижує сорбційні властивості композиту зниження відновних властивостей сорбенту. Однак нанесення нанорозмірного нуль-валентного заліза на тверду поверхню глинистих мінералів дозволяє стабілізувати Fe⁰ і суттєво підвищити його сорбційні властивості. Композити такого типу у порівнянні з аналогічними відомими сорбентами здатні до видалення навіть слідових кількостей іонів важких металів з

водних середовищ [10; 11]. Однак розробка технологій синтезу залізовмісних сорбентів потребує додаткового вивчення їх будови та термічних властивостей. Враховуючи здатність Fe⁰ до окиснення, необхідно дослідити вплив температури сушіння композиту на його сорбційні властивості, оскільки ці умови значно впливають на співвідношення утвореного нанорозмірного нуль-валентного заліза та його оксогідроксидів. Низький вміст Fe⁰ у композиті суттєво знижує сорбційні властивості композиту за рахунок зниження відновних властивостей композиту.

Крім того, гостро стоїть питання знезараження використаних сорбентів. Одним із прогресивних способів утилізації відпрацьованих залізовмісних сорбентів на основі модифікованих глин є їх високотемпературна обробка. Вона дозволяє міцно зафіксувати небезпечні хімічні елементи у силікатній матриці. Системи такого типу стійкі до дії води, кислот та лугів. Надалі такі термооброблені відпрацьовані сорбенти ізолюють та зберігають у спеціальних сховищах. Тому розробка технологічних режимів спікання відпрацьованих сорбентів потребує уточнення температурних інтервалів виділення води та фазових перетворень [12].

Цілі роботи – дослідити структуру залізовмісного композиту на основі палигорськіту, встановити оптимальні температури сушіння сорбенту та утворення нових фаз.

Для досягнення наступних цілей необхідно виконати наступні завдання:

- провести мікроскопічні дослідження і РФА;
- провести термічні дослідження та встановити допустимі температури сушіння зразка та визначення температур спікання, що будуть відповідати температурам утворення нових фаз;

- виконати сорбційні дослідження для встановлення оптимальної температури сушіння зразка.

Крім того, проведення термічного аналізу зразків дозволить конкретизувати результати РФА та більш точно описати структуру композиту. Ці фактори необхідно враховувати для розробки промислових та напівпромислових технологій отримання композитів та утилізації відпрацьованих сорбентів.

Експериментальна частина

Синтез нанорозмірного нуль-валентного заліза (Fe^0) проводили сульфатним методом без застосування інертної атмосфери за методикою, описаною у роботах [13; 14]. Залізовмісний сорбент синтезували шляхом відновлення заліза натрій борогідридом з розчину ферум(II) сульфату у присутності суспензії палигорськіту (ПГ) Черкаського родовища (Україна). Загальна формула палигорськіту – $(\text{Mg}_5(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\cdot 4\text{H}_2\text{O})$. Отриманий залізовмісний композит позначили як $\text{Fe}^0\text{-PG}$. Для дослідів були використані реагенти $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та NaBH_4 виробництва компанії Merck. Синтезований композит містив 0.1 масову частку Fe^0 на 1 частину палигорськіту. Отримані наноматеріали відділяли із суспензії центрифугуванням, промивали етиловим спиртом. Для порівняння впливу умов сушіння композитів на їх сорбційні властивості отримано зразки Fe^0 та $\text{Fe}^0\text{-PG}$ за температур 60, 70, 80, 90 та 100 °C. Для досліджень відбирали фракцію $\alpha \leq 0.1$ мм.

За допомогою електронного мікроскопа РЕМ-106И проведено скануючу електронну мікроскопію (СЕМ). Для проведення ТЕМ використовували просвічувальний електронний мікроскоп ПЕМ-У. Водно-спиртову суміш матеріалу розміщували на сітках Lacey formv/carb 400M CU PK25 (Ted pella, Inc.), висушували та поміщали у мікроскоп.

РФА зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-4-07 з двома щілинами Соллера. Використовували відфільтроване $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання в діапазоні 3–60°(2 θ) [13]. Дифрактограми розшифровували на основі літературних даних [15; 16]. Також, використовуючи дані РФА, було визначено розмір частинок нанорозмірного нуль-валентного заліза. Розрахунок проводили за формулою Шеррера:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta},$$

де D – розмір кристалів, k – коефіцієнт форми частинок (для сферичних частинок дорівнює 0.9); λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$; θ – кут дифракції Брегга та β – повна ширина при половині максимальної інтенсивності піка [17].

Вивчення термічних властивостей зразків проводили на приладі Derivatograph Q-1500 (Угорщина) системи «Паулік-Паулік-Ердей». Маса зразків становила 1.5 г. Дослідження проводили у динамічному режимі в атмосфері повітря. Швидкість нагрівання складала 10 °C /хв. до 1000 °C. Чутливість вимірювань за шкалою ТГ становила 50 мг, за шкалою ДТА – 250 мкВ. В якості еталонної речовини вибрано Al_2O_3 . Нагрівання зразків проводили у платиновому тиглі.

Сорбційні експерименти проводили за температури 25 °C при постійному струмуванні протягом 60 хв. Для визначення асорбції Cr(VI) використовували наважку 0.1 г, для визначення U(VI) – 0.025 г. Об'єм рідкої фази складав 0,050 дм³. Сорбційні дослідження виконано при рН=6. Для визначення рівноважної концентрації іонів металів у розчині використовували спектрофото-метричний метод (спектрофотометр UNICO 2100UV). Для визначення концентрації іонів металів у розчині використовували реагенти нітритозо- R -солі дифенілкарбазиду ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$) при довжині хвилі 540 нм для хрому [17; 18] та арсеназо III ($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$) за довжині хвилі 670 нм для визначення U(VI) [19]. Величину сорбції металів (a , мг/г) розраховували за формулою:

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

де C_0 та C_p – вихідна та рівноважна концентрації металів, мг/дм³; V – об'єм розчину, дм³; m – маса наважки сорбенту, г [13].

Результати та їх обговорення

Поверхню Fe^0 та $\text{Fe}^0\text{-PG}$ було досліджено за допомогою скануючої електронної мікроскопії (рис. 1). Аналіз мікроскопічних фотографій показав, що для даного матеріалу характерне утворення гілкоподібних структур (рис. 1.1). Морфологію агрегатів $\text{Fe}^0\text{-PG}$ показано на рис. 1.2. Для даного зразка характерна присутність Fe^0 на поверхні

вихідного палигорськіту як у вигляді одиничних структур, так і у вигляді агрегатів.

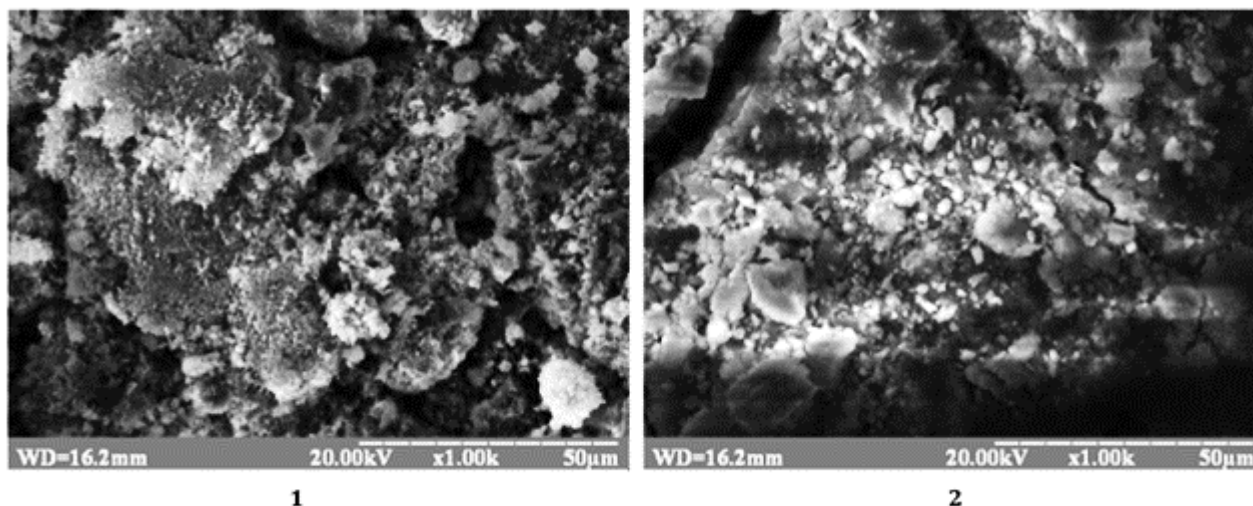


Fig. 1. SEM images of the surface of the samples: nanosized zero-valent iron (1); iron-containing composite based on palygorskite (2)

Рис. 1. СЕМ-зображення поверхні зразків: нанорозмірне нуль-валентне залізо (1); залізовмісний композит на основі палигорськіту (2)

ТЕМ синтезованих Fe^0 та Fe^0 -PG підтвердило суттєву відмінність у ступені дисперсності часток заліза у матеріалах (рис. 2). Так, для зразка Fe^0 спостерігаємо утворення частинками заліза розгалуженої сітки. Розмір агрегатів складає сягає до 200 нм, хоча і присутні частинки значно меншого

розміру (рис. 2.1). Нанодисперсне нуль-валентне залізо осаджене в дисперсії палигорськіту утворює як окремі агрегати, так і поєднується у ланцюги. Розмір частинок заліза коливається в межах 20–80 нм, що значно менше, ніж для осадження заліза з чистих розчинів (рис. 2. 2) [13].

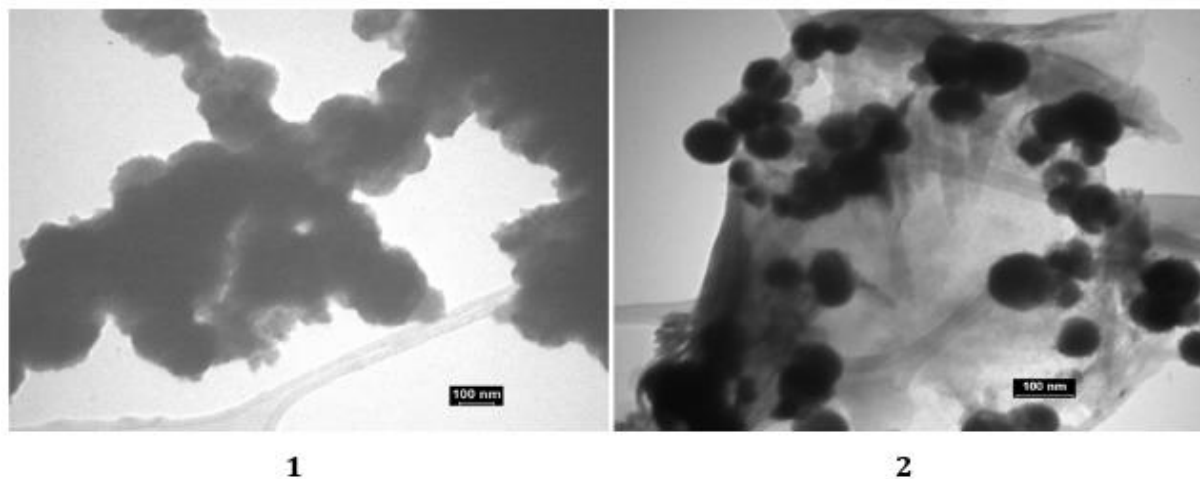


Fig. 2. TEM images of the surface of the samples: nanosized zero-valent iron (1); iron-containing composite based on palygorskite (2)

Рис. 2. ТЕМ-зображення поверхні зразків: нанорозмірне нуль-валентне залізо (1); залізовмісний композит на основі палигорськіту (2)

Результати ТЕМ зразка Fe^0 -PG підтверджують, що частинки Fe^0 на поверхні палигорськіту утворюють просторову сітку, зв'язану з поверхнею мінералу. Аналіз результатів трансмісійної електронної мікроскопії дозволяє припустити, що зменшення розміру утворених частинок нанорозмірного нуль-валентного заліза на поверхні палигорськіту зразку Fe^0 -PG приведе

до підвищення сорбційних властивостей композиту у порівнянні із зразком Fe^0 .

1. Результати РФА палигорськіту, Fe^0 та залізовмісного композиту на основі палигорськіту представлені на рис. 3. Дифрактограма палигорськіту (крива 1, рис. 3) містить характерні для мінералу рефлекси (1.07; 0.64; 0.45; 0.32; 0.265 нм та ін.). Наявність на кривій рефлексів 0.43; 0.33; 0.25

нм та ін. свідчить про присутність домішок кварцу [13; 15].

Для зразка Fe⁰ (крива 3, рис. 3) характерні чіткі рефлекси за значень 2θ 44.9° і 35.8°, що відповідає значенням 0.202 та 0.252 нм. Дані рефлекси відповідають кристалічним фазам нуль-валентного заліза (α-Fe) та оксидів заліза (Fe-O). Проаналізувавши результати РФА можна стверджувати, що основною кристалічною фазою нанорозмірного заліза є α-Fe, а на його поверхні присутні оксогідроксосополики феруму. Шар, що утворили оксиди та гідроксиди феруму є

рентгеноаморфним, його товщина складає 3 ÷ 5 нм. В оксидному шарі Fe⁰ присутній α-Fe₂O₃ – гематит [13; 20].

На дифрактограмі зразка Fe⁰-PG також присутні рефлекси за 2θ 44.9° і 35.8°, що підтверджує наявність у складі композиційного сорбенту кристалічних фаз нанорозмірного нуль-валентного заліза, оксидів заліза, а також гетиту (FeOOH) [13; 15; 20] (крива 2, рис. 3). За формулою Шеррера було встановлено, що розмір наночастинок заліза у зразках Fe⁰ та Fe⁰-PG. Він відповідно складає 98 та 62 нм.

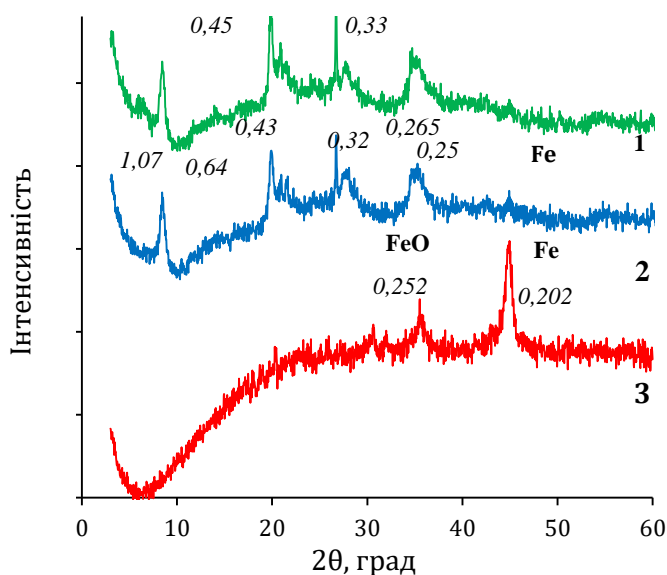


Fig. 3. X-ray diffraction of palygorskite (1), nanosized zero-valent iron (2) and iron-containing composite based on palygorskite (3)

Рис. 3. Результати РФА палигорськіту (1), нанорозмірного нуль-валентного заліза (2) та залізовмісного композиту на основі палигорськіту (3)

Також були досліджені термічні властивості синтезованих сорбентів. Результати термічного дослідження палигорськіту описане у статті [21]. Згідно з даними термічного аналізу зразка PG спостерігаємо три ендоефекти пов'язані з виділенням води (40–200 °C – відбувається втрата фізично зв'язаної води; 200–300 °C – виділення хімічно зв'язаної води, 360–580 °C – виділення конституційно зв'язаної води). Перераховані процеси відбуваються з втратою маси мінералу близько 18 %. Руйнування решітки палигорськіту починається за температури вище 700 °C. Можна стверджувати, що у мінералі залишається тільки певна впорядкованість в розміщенні йонів. На кривій ДТА спостерігається ще один незначний ендоефект у температурному інтервалі 790–850 °C, що характеризується видаленням залишків води (близько 1.8 %). На даному

етапі відбувається повне руйнування структури палигорськіту. За підвищення температури спостерігаємо екзотермічний ефект (850–960 °C), який відповідає початку кристалізації нових фаз [21].

Результати термічних досліджень зразка Fe⁰ представлені на рис. 4.1. На кривій ДТА спостерігаємо два низькотемпературних ефекта (40–170 °C), які супроводжуються втратою маси. Дані ефекти відповідають виділенню адсорбційної води. За підвищення температури до 300 °C спостерігаємо екзоефект, пов'язаний з початком окиснення заліза. Вище 320 °C відбувається саморозігрів та самозаймання (тління) порошку заліза. Екзоефекти в температурних інтервалах 180–350, 350–520 та 520–600 °C з максимумами в 300, 410 та 575 °C відповідають процесам окиснення заліза. На першій стадії відбувається окиснення частинок заліза

найменших розмірів з утворенням Fe_2O_3 [17; 21].

Підвищення температури призводить до окиснення заліза та формуванням на його поверхні багаточислової окалини. Водночас утворюються оксиди феруму: Fe_xO (вюстит, $x=0.836\dots 0.954$), Fe_3O_4 (магнетит), Fe_2O_3 (гематит, маггеміт) [17; 22]. Під час окиснення заліза в атмосфері повітря формуються шари його оксидів, які можна охарактеризувати співвідношеннями: $\text{FeO} : \text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 100 : 10 : 1$ [17; 20; 22]. На кривій ТГ у температурному інтервалі $350\text{--}460^\circ\text{C}$ спостерігається збільшення маси зразка, що підтверджує окиснення заліза [23; 24]. Після 700°C спостерігаємо розмитий екзоефект, який можна пояснити як асиметрію нагріву еталонного та дослідного зразків, бо теплопровідність заліза значно вище теплопровідності алюмінію оксиду.

Результати термогравіметричних досліджень композиту $\text{Fe}^0\text{-PG}$ представлені на

рис. 4.2. На кривій ДТА (крива 3. Рис. 4.2) в інтервалі температур $40\text{--}160^\circ\text{C}$ спостерігається ендоефект, що відповідає втраті композитом адсорбційної води. Також в інтервалі температур $170\text{--}600^\circ\text{C}$ спостерігаємо присутність екзоефектів з максимумами 320 , 410 та 575°C , які відповідають процесам окиснення заліза. Таким чином слід відмітити, що в області температур $170\text{--}600^\circ\text{C}$ для зразків Fe^0 та $\text{Fe}^0\text{-PG}$ спостерігаємо суттєві екзоефекти, зумовлені окисненням заліза. Але хід кривих ТГ для цих зразків суттєво відрізняється. Крива ТГ (крива 1, рис. 4.1) показує збільшення маси зразка Fe^0 на 2% у температурному інтервалі $350\text{--}460^\circ\text{C}$, але ми не спостерігаємо збільшення маси зразка $\text{Fe}^0\text{-PG}$ (крива 1, рис. 4.2), що можна пояснити незначним вмістом заліза у композиті (10% по масі) та зменшенням маси за даних температур для складової композиту – палигорськіту.

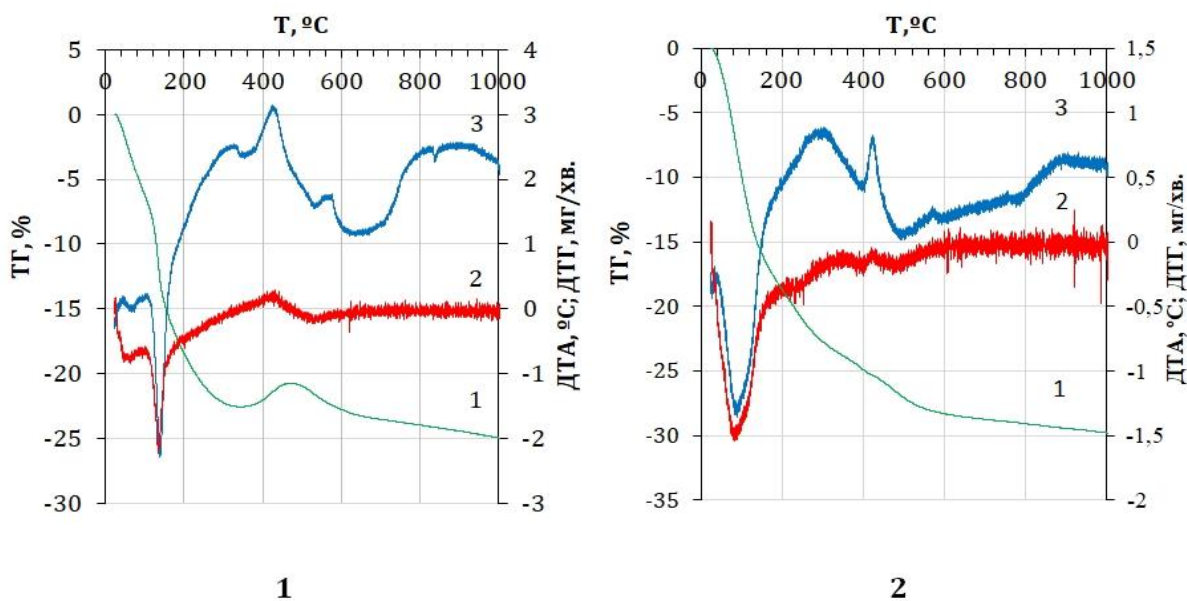


Fig. 4. The results of thermal analysis of the Fe^0 (1) and $\text{Fe}^0\text{-PG}$ (2) sample: TG curve (1); DTG curve (2); DTA curve (3)

Рис. 4. Результати термічного аналізу зразка Fe^0 (1) та $\text{Fe}^0\text{-PG}$ (1) крива ТГ (1); крива ДТГ (2); крива ДТА (3)

Крім того, для чистого мінералу (зразок PG) у області температур $200\text{--}300^\circ\text{C}$ характерна присутність ендоефекту, пов'язаного з виділенням хімічно зв'язаної води. Тому можна стверджувати, що для композиту спостерігається накладання екзоефектів, характерних для зразка Fe^0 та ендоефекту, характерного для зразка PG. Дані результати підтверджують, що у зразку $\text{Fe}^0\text{-PG}$ окиснення заліза починається за температури 290°C , а у зразку Fe^0 – за температури 320°C .

Таким чином можна стверджувати, що розміри частинок заліза, утворених на поверхні палигорськіту, значно менші, ніж частинки заліза, що отримані з розчину ферум(II) сульфату. Ці дані корелюють із результатами ТЕМ та РФА [17].

Результати термічних досліджень підтверджують, що до температури 170°C у зразку $\text{Fe}^0\text{-PG}$ відбувається виділення лише фізично зв'язаної води. Завдяки цьому можна стверджувати, що процеси сушіння композиту

можна проводити за температури значно вище температури кипіння дисперсійного середовища. Це дозволить суттєво зменшити час контакту синтезованих наночастинок заліза з водою та запобігти їх окисненню. Отримані результати термічних досліджень будуть визначальними для розробки технології синтезу ефективних залізовмісних сорбентів на основі палигорськіту для вилучення іонів важких металів та радіонуклідів із водних середовищ.

У інтервалі температур 850–960 °C для зразка Fe⁰-PG спостерігаємо екзотермічний ефект з максимумом у 890 °C, який характерний і для чистого мінералу та відповідає початку кристалізації нових фаз. Таким чином можна стверджувати, що залізовмісний сорбент на основі палигорськіту можна утилізувати по керамічній технології.

Для оцінки сорбційної здатності вихідних зразків і отриманих композитів були проведені дослідження вилучення іонів Cr(VI) та U(VI). Для досліджень були використані зразки, висушені за температури 60, 70, 80, 90, 100 °C.

У водних розчинах за значень pH, близьких до нейтральних, іони Cr(VI) знаходяться у формі CrO₄²⁻ і Cr₂O₇²⁻. Вилучення іонів Cr(VI) з водних середовищ сорбентами, що містять

Fe⁰, відбувається одночасно за двома механізмами: сорбційним та відновлювальним. За першим механізмом іони хрому сорбуються на поверхнево активних центрах оксидгидроксидів заліза (так звана «core-shell» структура). За другим – Cr(VI) відновлюється до Cr(III) та видаляється із системи через осадження гідроксиду або утворення складних сполук типу Cr_xFe_{1-x}(OH)₃ [13; 25–27].

Вилучення радіонуклідів було досліджено на прикладі урану. При нейтральних значеннях pH домінуючою формою U(VI) в розчинах є ураніл-іон UO₂²⁺ і його гідросокомплекси UO₂OH⁺, (UO₂)₃(OH)₅⁺, (UO₂)₄(OH)₇⁺ ін. [13; 27]. Вилучення іонів урану з водних середовищ відбувається аналогічно вилученню іонів хрому за сорбційним та відновлювальним механізмами. Нуль-валентне залізо відновлює U(VI) до U(IV). Утворюються практично нерозчинні сполуки U(IV) типу уранініту та ін., які осаджуються на поверхні наночастинок заліза [27; 28].

Аналіз результатів сорбційних досліджень показує, що адсорбція як іонів Cr(VI), так і йонів U(VI) зразком Fe⁰-PG значно вища, ніж чистим нанодисперсним залізом і складає 12.8 та 27.5 мг/г, відповідно (рис. 5).

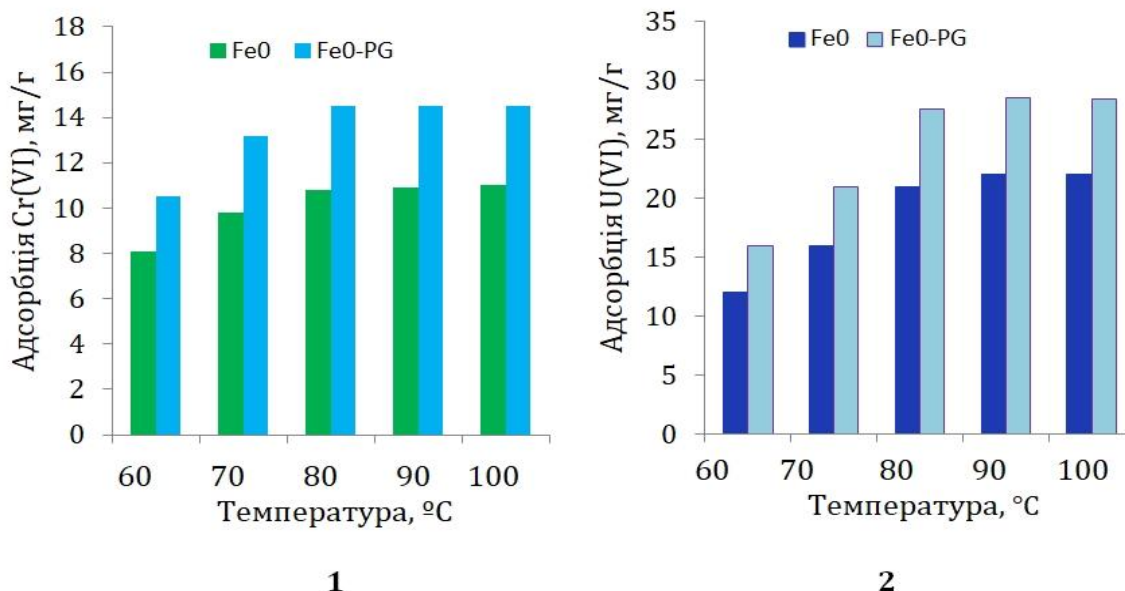


Fig. 5. Dependence of adsorption of U (VI) and Cr (VI) ions on the drying temperature of Fe⁰ and Fe⁰-PG samples
Рис. 5. Залежність адсорбції іонів U(VI) та Cr(VI) від температури сушіння зразків Fe⁰ та Fe⁰-PG

Із проведених досліджень випливає, що оптимальною температурою для сушіння залізовмісного сорбенту на основі палигорськіту для вилучення іонів Cr(VI) та U(VI) є 80 °C. Адсорбція іонів Cr(VI) та U(VI)

палигорськітом не залежить від його температури сушіння і складає близько 3 мг/г та 1.3 мг/г, відповідно. Зниження сорбційних властивостей композиту висушеного за температури 60 та 70 °C пояснюється

частковим окисненням Fe⁰ до оксидів та гідроксидів, за рахунок чого спостерігається зниження відновних властивостей сорбенту.

Таким чином, отримання композиту з високим вмістом Fe⁰ та низьким вмістом оксидів та гідроксидів феруму дозволить отримати сорбенти з високими відновними властивостями.

Висновки

Мікроскопічні дослідження залізовмісного композиту на основі палигорськіту показали, що частинки заліза утворені на поверхні палигорськіту мають розміри 20–80 нм та утворюють просторову сітку, зв'язану з поверхнею мінералу. Розмір таких частинок менший за розміри нанорозмірного нуль-валентного заліза, отриманого з чистих розчинів ферум(II) сульфату. Результати РФА підтвердили утворення частинок Fe⁰ на поверхні палигорськіту.

Дослідження термічних властивостей залізовмісних сорбентів дозволили встановити максимальну температуру сушіння сорбенту, що дозволить розробити оптимальні режими сушіння. Також аналіз

результатів термічних досліджень показав, що за температури 890 °C відбувається утворення нових кристалічних фаз та утворення керамічного черепка, що дозволить міцно закріпити іони важких металів та радіонуклідів у керамічній матриці. Таким чином можна стверджувати, що утилізацію відпрацьованих залізовмісних сорбентів на основі палигорськіту можна проводити по керамічній технології. Результати роботи будуть використані для розробки режимів утилізації відпрацьованих сорбентів.

Сорбційні дослідження підтверджують, що синтезований залізовмісний композит ефективно видаляє хром(VI) та U(VI) із водних середовищ за значень pH=6 та може бути застосований для очищення підземних вод та шламів. Аналіз результатів сорбційних досліджень зразків, висушених за температур від 60 до 100 °C показав, що оптимальна температура сушіння залізовмісного композиту на основі палигорськіту за інших однакових умов синтезу становить 80 °C.

Подяки

Дякуємо ЗСУ!

References

- [1] Dvoretzkyi, A.I., Liashenko, V.I., Topolnyi, F.F., Kovalenko, H.D. (2018). [Influence of uranium industry on the state of environment and population]. *Metalurhiina ta hirnychorudna promyslovisht – Metallurgical and Mining Industry*, 4, 99–109 (in Ukrainian). doi:10.33101/S04-4567678
- [2] Selvakumar, R., Ramadoss, G., Menon, M., Rajendran, K., Thavamani, P., Naidu, R., Megharaj, M. (2018). Challenges and complexities in remediation of uranium contaminated soils: A review. *J. Environ. Radioact.* 192. 592–603. doi: 10.1016/j.jenvrad.2018.02.018
- [3] Yin, M., Sun, J., Chen, Y., Wang, J., Shang, J., Belshaw, N., Shen, C., Liu, J., Li, H., Linghu, W., Xiao, T., Dong, X., Song, G., Xiao, E., Chen, D. (2019). Mechanism of uranium release from uranium milltailings under long-term exposure to simulate the acid rain: Geochemical evidence and environmental implication. *Environ. Pollut.* 244. 174–181. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.018>
- [4] Krajňák, A., Viglašová, E., Galamboš, M., Krivosudský, L. (2017). Application of HDTMA-intercalated bentonites in water waste treatment for U(VI) removal. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 314. 2489–2499. doi:10.1007/s10967-017-5590-6
- [5] Krajňák, A., Viglašová, E., Galamboš, M., Krivosudský, L. (2018). Kinetics, thermodynamics and isotherm parameters of uranium(VI) adsorption on natural and HDTMA-intercalated bentonite and zeolite. *Dsalin. Water Treat.* 127. 272–281. doi: 10.5004/dwt.2018.22762
- [6] Chen, A., Shang, C., Shao, J., Zhang, J., Huang, H. (2017) The application of iron-based technologies in uranium remediation: A review. *Sci. Total Environ.* 575. 1291–1306. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.09.211
- [7] Zhdanyuk, N. (2017). Mechanism of the reduction of U(VI) by organoclay supported nZVI. *Danish Scientific Journal.* 4. 88–92.
- [8] Prus, V., Zhdanyuk, N. (2016). Investigation of removal of hexavalent chromium and divalent cobalt from aqueous solutions by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. *EUREKA: Physics and Engineering.* 5. 81–88. <https://doi.org/10.21303/2461-4262.2016.00163>
- [9] Jiang, D., Zeng, G., Huang, D., Chen, M., Zhang, C., Huang, C., Wan, J. (2018). Remediation of contaminated soils by enhanced nanoscale zero valent iron. *Environ. Res.* 163. 217–227. doi: 10.1016/j.envres.2018.01.030
- [10] Ezzatahmedi, N., Ayoko, G., Millar, G., Speight, R., Yan, C., Li, J., Li, S., Zhu, J., Xi, Y. (2017). Clay-supported nanoscale zero-valent iron composite materials for the remediation of contaminated aqueous solutions: A review. *Chem. Eng. J.* 312. 336–350. doi: 10.1016/j.cej.2016.11.154
- [11] Yin, Y., Zheng, W., Yan, A., Zhang, C., Gou, Y., Shen, C. (2021). A Review on Montmorillonite-Supported Nanoscale Zerovalent Iron for Contaminant Removal from Water and Soil. *Adsorption Science & Technology.* Article ID 9340362, 19 pages. doi: <https://doi.org/10.1155/2021/9340362>
- [12] Doroshenko, D. V., Spasonova, L.M., Pavlenko, V.M., Kornilovych, B.Iu. (2017). [Reception of Nanostructured Materials Based on Illite for Toxic Substances Immobilization. *Naukovi visti Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu Ukrainy*], "Kyivskiy politekhnichnyi instytut" - Research Bulletin of the National Technical University of Ukraine "Kyiv

- Politechnic Institute", 3(113). 95–103 (in Ukrainian). doi: [10.20535/1810-0546.2017.3.95151](https://doi.org/10.20535/1810-0546.2017.3.95151)
- [13] Zhdanyuk, N. V. (2019). Development of sorbents based on modified clays to protect water from inorganic toxicants [Dissertation for the degree of a candidate of technical sciences in specialty 21.06.01 – «Environmental safety» (21 - National Security)]. <https://er.nau.edu.ua/handle/NAU/39286>
- [14] Pang, Z., Yan, M., X. Jia, Z. Wang, J. Chen (2014). Debromination of decabromodiphenyl ether by organomontmorillonite supported nanoscale zero-valent iron: Preparation, characterization and influence factors. *J. Environ. Sci.* 26. 483–491. doi:10.1016/s1001-0742(13)60419-2
- [15] Brindley, G.W., Brown, G. (1980). [Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification: monograph]. London, UK: Miner. Soc.
- [16] Wells, A. (1988). [Structural inorganic chemistry: monograph]. Moscow, USSR: World (in Russian).
- [17] Zhdanyuk, N. V., Leshchenko, P.V. (2022). [Study of the structure, thermal and sorption properties of montmorillonite with a deposited layer of nano-sized zero-valent iron]. *Naukovi visti Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu Ukrainy "Kyivskiy politekhnichnyi instytut" - Academic notes of TNU named after V.I. Vernadskiy. Series: Technical sciences.* 4(72). 230–235. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2022.4/34>
- [18] Lurie, Yu.Yu. (1989). [Analytical chemistry of industrial wastewater: monograph]. Moscow, USSR: Chemistry (in Russian).
- [19] Lazarev, A.I. (1980). [Organic reagents in the analysis of metals: a handbook]. Moscow. USSR: Metallurgiya. (in Russian).
- [20] Korshunov, A.V. (2011). [Influence of dispersity of iron powders on the regularities of their oxidation when heated in air]. *Zhurnal Yzvestyia Tomskoho polytekhnicheskoho unyversyteta - Journal of the Bulletin of the Tomsk Polytechnic University.* 318(3), 5–11 (in Russian).
- [21] Zhdanyuk, N. (2017). Study of the structure of organo-modified palygorskite. Technology audit and production reserves. 5-3(37). 4–8. doi: 10.15587/2312-8372.2017.112900
- [22] Kubashevsky, O., Hopkins B. (1965)–Oxidation of metals and alloys / translated from English. V. A. Alekseev. 2nd ed. Moscow, USSR: Metallurgiya (in Russian).
- [23] Ozovsky, A.Ya. (1974). Kinetics of topochemical reactions: monograph. Moscow, USSR: Chemistry, 1974 (in Russian).
- [24] Gubin, S. P., Koksharov, Yu. A., Khomutov, G. B., Yurkov, G. Yu. (2005). [Magnetic nanoparticles: production methods, structure and properties]. *Uspekhy khymyy - Advances in Chemistry.* 74(6). 539–574 (in Russian).
- [25] Ponmani, S., Udayasoorian, C. (2013). Zero Valent Iron (ZVI) nanocomposite for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution. *International Journal of Scientific and Engineering Research.* 11, 588.
- [26] Filip, J., Karlický, F., Marusak, Z., Lazar, P., Cernik, M., Otyepka, M. Zbořil, R. (2014). Anaerobic Reaction of Nanoscale Zerovalent Iron with Water: Mechanism and Kinetics. *J. Phys. Chem. C.* 118. 13817–13825. <https://doi.org/10.1021/jp501846f>
- [27] Zhdanyuk, N. V., Kovalchuk, I.A., Kornilovych, B.Yu. (2018). [Sorption of uranium(VI) ions by iron-containing nanocomposites based on montmorillonite]. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr. - Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine.* 4. 88–93. (In Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.04.088>
- [28] Zhdanyuk, N. V., Kovalchuk, I.A., Kornilovych, B.Yu. (2019). [Sorption of uranium(VI) and cobalt(II) ions by iron-containing nanocomposites based on palygorskite]. *Khimiia, fizyka ta tekhnolohiia poverkhni - Chemistry, physics and surface technology.* 10(1), 48–58. (In Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/hftp10.01.048>