

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

СОРБЦІЯ ІОНІВ КОБАЛЬТУ(II) ТА УРАНУ(VI) ЗАЛІЗОВМІСНИМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ НА ОСНОВІ ПАЛИГОРСЬКІТУ

¹ Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Перемоги Проспект, 37, Київ, 03057, Україна, E-mail: zhdanuikn.kpi@gmail.com

² Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна

Нанорозмірне нуль-валентне залізо широко використовується для очищення ґрунтових вод, рекультивативі ґрунтів та вирішення інших екологічних проблем. Однак, наночастинки Fe^0 мають тенденцію до агрегації і легко окиснюються. Ці фактори зменшують активність і ефективність нанорозмірного нуль-валентного заліза. Метою роботи був синтез стабілізованого Fe^0 на поверхні палигорськіту і його органомодифікованої форми та дослідження особливостей процесів сорбції цими матеріалами таких небезпечних токсикантів як сполуки $U(VI)$ та $Co(II)$. У роботі вивчено структуру синтезованих сорбентів за допомогою РФА, ІЧ спектроскопії та мікроскопічних досліджень. Встановлено, що отримані частинки Fe^0 мають структуру «ядро-оболонка». Показано, що на ефективність видалення іонів металів значно впливає рН водного середовища, вміст ПАР та кількість іммобілізованого нанорозмірного Fe^0 на поверхні палигорськіту. Встановлено, що композиційні сорбенти мають кращі сорбційні властивості по відношенню як до урану, так і до кобальту, у порівнянні з нанорозмірним нуль-валентним залізом, що пов'язано із підвищенням дисперсності частинок Fe^0 . При цьому органомодифікування поверхні палигорськіту з використанням катіонної поверхнево-активної речовини гексадецилтриметиламоній броміду (ГДТМА) дає змогу одержати матеріал з кращими сорбційними властивостями у порівнянні з сорбентами на основі палигорськіту. Обґрунтовано механізм сорбційного вилучення $Co(II)$ та сорбційно-відновлювального вилучення іонів $U(VI)$ із водних середовищ при застосуванні органомодифікованих силікатних матеріалів на основі аналізу фізико-хімічних процесів, які відбуваються на поверхні контакту нанорозмірного Fe^0 з водою. Встановлено, що оптимальний вміст Fe^0 у композиті для вилучення іонів $Co(II)$ та $U(VI)$ з водних розчинів становить ~10% маси сорбента. Доведено, що використання природного та органомодифікованого палигорськіту як підкладки для іммобілізації наночастинок заліза дає можливість стабілізувати його та забезпечити високу реакційну здатність сорбентів. Встановлено перспективність використання залізовмісних сорбентів на основі палигорськіту та органопалигорськіту для ефективного видалення іонів важких металів та радіонуклідів із водних середовищ.

Ключові слова: нанорозмірне залізо, палигорськіт, органопалигорськіт, сорбція, уран(VI), кобальт(II)

ВСТУП

Для очищення природних і стічних вод наразі все ширше використовують нульвалентне нанорозмірне залізо (Fe^0), котре характеризується високою питомою поверхнею та реакційною здатністю [1, 2]. Застосування нуль-валентного заліза в природоохоронних технологіях дає змогу ефективно видаляти небезпечні токсиканти як органічної, так і неорганічної природи [3, 4]. Однак, поряд з тим, Fe^0 має ряд суттєвих недоліків, які пов'язані з його схильністю до агрегації в водному середовищі, поступового окиснення та втрати відновних властивостей [5, 6].

Одним із методів, що дозволяє запобігти прояву цих негативних явищ, є іммобілізація свіжоутворених наночастинок на твердій поверхні, як така може бути використана поверхня мезопористого кремнезему, МСМ-41 [7], активованого вугілля [8], оксидів заліза [9], графену [10] чи більш складних композитів, наприклад магнетиту/графену [11].

Дисперсні силікати – глинисті мінерали – також успішно використовуються з цією метою [12]. Серед переваг застосування глинистих мінералів є їх високорозвинена поверхня з наявністю на ній великої кількості різних за хімічною природою активних центрів разом з доступністю і дешевизною вихідної сировини

[13]. Для одержання композитів з нанорозмірним залізом використовують глинисті мінерали, які належать до різних структурних типів: шаруваті силікати зі структурою типу 1:1, що не набухає у воді – каолінит [14, 15] і шаруваті силікати зі структурою типу 2:1, що набухає у воді – монтморилоніт [16, 17]. З цією метою були успішно застосовані бентонітові глини [18–20], які складаються переважно з мінералів монтморилонітового типу з домішками інших глинистих мінералів, і полімінеральні глини [21].

Можливості регулювання властивостей одержаних нанокompозитів суттєво розширюються при цілеспрямованій зміні гідрофільно-гідрофобного балансу поверхні глинистих мінералів. При цьому при модифікуванні поверхні мінералів може відбуватися не тільки первинне заповнення моношару при адсорбції поверхнево-активних речовин (ПАР) на активних центрах, а й формування наступного шару з утворенням на поверхні асоціатів ПАР – двовимірних міцел (геміміцел) [22]. Використання при синтезі композитів як вихідних зразків з органофілізованою поверхнею частинок дозволяє отримати композит з високими сорбційними властивостями по відношенню не тільки до органічних токсикантів [23], але і до неорганічних забруднювачів [24–26].

В переважній більшості проведені дослідження стосувались глинистих мінералів монтморилонітової групи. В той же час лише одиничні роботи були присвячені одержанню композитів на основі глинистих мінералів зі шарувато-стрічковою структурою – сепіоліту [27] і палигорськіту (стара назва атапульгіт) [28]. З іншого боку, ці мінерали мають унікальні колоїдно-хімічні властивості і здатні утворювати стійкі водні дисперсії, котрі широко застосовуються в практиці буріння на нафту та газ [29, 30]. Тому ці мінерали є перспективними не тільки для розробки нових ефективних сорбційних матеріалів, а і для одержання на їх основі залізовмісних нанокompозитів для використання в природоохоронній практиці при створенні безпосередньо в ґрунті проникних бар'єрів для очищення підземних вод [5, 31].

Метою даної роботи є синтез сорбентів типу нано Fe^0 -палигорськіт та нано Fe^0 -органопалигорськіт для вилучення іонів важких металів та радіонуклідів із водних середовищ, а також дослідження особливостей процесів сорбції цими матеріалами таких небезпечних токсикантів як сполуки U(VI) та Co(II).

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Отримання органоглин. Дослідження проводилися на попередньо очищеному седиментаційним методом природному магнієвому силікаті з шарувато-стрічковою структурою палигорськіті ($Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$ [31]) з Черкаського родовища (Україна), з катіонною обмінною ємністю (КОЄ) 0.25 ммоль/г. Для експериментів використовували Na-форму палигорськіту (ПГ), яку отримували шляхом триразової обробки 1М розчином NaCl очищених природних зразків з наступним багаторазовим відмиванням. Органофілізовані зразки мінералу (ОПГ) отримували з використанням катіонної ПАР – гексадецилтриметиламоній броміду (ГДТМА, $(C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$, Merck) при співвідношенні модифікатора ГДТМА до КОЄ мінералу від 0.2:1 до 1:1 за відомими методиками [32].

Отримання сорбентів Fe^0 -палигорськіт та Fe^0 -органопалигорськіт. Палигорськіт та органопалигорськіт з нанесеним на поверхню нанорозмірним залізом (Fe^0 -ПГ і Fe^0 -ОПГ) отримували відновленням солі $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ боргідридом натрію ($NaBH_4$, Merck) у відповідних водних дисперсіях [23, 24, 33]. Масове співвідношення Fe^0 до вихідного мінералу в отриманих зразках складало від 0.05:1 до 1:1. Для порівняльних експериментів за аналогічною методикою було синтезовано також чисте нуль-валентне нанодисперсне залізо (Fe^0).

Методи досліджень нанокompозитів. Для рентгенографічних досліджень використовували дифрактометр ДРОН-4-03 з CuK_α -випромінюванням в діапазоні кутів 2θ від 3 до 60° .

Електронно-мікроскопічні дослідження проводили на просвічуючому електронному мікроскопі ПЕМ-У з цифровою системою виводу зображення САИ-01А.

ІЧ-спектри отримували на ІЧ-Фур'є-спектрометрі Thermo Nicolet Nexus в області 4000–400 см^{-1} при двадцятиразовому скануванні методом таблетування з КВг (1:100).

Сорбційні експерименти проводили з використанням солей уранілу сульфату тригідрату ($\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) та кобальт(II) хлориду гексагідрату ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). 0.01М іонну силу створювали з використанням солі NaCl. Наважка сорбента становила 0.1 г та 0.025 г для експериментів по сорбції Co(II) та U(VI) відповідно, об'єм водної фази становив 50 см^3 . Дослідження проводили в статичних умовах при температурі 25 °С при безперервному струшуванні зразків впродовж 1 год. Рівноважну концентрацію іонів металів визначали спектрофотометричним методом на приладі UNICO 2100UV з використанням реагентів арсеназо III ($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$) для визначення U(VI) та нітритозо-Р-солі ($\text{NO}(\text{HO})\text{C}_{10}\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$)₂ для визначення Co(II).

Вплив вмісту Fe^0 на поверхні палигорськіту на сорбцію іонів урану та кобальту вивчали при рН 6 та концентрації 10^{-4}М іонів урану та $3.4 \cdot 10^{-4}\text{М}$ іонів кобальту.

Зниження активності одержаних зразків Fe^0 -ОПГ в часі визначали по зменшенню величин сорбції іонів Co(II). Експеримент проводили паралельно на трьох зразках: зразку, що зберігався у вигляді водно-спиртової суспензії, в якій проводився синтез, без висушування; сухому зразку, що зберігався без контакту з повітрям; сухому зразку, що зберігався у ексікаторі над водою.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дифрактограми вихідних зразків (рис. 1, крива 1) свідчать про їх практичну мономінеральність (характерні рефлекси палигорськіту 1.04, 0.64, 0.45, 0.32, 0.26 нм та ін.) з наявністю незначних домішок кварцу (рефлекси 0.43, 0.33, 0.25 нм та ін.) [34]. Після модифікування зразків з використанням катіонної ПАР основні лінії на дифрактограмах зберігаються (рис. 1, крива 2). Для зразка чистого Fe^0 (рис. 1, крива 3) спостерігаються чіткі рефлекси при 44.9° і 35.8° (0.202 та 0.0252 нм), що відповідають кристалічним фазам нульвалентного заліза ($\alpha\text{-Fe}$) та оксиду заліза. На дифрактограмах зразків Fe^0 -ПГ і Fe^0 -ОПГ, що мають на поверхні шар нанорозмірного заліза

(рис. 1, криві 4, 5) також фіксуються рефлекси при 44.9° і 35.8° , що вказують на наявність в складі композиційного сорбента кристалічних фаз нульвалентного заліза ($\alpha\text{-Fe}$), оксиду заліза (Fe^0), а також гетиту (FeOOH) [35].

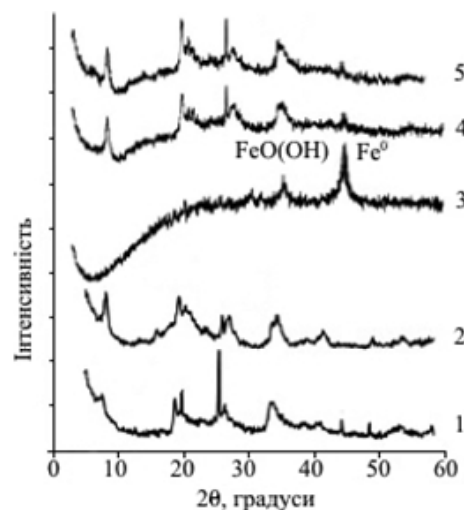


Рис. 1. Дифрактограми зразків ПГ (1), ОПГ (2), Fe^0 (3), Fe^0 -ПГ (4) та Fe^0 -ОПГ (5)

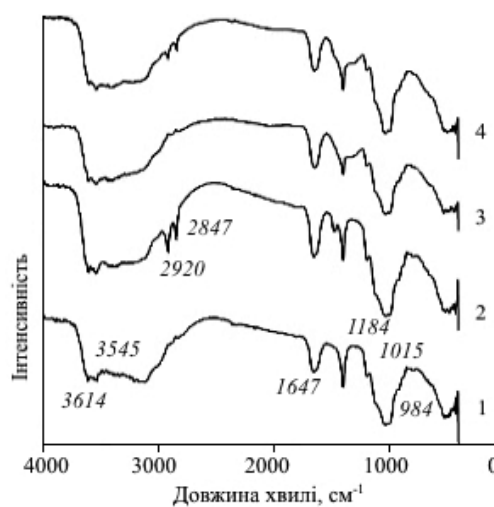


Рис. 2. ІЧ-спектри зразків ПГ (1), ОПГ (2), Fe^0 -ПГ (3) та Fe^0 -ОПГ (4)

На рис. 2 представлено ІЧ-спектри досліджених зразків. В ІЧ-спектрі вихідного палигорськіту та всіх модифікованих зразків (рис. 2, криві 1–4) спостерігаються основні характеристичні смуги поглинання мінералу: 1184, 1015 і 984 см^{-1} (Si–O–Si коливання); 910 (Si–O коливання); 3614 й 3545 см^{-1} (валентні коливання груп $\text{Al}_2\text{-OH}$ і Al-Fe-OH

або Al–Mg–OH) та 1647 cm^{-1} (деформаційні коливання молекул води в цеолітних каналах структури мінералу) [35]. Після проведення модифікування ГДТМА в ІЧ-спектрах зразків органоглин та Fe^0 -органоглин (рис. 2, криві 2, 4) фіксуються чітко виражені смуги при 2920 , 2847 cm^{-1} , що відповідають асиметричним і симетричним валентним коливанням метиленових груп $(\text{CH}_2)_n$ в аліфатичних карбонових ланцюгах молекул ГДТМА, які сорбуються на поверхні мінералу [36].

Результати електронно-мікроскопічних досліджень свідчать про наявність суттєвих структурних відмінностей у зразках

нанодисперсного заліза, що отримані за різними методиками. Розмір частинок заліза, які одержані з чистих розчинів солі $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ знаходиться в діапазоні від десятків до декілька сотень нанометрів (рис. 3 а). В той же час в зразках, що одержані з розчинів, які містять дисперсні частинки глин, новоутворені сферичні частинки заліза формують агрегати на поверхні гольчастих частинок ПГ та ОПГ з характерною ланцюговою структурою і мають розміри у межах $20\text{--}80\text{ nm}$ (рис. 3 б, в). Частина нанодисперсного заліза також іммобілізується на поверхні глинистих частинок у вигляді окремих агрегатів.

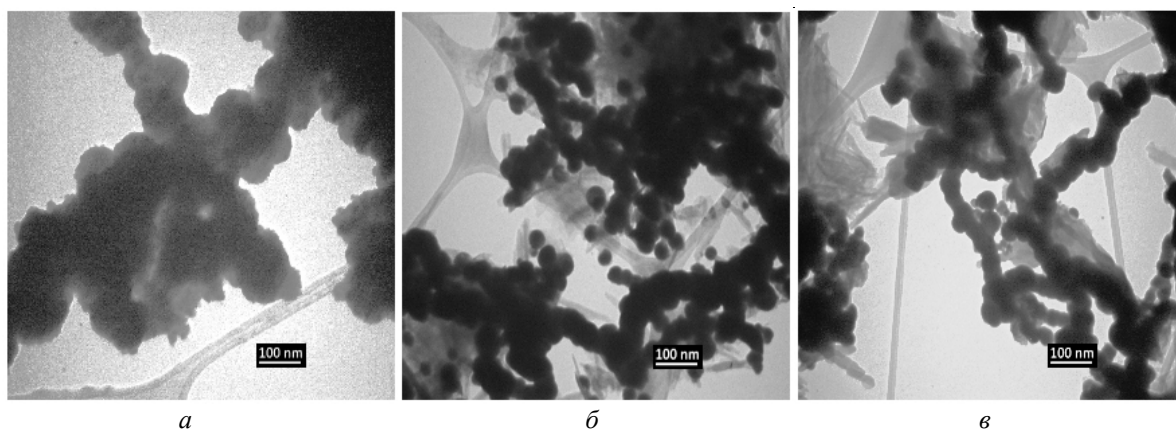


Рис. 3. ТЕМ зображення зразків Fe^0 (а), Fe^0 -ПГ (б) та Fe^0 -ОПГ (в)

Для визначення умов проведення сорбційних досліджень були проведені експерименти по визначенню впливу вмісту нанодисперсного Fe^0 в сорбенті на величини сорбції кобальту та урану. Як видно з рис. 4, ефективність вилучення іонів металів із водних середовищ органопали-горськітом, модифікованими нанорозмірним залізом, суттєво залежить від масового співвідношення Fe^0 : мінерал. При підвищенні вмісту заліза до 10% сорбційна здатність зразків зростає, проте додавання ще більшої кількості заліза не призводить до зростання сорбційних характеристик одержаних зразків щодо іонів U(VI) та Co(II). Тому в подальших сорбційних експериментах були використані зразки саме з цим співвідношенням компонентів.

В кислому та нейтральному діапазоні рН кобальт знаходиться в водних розчинах у вигляді катіона Co^{2+} . Сорбція іонів кобальту

модифікованими зразками глин відбувається переважно за участю гідроксильних груп оксидно-гідроксидної оболонки наночастинок заліза, що мають характерну «core-shell» будову з товщиною зовнішнього шару $2\text{--}3\text{ nm}$ [14, 18]. Ізотерми сорбції Co(II), які отримані при рН 6 (відповідає рН поверхневих вод), свідчать, що сорбційні характеристики модифікованих зразків глин на основі ПГ та ОПГ, частинки Fe^0 на поверхні яких є меншого розміру і менш агреговані, значно вищі, ніж у вихідного мінералу та нанодисперсного заліза (рис. 5).

Результати досліджень впливу рН на сорбцію іонів кобальту наведено на рис. 6. Із збільшенням значення рН вихідних розчинів величини сорбції іонів Co(II) закономірно зростають, що пов'язано з утворенням в лужному середовищі гідратованих форм іонів кобальту, які добре сорбуються [37].

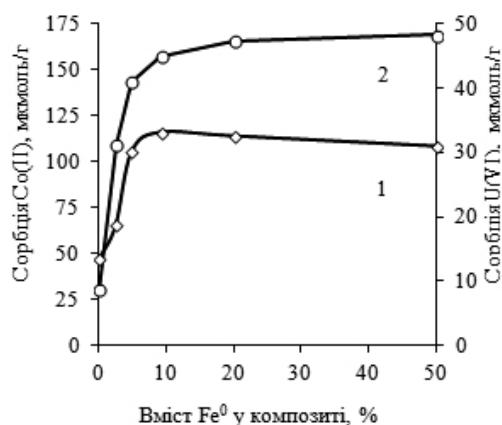


Рис. 4. Вплив вмісту Fe^0 в зразках Fe^0 -ОПГ на сорбцію U(VI) (1) та Co(II) (2)

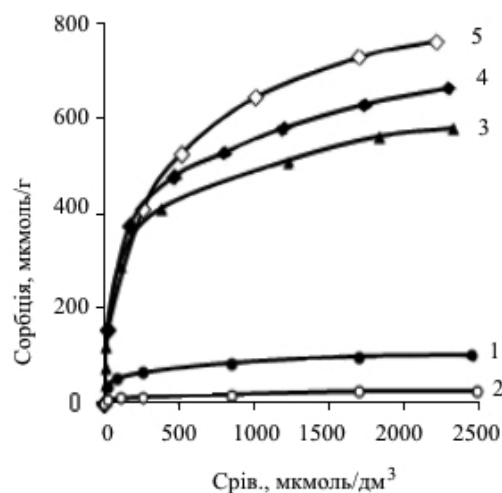


Рис. 5. Ізотерми сорбції Co(II) для зразків ПГ (1), ОПГ (2), Fe^0 (3), Fe^0 -ПГ (4), Fe^0 -ОПГ (5)

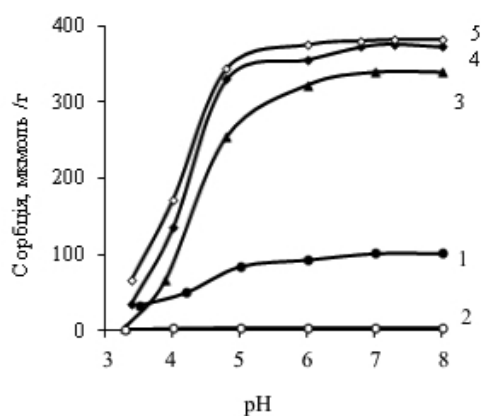
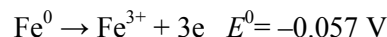
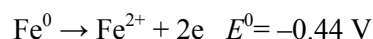


Рис. 6. Вплив рН на сорбцію Co(II) для зразків ПГ (1), ОПГ (2), Fe^0 (3), Fe^0 -ПГ (4), Fe^0 -ОПГ (5)

Іони U(VI) в водних розчинах при різних значеннях рН можуть утворювати широкий спектр змінних за складом комплексів. При значеннях рН, близьких 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 гідроксокомплекс UO_2OH^+ , $(UO_2)_3(OH)_5^+$, $(UO_2)_4(OH)_7^+$. [38]. Вилучення іонів урану з водних розчинів нанодисперсним Fe^0 , крім сорбційного механізму, може відбуватися і за відновним механізмом, що включає відновлення U(VI) до U(IV) за рахунок нульвалентного заліза, яке складає ядро іммобілізованих наночастинок. Останнє є джерелом електронів, які можуть відновлювати іони металів з вищими стандартними електродними потенціалами, ніж залізо. Таким чином, видалення іонів урану з розчину можливе за рахунок відновлення U(VI) до U(IV) нульвалентним нанодисперсним залізом з окисненням останнього до Fe^{2+} або Fe^{3+} [39, 40]:



В результаті реакцій відновлення утворюються практично нерозчинні сполуки чотиривалентного урану типу уранініту, з подальшим їх осадженням на поверхні наночастинок заліза [38]. При цьому активність Fe^{2+} , що сорбується на поверхні мінералу, в реакціях відновлення урану(VI) є значно вищою, ніж така для вільних іонів $Fe(II)$ в водних розчинах [39].

Ізотерми сорбції іонів урану на досліджених сорбентах, які одержані при рН середовища 6, свідчать про те, що сорбційні характеристики модифікованого наночастинами заліза ПГ та ОПГ значно вищі, ніж у вихідного мінералу і, навіть, ніж у нанодисперсного заліза (рис. 7).

Криві залежності величин сорбції від рН (рис. 8) мають характерний для процесів сорбції на глинистих мінералах куполоподібний вигляд з максимумом при нейтральних рН, що відповідає максимальній дисоціації гідроксильних $-Si(Al)-OH$ груп на бічних гранях силікатних частинок з утворенням в процесі сорбції поверхневих комплексів [38]. В той же час значення

величин сорбції для зразка Fe^0 в значно меншому ступені залежить від рН середовища, ніж для всіх зразків на основі палигорськіту. Це є додатковим доказом суттєвої участі в процесах видалення урану модифікованими зразками, крім наночастинок заліза, активних центрів на поверхні мінералу.

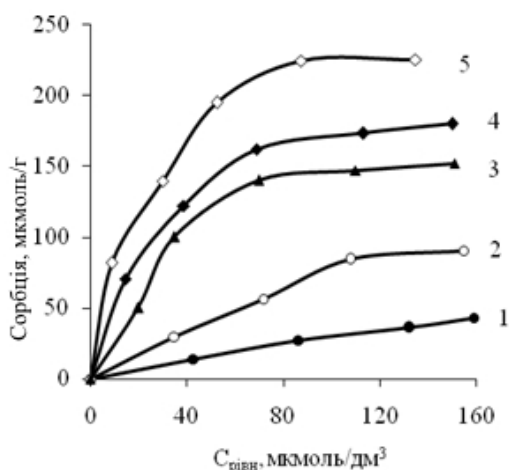


Рис. 7. Ізотерми сорбції U(VI) для зразків ПГ (1), ОПГ (2), Fe^0 (3), Fe^0 -ПГ (4), Fe^0 -ОПГ (5)

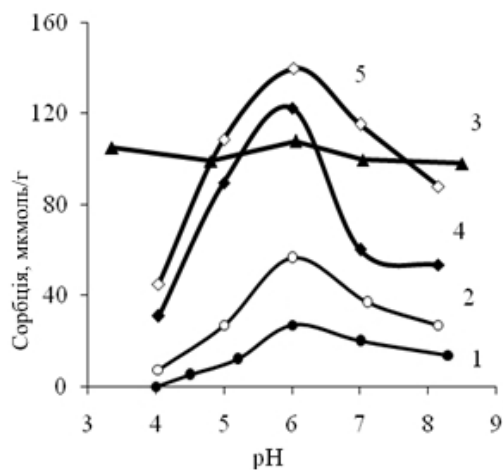


Рис. 8. Вплив рН на сорбцію U(VI) для зразків ПГ (1), ОПГ (2), Fe^0 (3), Fe^0 -ПГ (4), Fe^0 -ОПГ (5)

Важливим з практичної точки зору є питання про тривалість збереження сорбційної активності одержаних зразків. Визначено, що з часом всі сорбенти частково втрачають свої сорбційні характеристики. Однак на ступінь зниження останніх суттєво впливають умови їх зберігання.

Так, сорбційні характеристики висушених зразків Fe^0 -ОПГ, що зберігалися в анаеробних умовах без доступу повітря (рис. 9, крива 1), помітно не змінилися протягом достатньо тривалого часу (до 500 год). В той же час, найбільше погіршення сорбційних властивостей фіксується у зразків, що зберігалися в аеробних умовах, в ексикаторі над водою (рис. 9, крива 3). Суттєве, але менше за величиною, зниження характеристик спостерігається у зразків, які зберігалися у вигляді вихідної водно-спиртової суспензії, що може пояснюватися сорбцією органічних молекул з формуванням на поверхні наночастинок заліза захисного шару (рис. 9, крива 2).

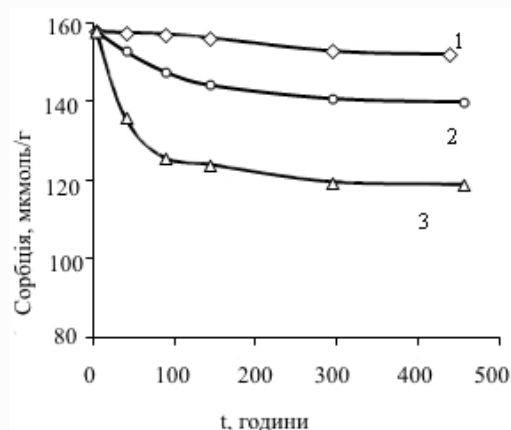


Рис. 9. Зміна величин сорбції іонів Co(II) зразками Fe^0 -ОПГ в часі: 1 – анаеробні умови; 2 – водно-спиртова суспензія; 3 – аеробні умови

ВИСНОВКИ

Таким чином, використання природного та органомодифікованого палигорськіту як підкладки для іммобілізації наночастинок заліза показало їх перспективність для синтезу залізовмісних нанорозмірних сорбентів. Показано, що органофілізація поверхні частинок мінералу з використанням катіонного ПАР ГДТМА дає змогу одержати матеріал з кращими сорбційними властивостями по відношенню як до Co(II), так і до U(VI). Встановлено, що оптимальний вміст Fe^0 у композиті становить до 10 % маси сорбента. Дослідження процесів окиснення композитів підтверджує отримання стабілізованого Fe^0 на поверхні органопалигорськіту.

Сорбция ионов урана(VI) и кобальта(II) железосодержащими нанокompозитами на основе палыгорскита

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

Национальний технічний університет України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”
Пр. Перемоги, 37, Київ, 03057, Україна, zhdanyukn.kpi@gmail.com
Інститут сорбції і проблем ендоекології Національної академії наук України
ул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна

Наноразмерное ноль-валентное железо широко используется для очистки грунтовых вод, рекультивации почв и решения других экологических проблем. Однако, наночастицы Fe^0 имеют тенденцию к агрегации и легко окисляются. Эти факторы уменьшают активность и эффективность наноразмерного ноль-валентного железа. Целью работы был синтез стабилизированного Fe^0 на поверхности палыгорскита и его органомодифицированной формы, а также исследования особенностей процессов сорбции этими материалами таких опасных токсикантов как соединения $U(VI)$ и $Co(II)$. В работе изучена структура синтезированных сорбентов с помощью РФА, ИК спектроскопии и микроскопических исследований. Установлено, что полученные частицы Fe^0 имеют структуру «ядро-оболочка». Показано, что на эффективность удаления ионов металлов значительно влияет рН водной среды, содержание ПАВ и количество иммобилизованного наноразмерного Fe^0 на поверхности палыгорскита. Установлено, что композиционные сорбенты имеют лучшие сорбционные свойства по отношению как к урану, так и к кобальту, по сравнению с наноразмерными ноль-валентным железом, что связано с повышением дисперсности частиц Fe^0 . При этом органомодификация поверхности палыгорскита с использованием катионного поверхностно-активного вещества гексадецилтриметиламмоний бромида (ГДТМА) позволяет получить материал с лучшими сорбционными свойствами по сравнению с сорбентами на основе палыгорскита. Обоснован механизм сорбционного извлечения $Co(II)$ и сорбционно-восстановительного извлечения ионов $U(VI)$ из водных сред при применении органомодифицированных силикатных материалов на основании анализа физико-химических процессов, протекающих на поверхности контакта наноразмерного Fe^0 с водой. Установлено, что оптимальное содержание Fe^0 в композите для извлечения ионов $Co(II)$ и $U(VI)$ из водных растворов составляет 10 % массы сорбента. Доказано, что использование природного и органомодифицированного палыгорскита как подложки для иммобилизации наночастиц железа дает возможность стабилизировать его и обеспечить высокую реакционную способность сорбентов. Установлено перспективность использования железосодержащих композитов на основе палыгорскита и органопалыгорскита для эффективного удаления ионов тяжелых металлов и радионуклидов из водных сред.

Ключевые слова: наноразмерные железо, палыгорскит, органопалыгорскит, сорбция, уран(VI), кобальт(II)

Sorption of uranium(VI) and cobalt(II) ions by iron-containing nanocomposites based on palygorskite

N.V. Zhdanyuk, I.A. Kovalchuk, B.Yu. Kornilovych

National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”
37 Peremogy Ave., Kiev, 03057, Ukraine, zhdanyukn.kpi@gmail.com
Institute of Sorption and Endoecology Problems of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

Iron nanoparticles show great reactivity in the remediation of groundwater and soil or other environmental applications, however, the persistence and dispersion of iron nanoparticles need to be improved. In this study, palygorskite and hexadecyl trimethylammonium modified palygorskite were used to support iron nanoparticles. The electron microscopic study of the obtained materials is performed. Iron nanoparticles had a core-shell structure with the core being iron, and the shell consisting of iron (hydr)oxides were detected by X-ray diffraction patterns. The sorption of uranium(VI) and cobalt(II) ions from contaminated waters using nanodispersed reactive active material on the basis of modified surfactant of clay mineral were investigated. The reduction of $U(VI)$ and $Co(II)$ was highest with HDTMA-palygorskite/iron particles, followed by palygorskite/iron particles and free iron

nanoparticles. It has been shown that the efficiency of removal of metal ions is substantially influenced by the pH of the aqueous medium, the content of surfactant and the amount of immobilized nanosized Fe^0 on the surface of the palygorskite. The influence of iron in the composite on its sorption properties was investigated. It has been found that the optimum content of Fe in the composite for the extraction of Co(II) and U(VI) ions from aqueous solutions is 10 % of the mass of the sorbent. The processes of aging of composites and loss of reactivity with respect to Co(II) ions are studied. The possibility of their use in the purification of groundwater with the use of modern environmental technologies is shown. It has been found that the composite sorbent exhibits the best sorption properties in relation to both uranium(VI) and cobalt(II), rather than pure nanosized iron, due to the increase of its dispersion due to the decrease in the agglomeration of nanosized iron particles and the increase in the specific surface area of the modified specimens. The presence of organo-palygorskite apparently decreased the extent of aggregation and the size of the iron particles. The prospect of using composites based on palygorskite and organopalygorskite with a layer applied Fe^0 for the effective removal of heavy metal ions and radionuclides from aqueous media has been established.

Keywords: palygorskite, organopalygorskite, nanosized iron, sorption, uranium(VI), cobalt(II)

ЛІТЕРАТУРА

1. Fu F., Dionysiou D.D., Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review // J. Hazard. Mater. – 2014. – V. 267. – P. 194–205.
2. Chekli L., Bayatsarmadi B., Sekine R. et al. Analytical characterization on nanoscale zero-valent iron: a methodological review // Anal. Chim. Acta. – 2016. – V. 903. – P. 13–35.
3. Tosco T., Papini M., Viggi C. Nanoscale zero-valent iron particles for groundwater remediation: a review // J. Cleaner. Prod. – 2014. – V. 77. – P. 10–21.
4. Zou Y., Wang X., Khan A. et al. Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: a review // Environ. Sci. Technol. – 2016. – V. 50, N 14. – P. 7290–7304.
5. 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. – V. 280. – P. 487–503.
6. Zhao X., Liu W., Cai Z. et al. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation // Water Res. – 2016. – V. 100. – P. 245–266.
7. Petala E., Dimos K., Douvalis A. et al. Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: characterization and reactivity particles for Cr(VI) removal from aqueous solution // J. Hazard. Mater. – 2013. – V. 261. – P. 295–306.
8. Liu Z., Zhang F., Hoekman S.K. et al. Homogeneously dispersed zerovalent iron nanoparticles supported on hydrochar-derived porous carbon: simple, *in situ* synthesis and use for dechlorination of PSBs // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2016. – V. 4, N 6. – P. 3261–3267.
9. Lv X., Hu Y., Tang J. et al. Effect of co-existing ions and natural organic matter on removal of chromium(VI) from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron (nZVI)- Fe_3O_4 nanocomposites // Chem. Eng. J. – 2013. – V. 218. – P. 55–64.
10. Li Z.J., Wang L., Yuan L.Y. et al. Efficient removal of uranium from aqueous solution by zero-valent iron nanoparticle and its graphene composite // J. Hazard. Mater. – 2015. – V. 290. – P. 26–33.
11. Lv X., Xue X., Jiang G. et al. Nanoscale zero-valent iron (nZVI) assembled on magnetic Fe_3O_4 /graphene for chromium(VI) removal from aqueous solution // J. Colloid Interface Sci. – 2014. – V. 417. – P. 51–59.
12. Ezzatahmadi N., Ayoko G.A., Millar G.J. et al. Clay-supported nanoscale zero-valent iron composite materials for the remediation of contaminated aqueous solutions: a review // Chem. Eng. J. – 2017. – V. 312. – P. 336–350.
13. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. Developments in Clay Science. V. 1. Handbook of Clay Science. – Oxford: Elsevier, 2006. – 1224 p.
14. Üzüüm C., Shahwan T., Eroglu A. et al. 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. – 2009. – V. 43, N 2. – P. 172–181.
15. Zhang X., Lin S., Lu X.-Q. et al. Removal of Pb(II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron // Chem. Eng. J. – 2010. – V. 163, N 3. – P. 243–248.

16. Gu C., Jia H., Li H. et al. Synthesis of highly reactive subnano-sized zero-valent iron using smectite clay templates // *Environ. Sci. Technol.* – 2010. – V.44, N 11. – P.4258–4263.
17. Bhowmick S., Chakraborty S., Mondal P. et al. Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism // *Chem. Eng. J.* – 2014. – V. 243. – P. 14–23.
18. Shahwan T., Uzum C., Eroğlu A.E. et al. Synthesis and characterization of bentonite/iron nanoparticles and their application as adsorbent of cobalt ions // *Appl. Clay Sci.* – 2010. – V. 47, N 3–4. – P.257–262.
19. Chen Z., Jin X, Chen Z. et al. Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – V. 363, N 2. – P. 601–607.
20. Sheng G., Shao X., Li Y. et al. Enhanced removal of uranium(VI) by nanoscale zerovalent iron supported on Na-bentonite and an investigation of mechanism // *J. Phys. Chem. A.* – 2014. – V. 118, N 16. – P. 2952–2958.
21. Li X., Zhao Y., Xi B. et al. Decolorization of methyl orange by a new clay-supported nanoscale zero-valent iron: synergetic effect, efficiency optimization and mechanism // *J. Environ. Sci.* – 2017. – V.52. – P. 8–17.
22. Xu S., Boyd S.A. Cationic surfactant adsorption by swelling and nonswelling layer silicates // *Langmuir.* – 1995. – V. 11, N 7. – P. 2508–2514.
23. Pang Z., Yan M., Jia X. et al. Debromination of decabromodiphenyl ether by organomontmorillonite supported nanoscale zero-valent iron: Preparation, characterization and influence factors // *J. Environ. Sci.* – 2014. – V. 26. – P. 483–491.
24. Li S., Wu P., Li H. et al. Synthesis and characterization of organo-montmorillonite supported iron nanoparticles // *Appl. Clay Sci.* – 2010. – V. 50, N 3. – P. 330–336.
25. Wu P., Li S., Ju L. et al. Mechanism of the reduction of hexavalent chromium by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – V. 219–220. – P. 283–288.
26. Жданюк Н.В., Ковальчук І.А., Корнілович Б.Ю. Сорбція іонів урану(VI) залізовмісними наноконструкціями на основі монтморилоніту // *Доповіді НАН України.* – 2018. – № 4. – P. 88–93.
27. Fu R., Yang Y., Xu Z. et al. The removal of chromium(VI) and lead(II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron (S-ZVI) // *Chemosphere.* – 2015. – V. 138. – P. 726–734.
28. Frost R., Xi Y., He H. Synthesis, characterization of palygorskite supported zerovalent iron and its application for methylene blue adsorption // *J. Colloid Interface Sci.* – 2010. – V. 341. – P. 153–161.
29. Овчаренко Ф.Д. Фізична хімія дисперсних мінералів. – Київ: Наукова думка, 1997. – 128 с.
30. Galan E., Singer A. Developments in palygorskite-sepiolite research. A new outlook on these nanomaterials. – Oxford: Elsevier, 2011. – 500 p.
31. Zhao X., Liu W., Cai Z. et al. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation // *Water Res.* – 2016. – V. 100. – P. 245–266.
32. Zhuang G., Wu H., Zhang H. et al. Rheological properties of organo-palygorskite in oil-based drilling fluids aged at different temperatures // *Appl. Clay Sci.* – 2017. – V. 137. – P. 50–58.
33. Zhdanyuk N., Kovalchuk I., Kornilovyich B. Obtaining stabilized nanodispersed iron based on organophilized montmorillonite // *Eastern European Journal of Enterprise Technologies.* – 2016. – V. 5/6. – P. 23–28.
34. Brindley G., Brown G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. – London: Miner, 1980. – 496 p.
35. Suarez M., Garcia-Romero E. FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet // *Appl. Clay Sci.* – 2006. – V. 31. – P. 154–163.
36. Guo H., Jing X., Zhang L., Wang J. Preparation of inorganic–organic pillared montmorillonite using ultrasonic treatment // *J. Mater. Sci.* – 2007. – V. 42. – P. 6951–6955.
37. Stumm W. Chemistry of the solid-water interface. – New York/Chichester/Brisbane/Toronto/Singapore: Wiley – Interscience, 1992. – 428 p.
38. Корнілович Б.Ю., Сорокін О.Г., Павленко В.М., Кошик Ю. Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості. – Київ, 2011. – 156 с.
39. Filip J., Karlický F., Marusak Z. et al. Anaerobic reaction of nanoscale zerovalent iron with water: mechanism and kinetics // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118. – P. 13817–13825.
40. Sheng G., Shao X., Li Y. et al. Enhanced removal of uranium(VI) by nanoscale zerovalent iron supported on Na-bentonite and an investigation of mechanism // *J. Phys. Chem. A.* – 2014. – V. 118. – P. 2952–2958.

REFERENCES

1. Fu F., Dionysiou D.D., Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *J. Hazard. Mater.* 2014. **267**: 194.

2. Chekli L., Bayecarmadi B., Sekine R., Sarkar B., Shen A., Scheckel K., Skinner W., Naidu R., Shon H., Lombi E., Donner E. Analytical characterization on nanoscale zero-valent iron: a methodological review. *Anal. Chim. Acta.* 2016. **903**: 13.
3. Tosco T., Papini M., Viggì C. Nanoscale zero-valent iron particles for groundwater remediation: a review. *J. Cleaner. Prod.* 2014. **77**: 10.
4. Zou Y., Wang X., Khan A., Wang P., Liu Y., Alsaedi A., Hayat T., Wang X. Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of Heavy Metal Ions: A Review. *Environ. Sci. Technol.* 2016. **50**(14): 7290.
5. 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**: 487.
6. Zhao X., Liu W., Cai Z., Han B., Qian T., Zhao D. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. *Water Res.* 2016. **100**: 245.
7. Petala E., Dimos K., Douvalis A., Bakas T., Tucek J., Zbořil R., Karakassides M. Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: characterization and reactivity particles for Cr(VI) removal from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 2013. **261**: 295.
8. Liu Z., Zhang F., Hoekman S.K., Liu T., Gai C., Peng N. Homogeneously dispersed zerovalent iron nanoparticles supported on hydrochar-derived porous carbon: simple, *in situ* synthesis and use for dechlorination of PSBs. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2016. **4**(6): 3261.
9. Lv X., Hu Y., Tang J., Sheng T., Jiang G., Xu X. Effect of co-existing ions and natural organic matter on removal of chromium (VI) from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron (nZVI)-Fe₃O₄ nanocomposites. *Chem. Eng. J.* 2013. **218**: 55.
10. Li Z.J., Wang L., Yuan L.Y., Xiao C.L., Mei L., Zheng L.R., Zhang J., Yang J.H., Zhao Yu.L., Chai Z.F., Shi W.Q. Efficient removal of uranium from aqueous solution by zero-valent iron nanoparticle and its graphene composite. *J. Hazard. Mater.* 2015. **290**: 26.
11. Lv X., Xue X., Jiang G., Wu D., Sheng T., Zhou H., Xu X. Nanoscale zero-valent iron (nZVI) assembled on magnetic Fe₃O₄/graphene for chromium (VI) removal from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 2014. **417**: 51.
12. Ezzatahmedi N., Ayoko G.A., Millar G.J., Speight R., Yan C., Li J., Li S., Zhu J., Xi Yu. Clay-supported nanoscale zero-valent iron composite materials for the remediation of contaminated aqueous solutions: a review. *Chem. Eng. J.* 2017. **312**: 336.
13. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. *Developments in Clay Science. Handbook of Clay Science.* V. 1. (Oxford: Elsevier, 2006).
14. Üzümlü C., Shahwan T., Eroglu A., 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 Cu²⁺ and Co²⁺ ions. *Appl. Clay Sci.* 2009. **43**(2): 172.
15. Zhang X., Lin S., Lu X.-Q., Chen Z. Removal of Pb(II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron. *Chem. Eng. J.* 2010. **163**(3): 243.
16. Gu C., Jia H., Li H., Teppen B.J., Boyd S.A. Synthesis of highly reactive subnano-sized zero-valent iron using smectite clay templates. *Environ. Sci. Technol.* 2010. **44**(11): 4258.
17. Bhowmick S., Chakraborty S., Mondal P., Van Renterghem W., Van den Berghe S., Roman-Ross G., Chatterjee D., Iglesias M. Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism. *Chem. Eng. J.* 2014. **243**: 14.
18. Shahwan T., Uzum C., 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**(3–4): 257.
19. Chen Z., Jin X., Chen Z., Megharaj M., Naidu R. Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *J. Colloid Interface Sci.* 2011. **363**(2): 601.
20. Sheng G., Shao X., Li Y., Li J., Dong H., Cheng W., Gao X., Huang Y. Enhanced removal of uranium(VI) by nanoscale zerovalent iron supported on Na-bentonite and an investigation of mechanism. *J. Phys. Chem. A.* 2014. **118**(16): 2952.
21. Li X., Zhao Y., Xi B., Meng X., Gong B., Li R., Peng X., Liu H. Decolorization of methyl orange by a new clay-supported nanoscale zero-valent iron: synergistic effect, efficiency optimization and mechanism. *J. Environ. Sci.* 2017. **52**: 8.
22. Xu S., Boyd S.A. Cationic surfactant adsorption by swelling and nonswelling layer silicates. *Langmuir.* 1995. **11**(7): 2508.
23. 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**: 483.

24. Li S., Wu P., Li H., Wu Z., Li P., Wu J., Wang X., Dang Z. Synthesis and characterization of organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. *Appl. Clay Sci.* 2010. **50**(3): 330.
25. Wu P., Li S., Ju L., Zhua N., Wu J., Li P., Danga Z. Mechanism of the reduction of hexavalent chromium by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 2012. **219-220**: 283.
26. Zhdanyuk N.V., Kovalchuk I.A., Kornilovych B.Yu. Sorption of uranium(VI) ions by iron-containing nanocomposites based on montmorillonite. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine.* 2018. **4**: 88. [in Ukrainian].
27. Fu R., Yang Y., Xu Z., Zhang X., Guo X., Bi D. The removal of chromium(VI) and lead(II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero valent iron (S-ZVI). *Chemosphere.* 2015. **138**: 726.
28. Frost R., Xi Y., He H. Synthesis, characterization of palygorskite supported zerovalent iron and its application for methylene blue adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 2010. **341**: 153.
29. Ovcharenko F.D. *Fizychna khimija dyspersnykh mineraliv.* (Kyiv: Naukova dumka, 1997). [in Ukrainian].
30. Galan E., Singer A. *Developments in palygorskite-sepiolite research. A new outlook on these nanomaterials.* (Oxford: Elsevier, 2011).
31. Zhao X., Liu W., Cai Z., Han B., Qian T., Zhao D. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. *Water Res.* 2016. **100**: 245.
32. Zhuang G., Wu H., Zhang H., Zhang Z., Zhang X., Liao L. Rheological properties of organo-palygorskite in oil-based drilling fluids aged at different temperatures. *Appl. Clay Sci.* 2017. **137**: 50.
33. Zhdanyuk N., Kovalchuk I., Kornilovych B. Obtaining stabilized nanodispersed iron based on organofilized montmorillonite. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies.* 2016. **5/6**: 23.
34. Brindley G., Brown G. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification.* (London: Miner, 1980).
35. Suarez M., Garcia-Romero E. FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet. *Appl. Clay Sci.* 2006. **31**: 154.
36. Guo H., Jing X., Zhang L., Wang J. Preparation of inorganic-organic pillared montmorillonite using ultrasonic treatment. *J. Mater. Sci.* 2007. **42**: 6951.
37. Stumm W. *Chemistry of the solid-water interface.* (New York/Chishester/Brisbane/Toronto/Singapore: Wiley – Interscience, 1992).
38. Kornilovych B.Yu., Sorokin O.G., Pavlenko V.M., Koshyk Yu.I. *Pryrodoohoronnii tekhnologiyi v uranovydobuvnij ta pererobnij promyslovosti.* (Kyiv: Norma, 2011). [in Ukrainian].
39. Filip J., Karlický F., Marusak Z., Lazar P., Cerník M., Otyepka M., Zboril R. Anaerobic reaction of nanoscale zerovalent iron with water: mechanism and kinetics. *J. Phys. Chem. C.* 2014. **118**: 13817.
40. Sheng G., Shao X., Li Y., Li J., Dong H., Cheng W., Gao X., Huang Y. Enhanced removal of uranium(VI) by nanoscale zerovalent iron supported on Na-bentonite and an investigation of mechanism. *J. Phys. Chem. A.* 2014. **118**: 2952.

Надійшла 12.08.2018, прийнята 18.02.2019