

І. А. Ковальчук, А. О. Голембіовський,
член-кореспондент НАН України **Б. Ю. Корнілович**

Сорбція іонів Cr(VI) і U(VI) палигорськітом, модифікованим катіонними поверхнево-активними речовинами

Досліджено вплив модифікування природного силікату з шарувато-смугастою структурою — палигорськіту катіонним ПАР — гексадецилтриметиламоній бромідом на сорбцію з водних розчинів аніонів Cr(VI) й U(VI). Для визначення оптимальних умов модифікування вивчено вплив рН, HCO_3^- , температури, співвідношення твердої і рідкої фаз та часу модифікування. Показано можливість зміни сорбційних характеристик модифікованих шарувато-смугастих силікатів, що забезпечує ефективне вилучення з водних розчинів хрому й урану як у катіонних, так і в аніонних формах.

Природні шаруваті силікати широко використовуються в природоохоронній практиці як дешеві сорбенти для вилучення із забруднених вод різноманітних токсикантів, переважно в катіонних формах. Однак вони значно утруднюють цей процес при розробці ефективних та економічно обґрунтованих методів видалення аніонів ряду найбільш небезпечних елементів, зокрема As(V), Cr(VI), U(VI), I, Tc тощо. Для покращення сорбційних характеристик природних силікатів застосовують кислотну активацію, термічну й гідротермальну обробку, модифікування поверхнево-активними речовинами (ПАР) [1, 2]. Використання останнього методу дає змогу направлено змінювати ліофільність поверхні шаруватих силікатів і таким чином підвищувати їх сорбційну здатність щодо органічних речовин. З іншого боку, для модифікованих ПАР силікатів було встановлено їх перспективність для сорбційного вилучення не тільки катіонів, а й аніонів [3–5], у тому числі урану [6, 7] і хрому [8].

Для одного з більш небезпечних токсикантів — урану характерна можливість знаходження в поверхневих та підземних водах як у катіонних (UO_2^{2+} , UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ тощо), так і в нейтрально заряджених формах (UO_2CO_3 , $\text{UO}_2(\text{OH})_2$) або аніонних формах ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ тощо) [9], причому ймовірність утворення саме аніонних форм значно підвищується в підземних водах, що мігрують через карбонатні породи. Також для хрому, який може знаходитися в природних екосистемах в кількох ступенях окиснення, найбільш небезпечним є Cr(VI), що має чітко виражений канцерогенний ефект. Залежно від концентрації Cr(VI) та рН водного середовища хром може існувати в різних стабільних аніонних формах (CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Однак дотепер сорбцію різних форм U(VI) й Cr(VI) на поверхні шаруватих силікатів різного ступеня модифікування поверхні ПАР систематично не вивчали. Тому метою наших досліджень було вивчення особливостей цих процесів, що на сьогодні є актуальним.

За об'єкт дослідження брали природний силікат з шарувато-стрічковою структурою — палигорськіт (загальна структурна формула $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, катіонна обмінна ємність (КОЄ) 0,25 мг-екв/г) з Черкаського родовища (Україна). Контроль мономінеральності вихідних зразків проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 в області 5–90° (2θ) з використанням Cu K_α -випромінювання.

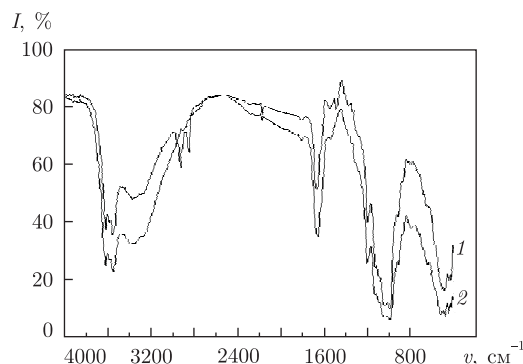


Рис. 1. ІЧ-спектри палигорськіту: вихідного (1) та модифікованого КОЄ : ПАР відповідно 1 : 1 (2)

Для модифікування поверхні палигорськіту використовували сіль чотиризаміщеного амонію — гексадецилтриметиламоній броміду (ГДТМА, $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$, Sigma-Aldrich).

У сорбційних експериментах використовували солі тригідросульфату урану $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ та дихромату калію $K_2Cr_2O_7$. Сорбцію проводили в статичних умовах при безперервному струшуванні зразків впродовж 1 год (об'єм водної фази 50 мл, наважка мінералу 0,1 г, концентрація Cr й U в сорбційних експериментах становила 1–800 й 10–200 mg/dm^3 відповідно). Іонну силу розчинів (0,01 моль/ dm^3) створювали за допомогою NaCl, а вплив карбонатів на процеси сорбції вивчали з використанням $NaHCO_3$. Після встановлення адсорбційної рівноваги водну фазу відокремлювали центрифугуванням (5000 об/хв) та визначали в ній рівноважну концентрацію металу спектрофотометричним методом (UNICO 2100UV) з використанням реагенту Арсеназо III при довжині хвилі 665 нм для урану та реагенту дифенілкарбазиду при довжині хвилі 540 нм для хрому.

ІЧ-спектроскопічні дослідження зразків проводили на фур'є-спектрометрі Spectrum-One (Perkin-Elmer) в області $4000\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ при двадцятиразовому скануванні. Рентгенографічні дані для очищених зразків природного полігорськіту свідчать про їх практичну мономінеральність та наявність у них тільки незначних домішок кварцу.

Для модифікування поверхні палигорськіту попередньо оброблену на ультразвуковому диспергаторі УЗДН-2Т впродовж 3 хв суспензію Na-палигорськіту змішували з розчином ГДТМА та витримували 4 год при $60\text{ }^\circ\text{C}$ при постійному перемішуванні. Після відмивання водою до негативної реакції на іони Br^- модифікований мінерал висушували при $105\text{ }^\circ\text{C}$, розтирали та просіювали до отримання фракції $\leq 0,1\text{ mm}$.

В ІЧ-спектрах вихідних зразків (рис. 1) спостерігаються основні характеристичні смуги поглинання палигорськіту, cm^{-1} : 1200, 1030 й 990 коливання групи Si–O–Si; 910 коливання групи Si–O; 3610 й 3550 — валентні коливання груп Al₂–OH й Al–Fe–OH або Al–Mg–OH та 1660 — деформаційні коливання води в цеолітних каналах структури мінералу [10]. Після проведення модифікування ПАР в ІЧ-спектрах фіксуються чітко виражені смуги при 2930 й 2850 cm^{-1} , які відповідають асиметричним і симетричним валентним коливанням метиленових груп $(CH_2)_n$ в аліфатичних карбонових ланцюгах молекул ГДТМА, що сорбуються на поверхні мінералу.

Вплив співвідношення КОЄ : ПАР для проведення процесу модифікування у вихідному розчині на сорбцію іонів хрому вивчали при рН 7 та концентрації хрому 10 mg/dm^3 . При такому нейтральному значенні рН домінуючою формою Cr(VI) у водних розчинах є CrO_4^{2-}

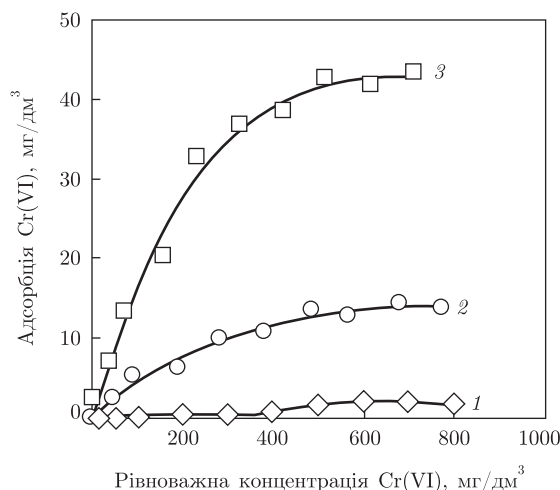


Рис. 2. Ізотерми сорбції іонів Cr(VI) на палигорськіті: вихідному (1); модифікованому КОЄ : ПАР відповідно 1 : 1 (2) та 1 : 2 (3)

при наявності в значно менших кількостях іонів HCrO_4^{4-} та $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ у слідових концентраціях. Як видно з отриманих нами результатів, найбільші величини сорбції іонів хрому на модифікованих зразках палигорськіту спостерігаються при КОЄ : ПАР, що дорівнює 1 : 5 й 1 : 10 відповідно:

КОЄ : ПАР:	0,5 : 1;	1 : 1;	1 : 3;	1 : 5;	1 : 10.
Адсорбція Cr, мг/г:	0,1;	0,95;	1,26;	2,12;	2,22.

При таких кількостях ГДТМА у вихідному розчині відбувається не тільки первинне заповнення моношару при адсорбції катіонного ПАР на активних центрах палигорськіту, а й формування наступного шару (за рахунок гідрофобних взаємодій) з утворенням на поверхні асоціатів ПАР — двовимірних міцел (геміміцел) або подвійного шару ПАР [11]. Цей процес супроводжується зміною заряду поверхні з негативного на позитивний, що й обумовлює максимальну сорбцію аніонів CrO_4^{2-} .

Для подальших сорбційних експериментів було обрано зразки, які модифікували при КОЄ : ПАР 1 : 1 й 1 : 2. Вибір був обумовлений тим, що при таких кількостях модифікатора в розчині не досягається утворення суцільного подвійного шару ПАР і на поверхні мінералу крім позитивно заряджених ділянок зберігаються і негативно заряджені. Це дає підстави очікувати для даних сорбентів більш високі значення сорбції з реальних вод, що містять як аніонні, так і катіонні форми токсикантів. Ізотерми сорбції іонів Cr(VI) при рН 7 для вихідних та модифікованих зразків палигорськіту ілюструє рис. 2. Як видно з рисунку, сорбція на природних зразках аніонних форм Cr(VI), навіть при значних їх концентраціях у розчині, є незначною. В той самий час для модифікованих зразків спостерігається значне підвищення величин сорбції, що досягає 14 й 42 мг/г.

Характер ізотерм сорбції для іонів U(VI) при рН 7 (рис. 3) істотно відрізняється від такого для іонів Cr(VI). При значеннях рН, близьких до нейтральних, та в умовах контакту з повітрям, що відповідає поверхневим водам, домінуючою формою U(VI) у розчинах є ураніл-іон UO_2^{2+} та його гідроксокомплекси UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ тощо [9, 12]. На противагу цьому концентрація карбонатних аніонних форм урану в даних умовах ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ тощо), що зумовлена наявністю CO_2 у розчинах, які

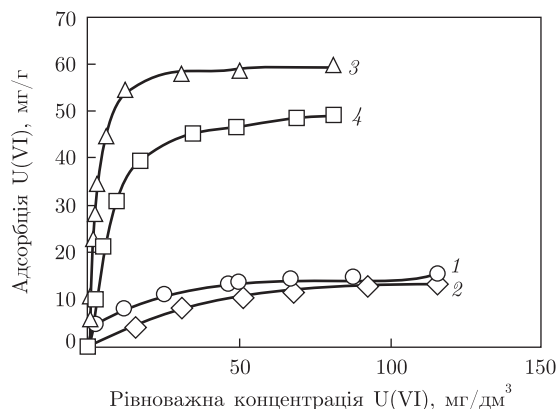


Рис. 3. Ізотерми сорбції іонів U(VI) на палигорськіті: вихідному (1) та вихідному в присутності іонів HCO_3^- (2); модифікованому КОЕ : ПАР відповідно 1 : 1 (3) та модифікованому КОЕ : ПАР відповідно 1 : 1 в присутності іонів HCO_3^- (4)

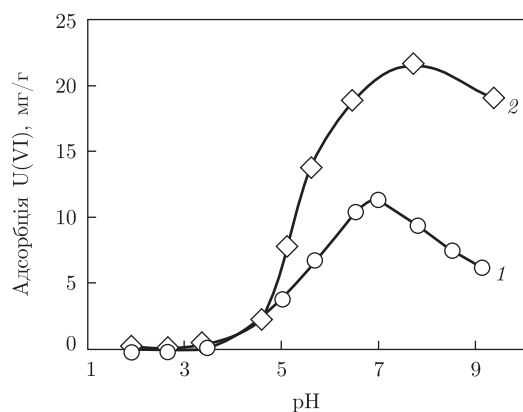


Рис. 4. Вплив рН на сорбцію іонів U(VI) на палигорськіті: природному (1) та модифікованому КОЕ : ПАР відповідно 1 : 1 (2). Вихідна концентрація урану 47,6 мг/дм³

контактують з атмосферним повітрям, є значно меншою і не визначає перебігу сорбційних процесів. Тому для природних зразків палигорськіті за цих умов спостерігаються досить високі величини сорбції іонів U(VI).

Модифіковані зразки палигорськіті також характеризуються високими значеннями сорбції урану. Це зумовлено не тільки сорбцією карбонатних аніонних форм урану на модифікованій поверхні мінералу, а й імовірною взаємодією катіонів уранілу тощо з катіонообмінними активними центрами, що залишилися не зв'язаними з молекулами ПАР.

Підтвердженням такої інтерпретації отриманих результатів є характер залежності величин сорбції іонів U(VI) від рН водного середовища. Як відомо, взаємодія іонів-комплексотворювачів з поверхнею шаруватих та шарувато-ланцюгових силікатів відбувається насамперед з утворенням міцних поверхневих комплексів за рахунок локалізованих на бічних гранях мінералів груп Si–OH, Al–OH та Mg–OH [2]. Як видно з даних, наведених на рис. 4, крива сорбції іонів урану на природному палигорськіті має типовий для шаруватих силікатів дзвіноподібний вигляд з максимумом при нейтральних рН, коли має місце дисоціація поверхневих груп [13, 14]. З іншого боку, при низьких значеннях рН, коли дисоціація поверхневих груп пригнічена, а також при високих значеннях рН, коли переважаючими

формами урану в розчині стають нейтральні або навіть негативні форми урану, сорбція практично відсутня.

У той самий час для модифікованих зразків мінералу існують істотні відмінності в характері кривих сорбції. Якщо в кислому середовищі криві сорбції практично збігаються, то з підвищенням рН при збільшенні концентрації в розчині аніонних форм урану величини сорбції для модифікованих зразків, на відміну від природного палигорськіту, зменшуються значно повільніше, що зумовлено саме утворенням на поверхні подвійного шару ГДТМА та її перезарядкою.

Таким чином, модифікування катіонними ПАР поверхні шаруватих силікатів дає змогу змінювати їх сорбційні характеристики в досить широких межах та забезпечує ефективне вилучення з водних розчинів токсикантів одночасно в катіонних й аніонних формах. Це робить доцільним, зокрема для охорони підземних вод, проведення модифікування ґрунтів безпосередньо *in situ* з використанням нагнітаючих свердловин, створюючи при цьому в ґрунті зони з підвищеними сорбційними властивостями відносно таких небезпечних забруднювачів, як уран [15].

1. *Фізична хімія дисперсних мінералів* / За ред. акад. НАН України Ф. Д. Овчаренка. – Київ: Наук. думка, 1997. – 127 с.
2. *Bergaya F., Theng B. K. G. Handbook of Clay Science, Vol. 1.* – Amsterdam: Elsevier Ltd, 2006. – 1224 p.
3. *Stathi P., Litina K., Gournis D. et al. Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation // J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – **316**. – P. 298–309.
4. *Chutia P., Kato S., Kojima T., Satokawa S. Adsorption of As(V) on surfactant-modified natural zeolites // J. Hazard. Mater.* – 2009. – **162**. – P. 204–211.
5. *Xi Y., Mallavarapu M., Naidu R. Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption // Appl. Clay Sci.* – 2010. – **48**. – P. 92–96.
6. *Majdan M., Pikus S., Gajowiak A. et al. Characterization of uranium (VI) sorption by organobentonite // Appl. Surf. Sci.* – 2010. – **256**. – P. 5416–5421.
7. *Sprynskyy M., Kovalchuk I., Buszewski B. The separation of uranium ions by natural and modified diatomite from aqueous solution // J. Hazard. Mater.* – 2010. – **181**. – P. 700–707.
8. *Krishna B. S., Murty D. S. R., Prakash B. S. J. Thermodynamics of chromium (VI) anionic species sorption onto surfactant-modified montmorillonite clay // J. Colloid Interface Sci.* – 2000. – **229**. – P. 230–236.
9. *Хімія актиноидов. В 3-х т. Т. 1 / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса, пер. с англ.* – Москва: Мир, 1991. – 525 с.
10. *Suarez M., Garcia-Romero E. FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet // Appl. Clay Sci.* – 2006. – **31**. – P. 154–163.
11. *Xu S., Boyd S. A. Cationic surfactant adsorption by swelling and nonswelling layer silicates // Langmuir.* – 1995. – **11**. – P. 2508–2514.
12. *Корнілович Б. Ю., Пилинко Г. Н., Боголепов А. А. Влияние ЭДТА и НТА на сорбцию U(VI) глинистыми компонентами почв // Радиохимия.* – 2006. – **48**, № 6. – С. 525–528.
13. *Корнілович Б. Ю., Пилинко Г. Н., Ковальчук И. А. Влияние фульвокислот на взаимодействие U(VI) с глинистыми компонентами почв // Там же.* – 2001. – **43**, № 5. – С. 404–407.
14. *Niu Zh., Fan Q., Wang W. et. al. Effect of pH, ionic strength and humic acid on the sorption of uranium (VI) to atapulgitite // Appl. Rad. and Isot.* – 2009. – **67**. – P. 1582–1590.
15. *Корнілович Б. Ю., Стрелко В. В., Кошик Ю. Й., Павленко В. М. Еколого-хімічні проблеми видобутку та перероблення уранової сировини // Вісн. НАН України.* – 2010. – № 10. – С. 8–14.

Інститут сорбції та проблем ендоекології
НАН України, Київ
НТУ України “Київський політехнічний інститут”

Надійшло до редакції 18.04.2011

I. A. Kovalchuk, A. O. Golembiovskiy,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **B. Yu. Kornilovych**

Sorption of Cr(VI) and U(VI) ions by palygorskite modified with cationic surfactants

Influence of the palygorskite modification with the cationic surfactant, hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA) on the sorption from aqueous solutions of anions Cr(VI) and U(VI) is investigated. To determine the optimal conditions for the modification, the effects of pH, HCO_3^- , temperature, ratio of solid and liquid phases, and time of modification are studied. The possibility of changing the absorption characteristics of modified layered silicates provided the effective removal of chromium and uranium both in cationic and in anionic forms from aqueous solutions is shown.