

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

Міністерство освіти і науки України
Національний авіаційний університет
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЖДАНЮК НАТАЛІЯ ВАСИЛІВНА

УДК 502.1 + 628.316 + 661.879

ДИСЕРТАЦІЯ

**РОЗРОБКА СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ ГЛИН ДЛЯ
ЗАХИСТУ ВОД ВІД НЕОРГАНІЧНИХ ТОКСИКАНТІВ**

Спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека
Технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Н. В. Жданюк

Науковий керівник: Корнілович Борис Юрійович,
чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф.

Київ 2019

АНОТАЦІЯ

Жданюк Н. В. Розробка сорбентів на основі модифікованих глин для захисту вод від неорганічних токсикантів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – «Екологічна безпека» (21 – Національна безпека). – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ. Національний авіаційний університет, Київ, 2019.

Дисертація присвячена розробці сорбційних технологій захисту водних середовищ від забруднення важкими металами та радіонуклідами з використанням залізовмісних композиційних матеріалів на основі шаруватих та шарувато-стрічкових силікатів.

Розглянуто фізико-хімічні та технологічні особливості одержання сорбентів на основі органомодифікованих монтморилоніту та палигорськіту з нанесеним шаром нанорозмірного нуль-валентного заліза. Досліджено їх структуру за допомогою РФА, ІЧ-спектроскопії, термічного аналізу, мікроскопічних та реологічних досліджень.

Для модифікування поверхні глинистих мінералів були використані катіонні ПАР - солі чотиризаміщеного амонію з різною довжиною алкільного ланцюга: гексадецилтриметиламоній бромід (ГДТМА), $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$; алкілбензилдиметиламоній хлорид (АБДМА), $(C_6H_5)N(CH_3)_2(C_{14}H_{29})Cl$; додецилтриметиламоній бромід (ДДТМА), $(C_{12}H_{25})N(CH_3)_3Br$; тетраметиламоній хлорид (ТМА), $N(CH_3)_4Cl$. Встановлено, що найбільший ступінь органофілізації поверхні може забезпечити ГДТМА.

Доведено, що отримані композити містили стабільні високодисперсні частинки нанорозмірного нуль-валентного заліза розміром 20-80 нм, що мали структуру «core-shell», товщина оболонки яких складає 3 нм. Встановлено, що утворений на поверхні силікатів моношар ПАР сприяє утворенню більш дисперсних часток нуль-валентного заліза у порівнянні з поверхнею природного силікату.

Вивчена сорбційна здатність отриманих композитів по відношенню до іонів важких металів та радіонуклідів в розчинах. Встановлено значне підвищення сорбційних властивостей одержаних матеріалів щодо сполук Cr(VI), Co(II) та U(VI) порівняно з вихідними мінералами, нуль-валентним залізом та залізовмісними композитами на основі природних монтморилоніту та палигорськіту.

Встановлено оптимальні умови модифікування шаруватих та шарувато-стрічкових силікатів з метою отримання сорбентів у вигляді порошку, а також у вигляді стійких дисперсій залізовмісних композитів.

Підтверджено, що оптимальний вміст нуль-валентного заліза у порошкоподібному композиті складає 1:10, ступінь модифікації поверхні мінералу ГДТМА становить ПАР/КОЄ=1.

Показано, що величина сорбції залізовмісних матеріалів на основі органомонтморилоніту складає біля 23 мг/г для хрому (VI), 55 мг/г для кобальту(II) та 78 мг/г для урану (VI). Для залізовмісних матеріалів на основі органопалигорськіту значення сорбції склали біля 18 мг/г для хрому (VI), 45 мг/г для кобальту(II) та 54 мг/г для урану (VI). Такі величини сорбції перевищують відповідні значення для природних та органомодифікованих мінералів, а також нестабілізованого заліза та залізовмісних композитів на основі немодифікованих силікатів.

Проведено дослідження реологічних властивостей залізовмісних дисперсій на основі органомонтморилоніту. Доведено, що водні суспензії одержаних матеріалів залишаються агрегативно і седиментаційно стійкими при модифікуванні ПАР/КОЄ= 0,1 та вмісті заліза у твердій фазі до 1 %.

Досліджено стабільність залізовмісних матеріалів та встановлено, що швидкість їх окиснення суттєво залежить умов їх зберігання. Сорбційні характеристики залізовмісних зразків на основі органомодифікованих мінералів, що зберігалися в анаеробних умовах без доступу повітря, помітно не змінилися протягом достатньо тривалого часу (до 500 годин). Суттєве зниження сорбційних властивостей фіксується у зразків, що зберігалися в аеробних

умовах, що можна пояснити процесами окиснення нуль-валентного заліза. Часткове зниження характеристик (7,8 %) спостерігається у зразків, які зберігалися у вигляді вихідної водно-спиртової суспензії, завдяки сорбції органічних молекул на поверхні наночастинок заліза з формуванням захисного шару.

На реальних підземних водах доведено ефективність використання залізовмісних сорбентів на основі органомодифікованих силікатів для очищення їх від сполук U(VI).

Запропоновано технологічну схему одержання залізовмісним сорбційних матеріалів з використанням монтморилоніту та катіонної ПАР гексадецилтриметиламоній броміду.

Обґрунтовано напрям утилізації відпрацьованих сорбентів за керамічною технологією, шляхом іммобілізації важких металів та радіонуклідів в утворених керамічних матрицях.

Ключові слова: сорбція, важкі метали, природні радіонукліди, очищення природних вод, нанорозмірне нуль-валентне залізо, катіонні ПАР, композиційні силікатні матеріали.

ABSTRACT

Zhdanyuk N.V. Development of sorbents based on modified clays to protect water from inorganic toxicants. - Manuscripts.

Dissertation for the degree of a candidate of technical sciences in specialty 21.06.01 – «Environmental safety» (21 - National Security). - National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv. National Aviation University, Kyiv, 2019.

The dissertation is devoted to the development of sorption technologies for protecting water against contamination by heavy metals and radionuclides using composite materials based on organomodified natural layered and layered belt silicates. The physicochemical and technological peculiarities of obtaining sorbents on the basis of organomodified montmorillonite and malogorsk with a layer of

nanosized zero-valent iron were considered. Their structure was investigated by means of X-ray diffraction, IR-spectra, microscopic research, thermal analysis and rheological research.

To modify the surface of clay minerals cationic surfactants - salts of quaternary ammonium with different length of the alkyl chain: hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA), $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$; alkylbenzyltrimethylammonium chloride (ABDMA), $(C_6H_5)N(CH_3)_2(C_{14}H_{29})Cl$; dodecyltrimethylammonium bromide (DDTMA), $(C_{12}H_{25})N(CH_3)_3Br$; tetramethylammonium chloride (TMA), $N(CH_3)_4Cl$. It is established that the largest degree of surface organophilization can be provided by HDTMA.

It was proved that the resulting composites contained stable, high dispersed particles of nanosized zero-valent iron in the size of 20-80 nm, having «core-shell» structure with shell thickness of 3 nm. It has been established that the surfactant monolayer formed on the surface of silicates promotes the formation of more dispersed particles of zero valent iron in comparison with the natural silicate surface.

The sorption ability of the composites obtained in relation to heavy metal ions and radionuclides in solutions was studied. Significant increase in the sorption characteristics of the materials obtained for the compounds Cr (VI), Co (II) and U (VI) was found compared to the source minerals and iron-based composites on the basis of natural montmorillonite and palygorskite.

The optimal conditions for the modification of laminated and laminated tape silicates were established to obtain sorbents in the form of powder, as well as in the form of stable dispersions of iron containing composites.

It is confirmed that the optimal content of zero-valent iron in the powdered composite is 1:10, the degree of modification of the surface of the minerals HDTMA amounts to surfactant / CEC = 1.

It has been shown that sorption of iron-containing materials based on organometallic humor is about 23 mg / g for chromium (VI), 55 mg / g for cobalt (II) and 78 mg / g for uranium (VI). For iron-containing materials on the basis of organopaliguric acid, sorption values were about 18 mg / g for chromium (VI),

45 mg / g for cobalt (II) and 54 mg / g for uranium (VI). Such sorption values exceed the corresponding values for natural and organomodified minerals, as well as unstable iron and iron-based composites based on unmodified silicates.

The investigation of the rheological properties of iron-containing dispersions on the basis of organomotor morpholones has been carried out. It is proved that the aqueous suspensions of the obtained materials remain stable and sedimentation while modifying the surfactant /CEC = 0,1 and the iron content in solid phase to 1%.

The stability of iron-containing materials was investigated and the rate of their oxidation significantly determined the storage conditions. Sorption characteristics of aliologically based samples based on organomodified minerals stored in anaerobic conditions without access to air have not changed significantly over a sufficiently long time (up to 500 hours). Significant decrease in sorption properties is recorded in samples stored in aerobic conditions, which can be explained by processes of oxidation of zero-valent iron. Partial reduction of characteristics (7.8%) is observed in samples that were stored as an initial water-alcohol suspension due to the sorption of organic molecules on the surface of iron nanoparticles with the formation of a protective layer.

The effectiveness of the use of iron-containing sorbents on the basis of organomodified silicates for the purification of compounds from compounds of U (VI) has been proved on real underground waters.

The technological scheme for obtaining iron-containing sorption materials with the use of montmorillonite and cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide is proposed.

The direction of utilization of spent sorbents according to ceramic technology, by immobilizing heavy metals and radionuclides in the formed ceramic matrices is substantiated.

Key words: sorption, heavy metals, natural radionuclides, purification of natural waters, nZVI, cationic surfactants, silicate composite materials.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Голембіовський А.О., Ковальчук І.А., Корнілович Б.Ю., **Жданюк Н. В.** Вилучення сполук U(VI) з вод із використанням органоглин. Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2011. №6. С. 154–158. (Наукове фахове видання України. Входить до наукометричних баз даних WorldCat та Google Scholar). *Особистий внесок здобувача*: синтез композиційних матеріалів на основі монтморилоніту, визначення оптичної густини дисперсій органомодифікованих композитів.

2. **Zhdanyuk N.**, Kovalchuk I., Kornilovyich B. Obtaining stabilized nanodispersed iron based on organofilized montmorillonite. Східно-Європейський журнал передових технологій. 2016. 3 5 (6). С. 23–28. (Наукове фахове видання України. Входить до наукометричних баз даних Scopus, Index Copernicus, WorldCat та ін.). *Особистий внесок здобувача*: планування, синтез сорбентів на основі шарувато-стрічкових силікатів, вивчення їх сорбційної здатності щодо сполук Cr(VI), аналіз результатів ІЧ спектроскопії та рентгенівських досліджень, проведення реологічних досліджень та їх аналіз.

3. **Zhdanyuk N.** Research of chromium (VI) ion adsorption by montmorillonite modified by cationic surfactants. Технологический аудит и резервы производства. 2016. № 5. С. 11–15. (Наукове фахове видання України. Входить до наукометричних баз даних Index Copernicus, WorldCat, Ulrich's Periodicals Directory та ін.).

4. **Жданюк Н. В.** Вплив температури на адсорбцію Cr(VI) органомонтморилонітом з водних розчинів та реологічна поведінка суспензій монтморилоніту у присутності катіонних ПАВ. Сучасні проблеми фізичного матеріалознавства. Праці ІІМ ім. І.М. Францевича НАНУ. Серія «Фізико-хімічні основи технології порошкових матеріалів». 2016. №1. С. 43–51. (Наукове фахове видання України. Входить до наукометричної бази даних Google Scholar).

5. **Zhdanyuk N.** Study of the structure of organo-modified palygorskite. Технологічний аудит та резерви виробництва. 2017. №5-3(37). С. 4–8. (Наукове

фахове видання України. Входить до наукометричних баз даних Index Copernicus, WorldCat, Ulrich's Periodicals Directory та ін.).

6. **Жданюк Н. В., Биков О.І.** Характеристика органофілізованого палигорськита та його спорідненість до хроматів. Вісник НТУ «ХП». Серія: Механіко-технологічні системи та комплекси. 2017. №19 (1241). С. 11–16. (Наукове фахове видання України. Входить до наукометричних баз даних WorldCat, Scientific Indexing Services та ін.).

7. **Жданюк Н. В., Ковальчук І.А., Корнілович Б.Ю.** Сорбція іонів урану(VI) залізовмісними наноккомпозитами на основі монтморилоніту. Доповіді Національної академії наук України. 2018. №4. С. 88–93. (Наукове фахове видання України). *Особистий внесок здобувача:* планування, синтез залізовмісних сорбентів на основі монтморилоніту, аналіз рентгенівських досліджень).

8. Prus V., **Zhdanyuk N.** Investigation of removal of hexavalent chromium and divalent cobalt from aqueous solutions by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. EUREKA: Physics and Engineering. 2016. №5. С. 81–88. (Іноземне видання. Входить до наукометричних баз Index Copernicus, WorldCat, Google Scholar та ін.). *Особистий внесок здобувача:* планування, синтез залізовмісних сорбентів на основі монтморилоніту та вивчення їх сорбційних властивостей щодо іоні Co(II) та Cr(VI), аналіз результатів ІЧ спектроскопії та рентгенівських досліджень.

9. **Zhdanyuk N.** Mechanism of the reduction of U (VI) by organoclay supported nZVI. Danish Scientific Journal. 2017. №4. С. 88–92. (Іноземне видання. Входить до наукометричних баз International Innovative Journal Impact Factor, Scientific Indexing Services та ін.).

10. **Жданюк Н. В.** Адсорбція іонів Cr(VI) та Co(II) палигорськітом модифікованим катіонними поверхнево-активним речовинами. Вісник Одеського національного університету. 2017. Том. 22, № 3 (63). С. 73–78. (Входить до наукометричних баз даних Index Copernicus, Google Scholar).

Тези доповідей

11. **Жданюк Н. В.**, Тобілко В. Ю. Золь-гель технології одержання силікатних неорганічних іонообмінників. Збірка тез доповідей XIV Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство». (Київ, 18-22 травня 2011). Київ, 2011. С. 55.

12. Голембіовський А. О., **Жданюк Н. В.** Синтез сорбентів на основі шарувато-стрічкових силікатів для видалення хрому з води. Хімія та хімічні технології : матеріали II Міжнародної конференції молодих вчених. (Львів, 24-26 листопада 2011). Львів, 2011. С. 224-225.

13. **Жданюк Н. В.** Очищення вод органомлинами від сполук Cr(VI). Збірка тез доповідей XVI Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство». (Київ, 17-19 травня 2013). Київ, 2013. С. 39.

14. Гайдук О. В., **Жданюк Н. В.** Вилучення важких металів з водного середовища залізовмісними сорбентами на основі органо-монтморилоніту. Матеріали всеукраїнської конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» спільно з семінаром «Наноструктуровані біосумісні/біоактивні матеріали». (Київ, 13-15 травня 2015). Київ, 2015. С. 101.

15. **Zhdanyuk N.**, Prus V. Removal of ions heavy metals from aqueous solutions by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матер. III Міжнар. Наук.-практ. конф. (Київ, 28-30 жовтня 2015). Київ, 2015. С.50-54.

16. **Жданюк Н. В.**, Прус В.В. Синтез наноматеріалів Fe⁰-шаруватий силікат. Збірка тез доповідей учасників VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. (Київ, 20-22 квітня 2016). Київ, 2016. С.157.

17. **Zdanyuk N.**, Prus V. Investigation of removal of U(VI) from aqueous solutions by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. VI Міжнародний

молодіжний форум «Litteris ye artibus». Матеріали. (Львів, 24-26 лист., 2016). Львів, 2016. С.438-441.

18. **Жданюк Н. В.**, Костюк А.В. Синтез і характеристика залізовмісних сорбентів на основі органо-монтморилоніту. Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матер. IV Міжнар. наук.-практ. конф. (Київ, 26-28 жовтня, 2016). Київ, 2016. С.86-88.

19. **Zhdanyuk Nataliya**. Effect of pH on removal of U(VI) from aqueous solutions by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. IXth International Conference in Chemistry Kyiv-Toulouse: Materials of reports and performances. (Kyiv, June 5 - 9, 2017). Kyiv, 2017. P - 57.

20. **Nataliya Zhdanyuk**. Mechanism of the reduction of U(VI) by organoclay supported nZVI. Chemical Technology and Engineering (Хімічна технологія та інженерія): збірник тез доповідей Міжнародної науково-практичної конференції. (Львів, 26–30 червня 2017). Львів, 2017. С. 393.

21. **Zhdanyuk N**. Protection of groundwater from compounds of uranium. The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO – 2017). Abstract Book of participants of the International Summer School and International research and practice conference. (Chernivtsi, 23-26 August, 2017). Chernivtsi, 2017. P. 268.

22. **N. V. Zhdanyuk**, V. Yu Tobilko, I. A. Kovalchuk. Sorption of U (VI) ions by montmorillonite and organomontmorillonite modified by nanosized zero-valent iron. Proceedings of Ukrainian Conference with International participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface». (Kyiv, 23-24 may 2018). Kyiv, 2018. P. 176.

23. **Zhdanyuk N. V**. Protection of groundwater from compounds of uranium. The international research and practical conference «The development of nature sciences: problems and solutions». Proceedings of the Conference. (Brno, 27-28 April, 2018). Brno, Czech Republic, 2018. P. 268.

24. **N. V. Zhdanyuk**. Application of organo-montmorillonite supported iron nanoparticles for removal of Co (II) and Cr (VI) ions from aqueous solutions. XVI

Polish — Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interface Phenomena and their Technological Applications. Abstracts. (Lublin, 28-31 August, 2018). Lublin, Poland, 2018. P. 193.

25. **Zhdanyuk N. V.** Synthesis and characterization of organo-montmorillonite supported nZVI. VI International Conference «Nanotechnologies and Nanomaterials» (NANO-2018). Abstract Book of participants of the International Summer School and International research and practice conference. (Kyiv, 27-30 August, 2018). Kyiv, 2018. P. 320.

ЗМІСТ

| | |
|--|----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ | 15 |
| ВСТУП | 16 |
| РОЗДІЛ 1 | |
| СОРБЦІЙНІ МЕТОДИ ЗАХИСТУ ВОД ВІД ЗАБРУДНЕНЬ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ ТА ПРИРОДНИМИ РАДІОНУКЛІДАМИ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ) | 24 |
| 1.1 Форми знаходження сполук хрому, кобальту та урану у поверхневих та підземних водах | 24 |
| 1.2 Особливості сорбційного очищення вод від радіонуклідів та важких металів | 35 |
| 1.3 Сорбційні технології очищення вод від радіонуклідів та важких металів | 39 |
| 1.4. Застосування модифікованих глинистих мінералів для очищення вод від радіонуклідів та важких металів | 45 |
| Висновки до Розділу 1 | 59 |
| РОЗДІЛ 2 | |
| ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ | 60 |
| 2.1 Вихідні водні системи | 60 |
| 2.2 Вихідні глинисті мінерали | 61 |
| 2.3 Методи синтезу наноматеріалів | 64 |
| 2.3.1 Підготовка природних глинистих мінералів | 64 |
| 2.3.2 Методи синтезу органоглин (отримання органопалигорськіту та органомонтморилоніту) | 65 |
| 2.3.3 Синтез залізовмісних сорбентів для очищення вод від радіонуклідів та важких металів | 66 |
| 2.4 Методи дослідження синтезованих сорбентів | 68 |
| 2.4.1 Рентгенофазовий аналіз | 68 |
| 2.4.2 Електронно-мікроскопічні дослідження | 68 |
| 2.4.3 ІЧ – спектроскопія | 69 |

| | |
|---|----|
| | 13 |
| 2.4.4 Термічний аналіз | 69 |
| 2.4.5 Методи визначення реологічних характеристик | 69 |
| 2.4.6 Методи визначення концентрації іонів Cr(VI), Co(II) та U(VI) у розчині | 70 |
| 2.5 Математична обробка експериментальних даних | 72 |

РОЗДІЛ 3

ХАРАКТЕРИСТИКА СИНТЕЗОВАНИХ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ МОНТМОРИЛОНІТУ ТА ЇХ СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЩОДО ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ТА РАДІОНУКЛІДІВ

| | |
|---|-----|
| 3.1 Характеристика сорбентів на основі монтморилоніту | 74 |
| 3.1.1 Результати досліджень РФА | 75 |
| 3.1.2 Результати досліджень скануючої електронної мікроскопії | 77 |
| 3.1.3 Результати досліджень трансмісійної електронної мікроскопії | 81 |
| 3.1.4. Результати досліджень ІЧ спектроскопії | 83 |
| 3.1.5 Результати досліджень термічного аналізу | 84 |
| 3.2 Дослідження сорбційного видалення іонів Cr(VI) модифікованими глинами на основі монтморилоніту | 90 |
| 3.3 Дослідження сорбційного видалення іонів Co(II) модифікованими глинами на основі монтморилоніту | 94 |
| 3.4 Дослідження сорбційного видалення іонів U(VI) модифікованими глинами на основі монтморилоніту | 99 |
| Висновки до Розділу 3 | 103 |

РОЗДІЛ 4

ХАРАКТЕРИСТИКА СИНТЕЗОВАНИХ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ ПАЛИГОРСЬКІТУ ТА ЇХ СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЩОДО ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ТА РАДІОНУКЛІДІВ

| | |
|---|-----|
| 4.1 Характеристика сорбентів на основі палигорськіту | 104 |
| 4.1.1 Результати досліджень РФА | 105 |
| 4.1.2 Результати досліджень скануючої електронної мікроскопії | 106 |
| 4.1.3 Результати досліджень трансмісійної електронної мікроскопії | 111 |

| | |
|--|-----|
| | 14 |
| 4.1.4. Результати досліджень ІЧ спектроскопії | 110 |
| 4.1.5 Результати досліджень термічного аналізу | 113 |
| 4.2 Дослідження сорбційного видалення іонів Cr(VI) модифікованими глинами на основі палигорськіту | 118 |
| 4.3 Дослідження сорбційного видалення іонів Co(II) модифікованими глинами на основі палигорськіту | 122 |
| 4.4 Дослідження сорбційного видалення іонів U(VI) модифікованими глинами на основі палигорськіту | 126 |
| Висновки до Розділу 4 | 129 |
| РОЗДІЛ 5 | |
| ТЕХНОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАЛІЗОВМІСНИХ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ ОРГАНОГЛИН | 130 |
| 5.1 Визначення оптимального вмісту ПАР та Fe ⁰ у композитах | 130 |
| 5.2 Вивчення стабільності отриманих залізовмісних композитів на основі органопалигорськіту | 134 |
| 5.3 Структурно-механічні властивості дисперсій композитів на основі монтморилоніту | 136 |
| 5.4 Дослідна перевірка композиційних силікатних сорбентів для очищення вод від важких металів і радіонуклідів | 144 |
| 5.5 Технологічна схема виробництва залізовмісних сорбентів на основі органофілізованого монтморилоніту | 146 |
| 5.6. Визначення шляхів утилізації відходів сорбційного очищення вод від сполук хрому(VI), кобальту (II) та урану (VI) синтезованими сорбентами | 147 |
| Висновки до Розділу 5 | 148 |
| ВИСНОВКИ | 150 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ | 152 |
| Додаток А | 179 |
| Додаток Б | 182 |

Перелік умовних скорочень

| Скорочення, термін, позначення | Пояснення |
|--------------------------------|---|
| ММТ | монтморилоніт |
| ОММТ | органомонтморилоніт |
| ПГ | палигорськіт |
| ОПГ | органопалигорськіт |
| ПАР | поверхнево-активна речовина |
| КОЄ | катионообмінна ємність мінералу |
| ГДТМА | гексадецилтриметиламоній бромід |
| АБТМА | алкілбензилтриамоній хлорид |
| ДДТМА | додецилтриамоній бромід |
| ТМА | тетраметил хлорид |
| Fe ⁰ | нанорозмірне нуль-валентне залізо |
| Fe ⁰ - ММТ | залізовмісний композит на основі монтморилоніту |
| Fe ⁰ - ОММТ | залізовмісний композит на основі органомонтморилоніту |
| Fe ⁰ - ПГ | залізовмісний композит на основі палигорськіту |
| Fe ⁰ - ОПГ | залізовмісний композит на основі органопалигорськіту |
| a | адсорбція |
| C _p | рівноважна концентрація |
| C ₀ | вихідна концентрація |
| SEM | скануюча електронна мікроскопія |
| TEM | трансмісійна електронна мікроскопія |

ВСТУП

Актуальність теми. Видобування та переробка уранових руд супроводжується накопиченням токсичних відходів. Значну екологічну небезпеку становлять сховища рідких та шламоподібних відходів гідрометалургійної переробки уранових руд. На сьогоднішній день в Україні хвостосховища такого типу займають сотні гектарів родючих земель, а загальна кількість накопичених уранових відходів складає близько 100 млн. т з сумарною активністю $5,2 \times 10^{15}$ Бк. Вони є джерелом забруднення ґрунтів, поверхневих та підземних вод в результаті міграції радіонуклідів, що призводить до негативного впливу не тільки на довкілля, а й на здоров'я людини.

Також, одним із важливих екологічних завдань є попередження скиду промислових стічних вод приладобудівних та гальванічних виробництв, що містять іони важких металів в концентраціях вищих, за гранично допустимі. Такі важкі метали як хром та кобальт відносяться до II класу небезпеки, негативно впливають на живі організми, оскільки проявляють високі токсичні властивості. Тому видобування та переробка уранових руд, виробничі цикли приладобудівних та гальванічних виробництв потребують постійного моніторингу, а також розробки ефективних технологій вилучення токсикантів.

Для вилучення іонів важких металів та радіонуклідів з водних середовищ, особливо їх слідових кількостей, найперспективними є сорбційні методи. Саме тому розробка ефективних і безпечних сорбентів з високою селективністю забезпечить раціональне використання природних ресурсів, додержання екологічних нормативів. Таким вимогам відповідають матеріали на основі глинистих мінералів, які характеризуються відносною дешевизною, екологічністю та загальною доступністю цієї сировини.

Глинисті мінерали, завдяки значній дисперсності часточок та наявності великої кількості сорбційних центрів на їх поверхні, проявляють добрі адсорбційні властивості, а також здатність до катіонного обміну. При цьому

найвищі сорбційні властивості мають мінерали монтморилонітової та палигорськітової груп, великі поклади яких розвідані та розробляються в Україні. Однак, сорбенти на основі глин практично не здатні до видалення забруднювачів, що присутні у водах у вигляді аніонів, які в ряді випадків є найбільш небезпечними (комплекси урану, хрому, тощо).

З метою підвищення сорбційної здатності глинистих мінералів перспективним є модифікування їх поверхні нанорозмірним нуль-валентним залізом (Fe^0). Цей матеріал широко використовується для очищення водних розчинів від неорганічних поллютантів завдяки своїм фізико-хімічним властивостям. Наночастинки Fe^0 мають велику площу поверхні, що забезпечує високі сорбційні властивості. Також, однією з найважливіших характеристик нанорозмірного нуль-валентного заліза є його здатність проявляти відновні властивості. Таким чином, забруднюючі речовини перетворюються на менш шкідливі, за рахунок відновлення $\text{Cr}(\text{VI})$ до $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{U}(\text{VI})$ до $\text{U}(\text{IV})$ і утворення нерозчинних або менш шкідливих сполук.

Суттєвим недоліком при використанні нанорозмірного нуль-валентного заліза у процесах очищення вод є його схильність до окиснення та агрегації, що зменшує його активність та ефективність при практичному застосуванні. Проте, нанесення часточок нанорозмірного заліза на поверхню твердих матеріалів може уповільнити процеси його окиснення і запобігти його агрегації.

В якості таких матеріалів економічно доцільно використовувати природні глини, які мають розвинену поверхню. Композити такого типу будуть характеризуватися хімічною активністю по відношенню як до катіонів, так і до аніонів важких металів та радіонуклідів за рахунок одночасної дії сорбційного та відновно-сорбційного механізму вилучення токсикантів: хрому, кобальту, урану тощо. Одержані сорбційні матеріали можуть використовуватися як при очищенні стічних вод, так і безпосередньо для очищення підземних вод в місцях біля джерел забруднення, наприклад, біля хвостосховищ переробки уранових руд в якості завантаження проникних реакційних бар'єрів.

У зв'язку з цим, удосконалення наявних, створення нових, екологічно безпечних технологічних процесів, що забезпечують додержання нормативів шкідливих впливів на довкілля, є актуальним науково-практичним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана згідно з планами науково-дослідних робіт кафедри хімічної технології кераміки та скла хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за темами: «Розробка високоселективних сорбуючих керамічних матеріалів для захисту водного басейну від забруднення важкими металами та природними радіонуклідами» (№ Д/Р 0110U002329, 2010 – 2011 рр.); «Золь-гель синтез наноматеріалів на основі шаруватих силікатів для вилучення токсикантів з водних середовищ» (№ Д/Р 0112U000649, 2012 – 2013 рр.); «Одержання високоселективних силікатних матеріалів для захисту водного басейну від радіоактивного забруднення» (№ Д/Р 0115U002325, 2015-2016 рр.); «Композиційні наноструктуровані матеріали з регульованими фізико-хімічними властивостями» (№ Д/Р 0117U000262, 2017-2019 рр.); спільних міжнародних партнерських проєктів між Національним технічним університетом України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та Агентством з захисту навколишнього середовища США «Regional evaluation of mining-related metals contamination, risks, and innovative remediation technologies in Ukraine and Georgia» (2007 – 2010 рр.) та «Development of innovative environmental technology for remediation of contaminated groundwater in Ukraine» (2011 – 2013 рр.).

Метою дисертаційної роботи є підвищення рівня очищення водних середовищ від вилучення іонів хрому(VI), кобальту(II) та урану(VI) з використанням сорбентів на основі модифікованих глинистих мінералів.

Основні задачі дослідження:

- розробити сорбенти на основі модифікованих глин з нанесеним шаром нанорозмірного нуль-валентного заліза для очищення вод від іонів важких

металів та радіонуклідів та дослідити їх ефективність щодо сполук хрому(VI), кобальту(II) та урану(VI);

- визначити оптимальний вміст Fe^0 та ступінь органомодифікації поверхні глинистих мінералів з метою отримання ефективних сорбентів для видалення сполук хрому(VI), кобальту(II) та урану(VI) з водних середовищ;

- оцінити стабільність отриманих залізовмісних композитів на основі органомодифікованих силікатів;

- дослідити реологічні властивості суспензій залізовмісних композитів на основі глинистого мінералу монтморилоніту з метою їх використання у проникних реакційних бар'єрах;

- розробити технологічні схеми очищення підземних вод та одержання високоефективних залізовмісних композиційних сорбентів на основі монтморилонітових та палигорськітових глин для застосування їх при очищенні вод від забруднення сполуками важких металів та радіонуклідів;

- визначити шляхи утилізації відпрацьованих сорбентів.

Об'єкт дослідження – процеси очищення виробничих та підземних вод від сполук важких металів та радіонуклідів.

Предмет дослідження – параметри очищення вод, забруднених іонами важких металів та радіонуклідами, з використанням залізовмісних композиційних матеріалів.

Методи дослідження: рентгенофазовий аналіз для визначення мономінеральності зразків природних і модифікованих глин та їх структурних характеристик; методи скануючої і просвічувальної мікроскопії для встановлення будови та розмірів наночастинок синтезованих зразків; метод ІЧ-спектроскопії для вивчення процесів органомодифікації вихідних глин; термогравіметричний аналіз для визначення температурних показників фазових та структурних переходів; реологічний метод для дослідження структурно-механічних характеристик зразків; спектрофотометричний метод для визначення концентрацій Cr(VI), Co(II) та U(VI) у водних розчинах.

Наукова новизна одержаних результатів. У дисертації розв'язується актуальна науково-прикладна проблема розробки сорбентів для вилучення з водних середовищ іонів важких металів та радіонуклідів з метою зменшення шкідливого впливу неорганічних токсикантів на довкілля і життєдіяльність людини. Наукову новизну визначають такі теоретичні та експериментальні результати досліджень:

уперше:

- теоретично обґрунтовано та експериментально доведено можливість застосування сорбційних матеріалів на основі органомодифікованих монтморилонітових та палигорськітових глин з нанесеним шаром Fe^0 для очищення вод від сполук хрому(VI), кобальту(II) та урану(VI);
- на основі аналізу фізико-хімічних процесів, які протікають на поверхні контакту нанорозмірного Fe^0 композиту з водним середовищем, обґрунтовано механізм сорбційного та сорбційно-відновлювального вилучення іонів важких металів та природних радіонуклідів;
- вивчено умови модифікування глинистих мінералів катіонними Fe^0 та ПАР з метою отримання залізовмісних сорбентів для вилучення іонів важких металів та радіонуклідів: ступінь органофілізації поверхні глинистих мінералів досягається при співвідношенні кількості ПАР до катіонообмінної ємності мінералу рівному одиниці, а вміст Fe^0 близько 10%;

удосконалено технологію отримання стабільних залізовмісних композитів за рахунок нанесення Fe^0 на органомодифіковану поверхню силікатних матеріалів;

подальшого розвитку набуло уявлення про сорбційне вилучення іонів важких металів та радіонуклідів з водних середовищ модифікованими глинистими мінералами.

Практичне значення одержаних результатів. Доведена можливість очищення забруднених виробничих вод отриманими сорбентами від іонів Cr(VI), Co(II) та U(VI) до рівнів ГДК. Проведена дослідна перевірка вилучення іонів U(VI) із реальних підземних вод, відібраних в районі техногенного впливу

сховища рідких відходів переробки уранових руд Східного гірничо-збагачувального комбінату (м. Жовті Води) та встановлено, що синтезовані сорбенти забезпечують очищення водних середовищ від токсикантів до значень ГДК.

Досліджено та обґрунтовано, що одержані сорбенти можуть бути використані як у якості порошкоподібних матеріалів, так і у вигляді дисперсій для створення проникних бар'єрів у ґрунті. Розроблено технологічні схеми очищення підземних вод та одержання високоефективних залізовмісних сорбентів на основі монтморилонітових та палигорськітових глин, модифікованих ГДТМА, для вилучення іонів важких металів та радіонуклідів з водних середовищ.

Особистий внесок здобувача. Дисертантом самостійно проведено підбір та аналіз літератури, одержано експериментальні дані, виконано їх обробку та формулювання висновків. Постановка задачі досліджень та обговорення результатів проводилися спільно з науковим керівником, чл.-кор. НАН України, проф., д.х.н. Б.Ю. Корніловичем. Обговорення експериментальних даних та проведення сорбційних експериментів з вилучення U(VI) проведено спільно з с.н.с., к.х.н. І.А. Ковальчук (Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України). Рентгенофазовий аналіз вихідних мінералів та сорбентів на їх основі було здійснено в співпраці з к.ф.-м.н. Б.С. Хоменком (Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України).

Апробація результатів дисертації. Основні положення та наукові результати дисертаційної роботи були представлені та обговорені на наукових конференціях: II Міжнародній конференції молодих вчених «Хімія та хімічні технології» (м. Львів, Україна, 2011); 14, 16 Міжнародних науково-практичних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2011; 2013); Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» спільно з семінаром «Наноструктуровані біосумісні/біоактивні матеріали» (м. Київ, Україна, 2015); III Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода.

Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, Україна, 2015); VI Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2016); 6th International youth science forum «Litteris et artibus» (Lviv, Ukraine, 2016); Fundamental, applied and industrial aspects: proceedings of the IV International Scientific and Technical (Kyiv, Ukraine, 2016); 9th International Conference in Chemistry Kyiv-Toulouse (Kyiv, Ukraine, 2017); Міжнародній науково-практичній конференції «Chemical Technology and Engineering» (м. Львів, Україна, 2017); The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO – 2017) (Chernivtsi, Ukraine, 2017), The international research and practical conference «The development of nature sciences: problems and solutions», (Brno, Czech Republic, 2018), **XVI Polish — Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interface Phenomena and their Technological Applications, (Lublin, Poland, 2018)**, VI International Conference «Nanotechnologies and Nanomaterials» (NANO-2018), (Київ, Україна, 2018).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 25 наукових праць, у тому числі 10 статей, з яких 9 статей у наукових фахових виданнях (з них 2 статті у виданнях іноземних держав, 7 у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз), 1 стаття у інших виданнях України, 15 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, огляду літературних джерел (розділ 1), методичної частини (розділ 2), експериментальної частини (розділи 3-5), а також висновків та переліку літературних джерел. Матеріали дисертаційної роботи викладено на 187 сторінках друкованого тексту, що містить 15 таблиць, 66 рисунків, бібліографію із 270 посилань та два додатки.

РОЗДІЛ 1.
СОРБЦІЙНІ МЕТОДИ ЗАХИСТУ ВОД ВІД ЗАБРУДНЕНЬ ВАЖКИМИ
МЕТАЛАМИ ТА ПРИРОДНИМИ РАДІОНУКЛІДАМИ
(ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

1.1 Форми знаходження сполук хрому, кобальту та урану у поверхневих та підземних водах

Згубний вплив йонів важких металів на живу природу полягає в їх високій токсичності навіть при низькій концентрації та здатності до біоаккумуляції. Важкі метали є стійкими забруднювачами з кумулятивною дією (деякі з металів у водних розчинах утворюють синергетичні суміші, токсичні властивості яких перевищують аналогічні властивості окремих компонентів). Крім того, важкі метали мають здатність до різноманітних хімічних, фізико-хімічних і біологічних реакцій [1, 2].

Особливу загрозу для здоров'я людей та існування природних біоценозів становить забруднення біосфери радіоактивними речовинами, які небезпечні своїм іонізуючим випромінюванням. До радіоактивних елементів належать елементи з порядковим номером більше 83 в таблиці Д.І. Менделєєва, а також окремі ізотопи більш легких елементів. Вплив радіації на живий організм викликає в ньому різні оборотні і необоротні біологічні зміни, які можна розділити на дві категорії – соматичні, викликані безпосередньо у людини, і генетичні, що можуть проявлятися у нащадків уже у першій та наступних генераціях.

На основі аналізу наукової літератури були узагальнені дані про джерела надходження важких металів та радіонуклідів у ґрунті та природні води [3], а також факторів, які впливають на форми їх існування у водних середовищах [4-7].

У роботах [8-13] особливу увагу присвячено залежності впливу форми знаходження важких металів на ступінь їх міграції у природних водах. Багато

важких металів утворюють досить міцні комплекси з органічними речовинами, як природного, так і техногенного походження, що є однією з причин міграції елементів у природних водах.

Так як метою даного дослідження був синтез залізовмісних сорбентів на основі органомодифікованих глинистих мінералів для вилучення іонів Cr(VI), Co(II) та U(VI) з природних вод, то особливої уваги потребує аналіз форм знаходження даних елементів у водних середовищах.

Хром - елемент з порядкованим номером 24, відносною атомною масою – 51,9961. Вміст хрому у земній корі складає $3,5 \cdot 10^{-3}$ %. Сполуки хрому широко використовуються у гальванічному виробництві, при дубленні шкіри, обробці металів, синтезі пігментів та барвників. При попаданні із виробничими стічними водами у навколишнє середовище сполуки хрому стають основною причиною забруднення довкілля [14]. Хром входить в число 126 основних забруднювачів довкілля США та також включений в число 25 найнебезпечніших речовин, що несуть найбільший ризик для здоров'я людини та екосистеми [15]. Хром потрапляє в організм людини разом з атмосферним повітрям, питною водою та продуктами харчування. Хром (VI) відомий як мутаген та канцероген, який легко переходить через клітинну мембрану і здатен утворити аддукт з ДНК, що викликає необоротне ушкодження клітин та призводить до розвитку раку [2].

Відомі сполуки хрому із ступенями окиснення +2, +3, +4 та +6. У природному середовищі хром існує у двох основних формах Cr (III) і Cr (VI) [16]. Хром (III) у ґрунтових водах не рухливий і легко осаджується, так як знаходиться в катіонній формі. Для сполук Cr(III) характерна висока здатність до комплексоутворення. Cr^{+3} утворює стійкі комплекси з гумусовими сполуками та фульвокислотами.

Проте, домінуючою формою хрому у природних системах є Cr(VI), який дуже токсичний. Для хрому(VI) характерна висока спорідненість до кисню, внаслідок чого утворюються складні оксигеновмісні аніонні форми, що обумовлюють інертність при утворенні комплексів з іншими лігандами. В

результаті гідролізу Cr(VI) утворюються нейтральні та аніонні форми:

H_2CrO_4 , CrO_4^{2-} та $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$. В поверхневих водах Cr(VI) знаходиться у вигляді аніона CrO_4^- [17, 18].

Аніонна форма Cr (VI) несе високий ризик забруднення ґрунтових вод. Видалення сполук Cr (VI) з водних середовищ ускладнено тим, що хромати розчинні у всьому діапазоні рН, а через негативний заряд іонів він практично не сорбуються мінералами водоносних горизонтів, що робить їх дуже мобільними у підземних водоносних горизонтах ґрунтів. Форма Cr(VI) залежить від рН середовища та концентрації металу. Як видно з рис. 1.1., що основними формами існування Cr(VI) у водному середовищі є HCrO_4^- та CrO_4^{2-} . У кислому середовищі, при $\text{pH} < 4$ домінуючою формою хрому є HCrO_4^- , а при $\text{pH} > 9$ переважають хромат – іони CrO_4^{2-} .

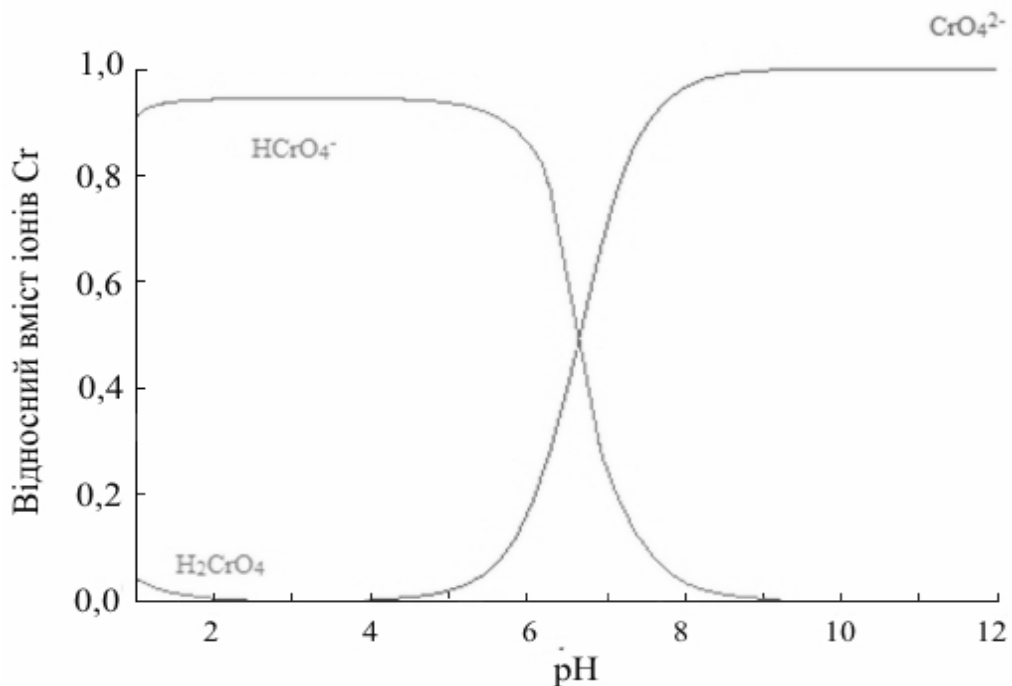


Рисунок 1.1 – Форми знаходження Cr(VI) в розчині в залежності від рН середовища

На форми існування хрому у водних середовищах крім рН впливає і редокс-потенціал (Eh) системи [19]. Термодинамічні дані вказують на те, що

CrO_4^{2-} і HCrO_4^- можуть бути домінуючими розчинними формами в окисних умовах ($\text{pEh} > 12$) в області $\text{pH} = 5-9$ тоді, як $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$ і $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^{2+}$ здатні існувати у відновних умовах при $\text{pEh} < 0$ (рис. 1.2).

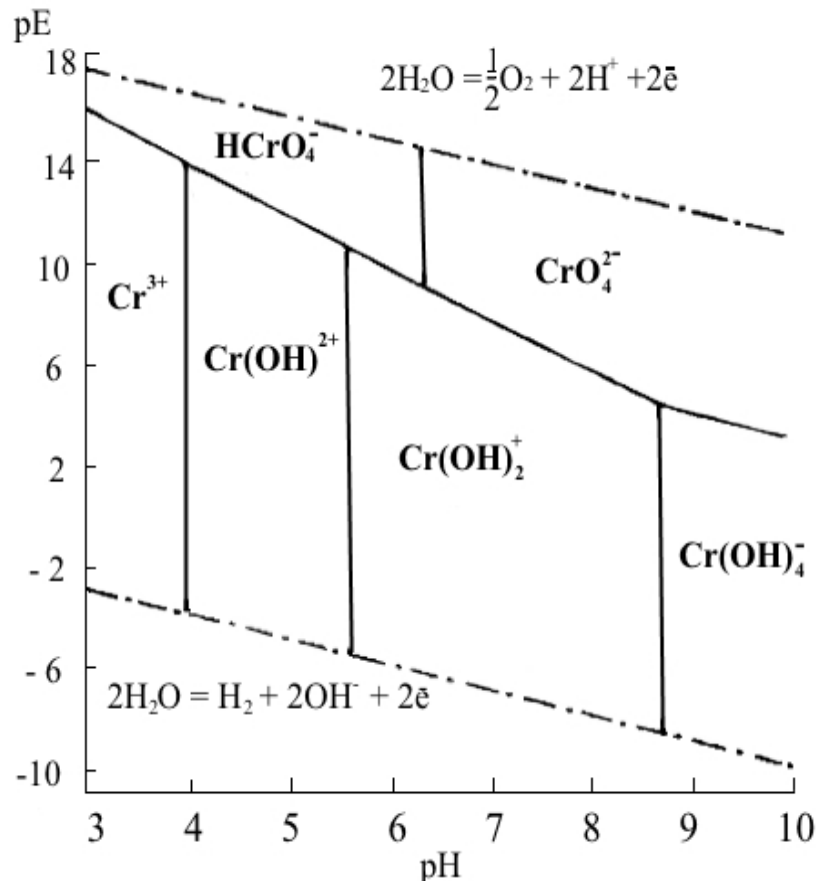


Рисунок 1.2 – Діаграма існування форм хрому залежно від pH і pE [19]

Існуванню цих форм сприяють анаеробні умови ґрунтових вод і відновлювальні властивості органічних речовин.

Таким чином, різноманітність форм знаходження хрому у водних середовищах пояснюється його здатністю утворювати стійкі сполуки з різними ступенями окиснення при різних умовах.

Кобальт – елемент з порядковим номером 27, з атомною масою 58,9332 а.о.м. У природі зустрічається тільки у зв'язаному стані разом із нікелем. Масова частка кобальту в земній корі складає $1,8 \cdot 10^{-3} \%$. Штучно отриманий радіоактивний нуклід, кобальт-60, є джерелом жорсткого γ -випромінювання з

періодом напіврозпаду 5,272 роки, який використовується у медицині для лікування злоякісних пухлин.

Кобальт використовується у металургії в якості легуючої добавки для отримання сплавів важких металів, при шліфовці алмазів, у виробництві осушувальних агентів, пігментів та каталізаторів [20]. Радіоактивні ізотопи кобальту використовують в промисловості, медицині, ядерних дослідженнях.

Кобальт відноситься до числа біологічно активних елементів, входить до складу вітаміну В₁₂. Однак, при підвищенні концентрації кобальту є токсичним. За ступенем шкідливої дії на здоров'я людини кобальт належить до II класу разом з міддю, хромом та нікелем. [2, 14, 21, 22].

Для кобальту характерна ступінь окиснення +2, рідше +3. Сполуки кобальту (II) стійкі, у розчині існують у вигляді комплексів гексааквакобальту(II) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Гідратований іон кобальта (III) є сильним окисником. У водному розчині кобальт у ступені окиснення +3 не стійкий через протікання реакції:



В природних водах сполуки кобальту перебувають у розчиненому і в зваженому стані, кількісне співвідношення між якими визначається рН середовища, температурою та хімічним складом води.

В умовах, які характерні для природних поверхневих вод, кобальт існує у вигляді Co^{2+} [24]. Домінуючими формами $\text{Co}(\text{II})$ при $\text{pH} > 8$ залежно від концентрації є $\text{Co}(\text{OH})_3^-$, CoOH^+ та $\text{Co}(\text{OH})_2$. Діаграму стану іону кобальту в розчині в залежності від рН наведено на рис. 1.3. У присутності окиснювачів у водних середовищах можливе існування в помітних концентраціях Co^{3+} [25].

Уран – важкий метал, радіоактивний хімічний елемент, належить до сімейства актиноїдів. Атомний номер 92, відносна атомна маса складає 238,0289 а.о.м. Природний уран зустрічається у вигляді трьох ізотопів: ^{238}U –

99,2739 %, продукт його розпаду ^{234}U – 0,0057 %, а також актиноуран ^{235}U – 0,7204 %.

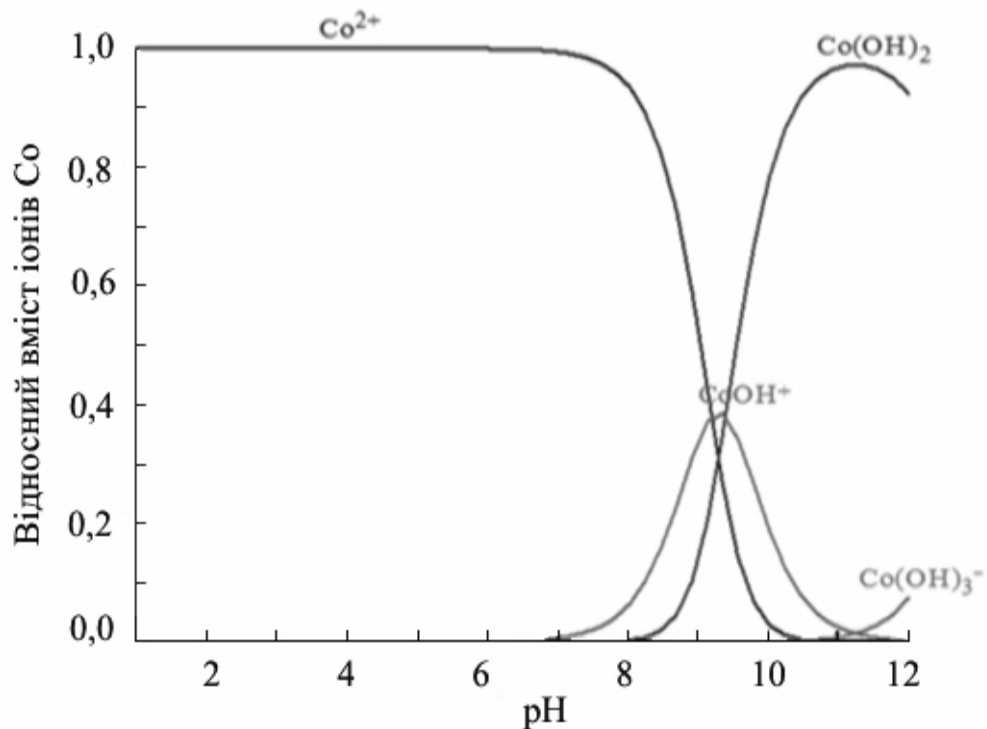


Рисунок 1.3 – Діаграма розподілу гідросокомплексів кобальту залежно від pH розчину

Ізотопи уран-238 та уран-234 є родоначальниками сімейства природних радіоактивних елементів урану та актиноурану. Періоди їх напіврозпаду становлять $4,51 \cdot 10^9$ та $2,48 \cdot 10^5$ років відповідно [26, 27].

Уран та його сполуки є токсичними і несуть негативний вплив на увесь організм. Він майже не зворотно зв'язується з білками, в першу чергу з сульфідними групами амінокислот, що призводить до порушення їх функціонування [28].

Вивчення радіоактивності підземних вод почалося після відкриття природної радіоактивності солей урану А. Бекерелем. Протягом наступних десяти років відбувалися відкриття ряду нових радіоактивних елементів. Надалі

радіоактивними почали називати води з підвищеним вмістом радіоактивних елементів [29].

Першу спробу класифікації природних радіоактивних вод зроблено О.М. Токаревим ще у 1948 році. Згідно цієї класифікації радіоактивними є води, яким притаманний вміст $U > 3 \cdot 10^{-5}$ г/дм³, $Ra > 1 \cdot 10^{-11}$ г/дм³, $Rn > 50$ еман [30]. На даний час існує більш ширша класифікація природних радіоактивних вод: радонові, радієві, уранові, урано-радієві, радоно-радієві.

На формування природних радіоактивних вод впливають як геолого-структурні так і гідрогеологічні умови. Незначна частина урану знаходиться у первинних рудах магматичного походження: ураніт: UO_3 , уранова смолка UO_2 . Основна ж частина урану, порядку 90 %, знаходиться у вторинних осаджених рудних породах. Ці мінерали містять ураніл $(UO_2)^{2+}$ [31]. Вміст урану в земній корі складає $2 \cdot 10^{-5}$ % і утворює понад 100 мінералів [29]. Частка рухомого урану, що міститься у гірських породах складає від кілької до десятків відсотків, завдяки чому незначний вміст урану міститься у природних водах. Так у водах річок міститься від $5 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-8}$ % урану, а у водах океану – $1 \cdot 10^{-7}$ % [32]. На вміст урану у природних водах впливає багато факторів: глибина залягання водоносного горизонту підземних вод, кількості розчинених солей, газів, мікроорганізмів, величини рН, Eh. Згідно із дослідженнями А.І. Германова значну роль у даних процесах відіграють біологічно-активні речовини (бітуми та інші органічні сполуки), що містяться в нижніх частинах водоносного горизонту [33].

Можливість практичного використання атомної енергії у 40-х роках минулого сторіччя сприяло пошуку і розвідки родовищ урану, його видобудку, а також техногенному забрудненню поверхневих вод ураном. Так, при розробці уранових родовищ в атмосферу, ґрунти та водне середовище середовище потрапляють радіонукліди всіх трьох радіоактивних рядів ^{238}U , ^{235}U і ^{232}Th , проте радіоактивність в основному обумовлена рядом ^{238}U , з якого найбільш активними є ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{222}Rn та інші природні радіонукліди [32, 34, 35].

Найбільш небезпечним джерелом забруднення навколишнього середовища є шахтні води та технологічні розчини гідрометалургійних заводів, що характеризуються підвищеним солевмістом та присутністю в них понад $1,0 \text{ мг/дм}^3$ урану, а також тверді дисперсні відходи видобутку та переробки уранової руди [34, 36-38].

Серйозну екологічну небезпеку представляють також сховища рідких та шламоподібних відходів підприємств гідрометалургійної переробки уранових руд. На сьогоднішній день хвостосховища такого типу містять близько 102 млн. т уранових відходів з сумарною активністю $5,24 \times 10^{15}$ Бк. Ці хвостосховища є джерелом забруднення ґрунтів, поверхневих та підземних вод в результаті міграції радіонуклідів, тому потребують постійного моніторингу, а також розробки ефективних заходів щодо забруднення довкілля [26].

Завдяки новим фактам про біотоксичність урану як важкого металу [39-41], з 2000 року розпочалися активні дослідження властивостей та його впливу на екологічну безпеку.

Міграційна поведінка природних та техногенних радіонуклідів в навколишньому середовищі обумовлена безперервною послідовністю процесів сорбції-осадження розчинених в поверхневих чи підземних водах елементів та їх десорбції-розчинення [42]. Для урану, як природного радіонукліду, характерна досить складна хімія його водних розчинів. Він здатен проявляти чотири ступені окиснення (+3, +4, +5, +6), а також уран має високу схильність до утворення комплексних сполук з органічними та неорганічними лігандами [26, 43].

Провідну роль у геохімії урану відіграють окисно-відновні процеси. В природних умовах для урану характерні два ступені окиснення +4 та +6 [32]. Однак в лабораторних умовах отримано нестійкі катіони U^{3+} та U^{5+} . Також встановлена можливість знаходження урану в природних об'єктах і в ступені окиснення +5 [44, 45].

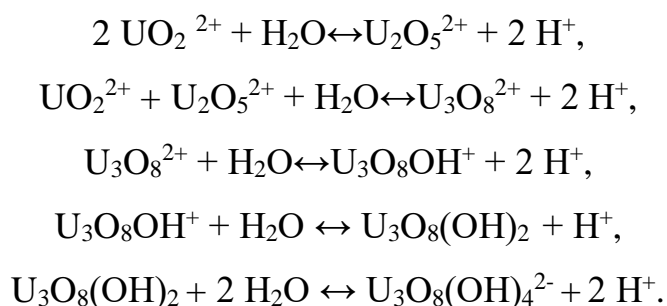
Сполуки урану (IV) утворюються у відновлювальних умовах, що можливо в ґрунтах на значній глибині, або в приповерхневому шарі в

результаті окиснення органічних речовин при ускладненому доступі повітря. Уран (VI) здатен утворювати карбонатні, сульфатні, оксалатні та інші комплекси. Однак, більшість з них не стійкі. В карбонатних розчинах U^{4+} здатен при надлишку карбонату утворити стійкий комплекс $U(CO_3)_5^{6-}$.

В анаеробних умовах уран існує переважно у ступені окиснення (VI). Однак, внаслідок енергетичної нестійкості такого великого зарядженого катіону в розчинах U^{6+} миттєво гідролізує з утворенням найбільш стійкої форми двохвалентного іону уранілу – UO_2^{2+} [42].

Висока здатність до комплексоутворення урану відіграє велику роль в його міграційній поведінці. Так, уран утворює комплексні сполуки з неорганічними лігандами: карбонат-, сульфат-, фторид-, фосфат- і гідроксил-іонами. Найбільшу здатність до комплексоутворення з іоном UO_2^{2+} проявляють OH^- та CO_3^{2-} .

В результаті гідролізу UO_2^{2+} утворюється ряд багатоядерних комплексів:



Утворення аквагідроксокомплексів уранілу можливе з різним ступенем заміщення аквагруп в координаційній сфері комплексного іону $[UO_2(OH)_n(H_2O)_{6-n}]^{2-n}$ (n – від 0 до 6) [26, 43]. На рис. 1.4 наведено форми знаходження гідроксокомплексів U(VI) у водному середовищі при різних значеннях рН.

Із діаграми видно, що 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+} та його гідроксокомплекси UO_2OH^+ , $(UO_2)_3(OH)_5^+$, $(UO_2)_4(OH)_7^+$ [42, 46]. При концентрації $1 \cdot 10^{-4}$ М U(VI)

та $\text{pH} < 5$ уран (VI) знаходиться в основному у вигляді вільного ураніл-іону. В діапазоні pH 5-9 основна форма урану – це полімерна однозарядна форма $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$; в якій при $\text{pH} > 9$ U(VI) переходить у гідроксильну форму $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. Утворення форм UO_2OH^+ та $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ спостерігається в діапазоні pH 4 – 6, однак їх концентрація є незначною [42].

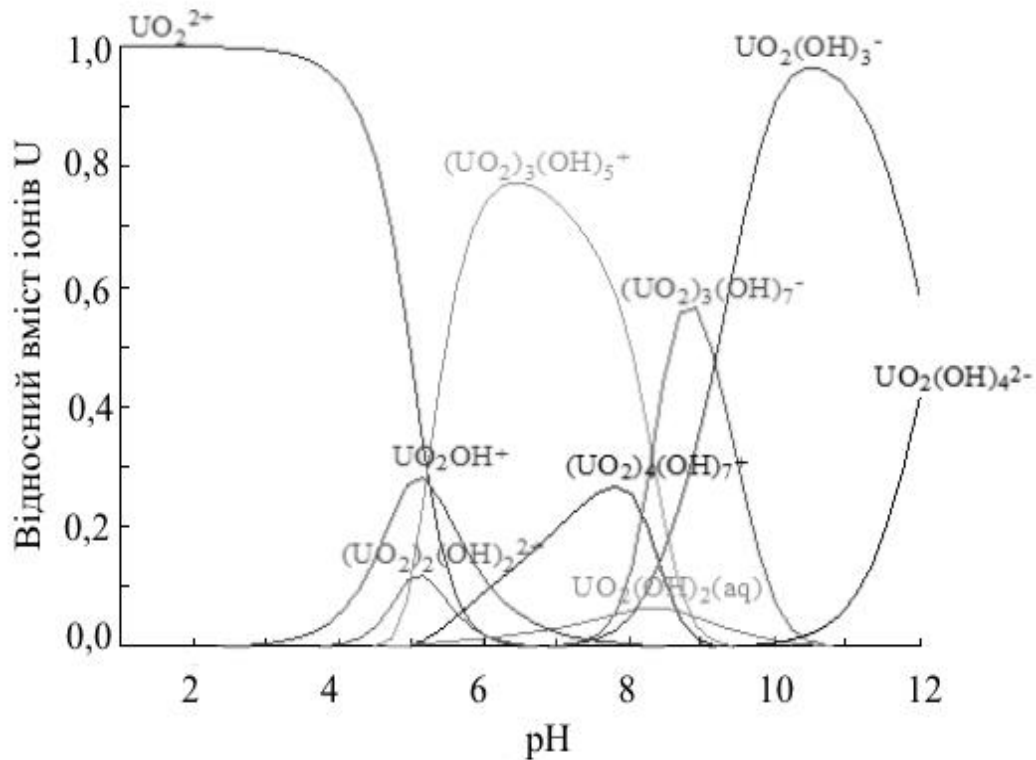


Рисунок 1. 4 – Діаграма залежності форми знаходження U(VI) в розчині в залежності від pH

З карбонат-іоном уран утворює ряд комплексних сполук, серед яких у водних розчинах стійкими є $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ та $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$. У розчині з надлишком карбонат-іонів (CO_3^{2-}) переважає перший, який при розбавленні переходить у другий. Наступною стадією даного процесу є утворення слабо розчинного ураніл карбонату UO_2CO_3 . Карбонатні комплекси U(VI) присутні в основному в лужній області pH , однак при концентрації карбонатів $\geq 10^{-3}\text{M}$ вони можуть утворюватися не тільки в нейтральному середовищі, а і в слабо

кислому. Найбільш стабільною є форма $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ [42, 47]. Константа стійкості комплексу $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ знаходиться в діапазоні $10^{22} - 10^{18}$. [26, 32,43].

Розрахунок форм знаходження U(VI) у розчині для умов, характерних при забрудненні ураном підземних вод він рН водного середовища як в чистих водних розчинах, так і в присутності ряду комплексоутворюючих речовин техногенного походження, таких як етилендіамінтетраоцтова кислота (ЕДТА), нітрилтриоцтова кислота (НТА), Na_2CO_3 та оцтова кислота (НАс), гумінових кислот на основі відомих констант стійкості комплексних сполук урану (VI) [48-53] показав, що форма існування урану суттєво залежить від присутності у водному середовищі даних речовин. Форми знаходження урану в водних розчинах в залежності від рН та окисно-відновного потенціалу представляють у вигляді так званих Eh-рН діаграм або діаграм Пурбе [54].

В присутності оцтової кислоти, при концентрації НАс 0,1 М вплив аніонів на розподіл форм U(VI) стає суттєвим лише в кислій області рН. При цьому, основну частину комплексів урану з ацетат-іонами складає негативно заряджений комплекс $\text{UO}_2(\text{Ac})^{3-}$. Частини нейтрального та позитивно зарядженого комплексів менше. Ацетатні комплекси U(VI) існують при рН 3-7 [47, 55].

Комплекси U(VI) з фульвокислотами, аналогічно, як і комплекси з ацетат-іонами, утворюються в кислотній області рН - $2 < \text{pH} < 6,5$. При рН $> 6,5$ ці комплекси починають руйнуватися [47].

Присутність в розчині ЕДТА призводить до суттєвого подавлення гідролізу U(VI) та утворення його трилонатної форми $(\text{UO}_2)_2\text{L}$, яка присутня переважно в діапазоні рН 3,5-6,5. При рН 7-9 існують в основному позитивно заряджені продукти гідролізу $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, а при рН > 10 – нейтральні форми $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. НТА в такій же концентрації призводить до утворення комплексу U-НТА, перевага якого над продуктами гідролізу U(VI) спостерігається при рН 4 – 7. [42].

Комплекси U(VI) із фосфат іонами ($\text{UO}_2\text{HPO}_4^0$ та UO_2PO_4^-) також відзначаються досить високою міцністю. В той же час стабільність комплексів

урану з сульфат-, фторид- та хлорид-іонами, присутність яких необхідно враховувати при високій концентрації цих аніонів в водах, є значно меншою ніж для карбонатних та фосфатних комплексів [56, 57].

Таким чином, домінуючою формою хрому у природних системах є Cr(VI). У поверхневих водах Cr(VI) знаходиться у вигляді аніона CrO_4^- . Видалення сполук Cr (VI) з водних середовищ ускладнено тим, що він практично не сорбуються мінералами водоносних горизонтів, що робить їх дуже мобільними у підземних водоносних горизонтах ґрунтів. Кобальт (II) в умовах, які характерні для природних поверхневих вод, існує у вигляді катіону Co^{2+} і може вилучатися за допомогою природних силікатних матеріалів, що є катіонообмінниками. Домінуючою формою U(VI) при значеннях рН близьких до нейтральних та в умовах контакту з повітрям є ураніл-іон (UO_2^{2+}) та його гідроксокомплекси. В діапазоні рН 5-9 основна форма урану – це полімерна однозарядна форма $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$.

1.2 Особливості сорбційного очищення вод від радіонуклідів та важких металів

Науковим підґрунтям для обрання оптимального методу очищення води від певних забруднювачів є запропонована академіком Л.А. Кульським класифікація домішок та забруднень води за їх фазово-дисперсним станом. Відповідно до даної класифікації, сорбційний метод очищення вод від органічних та неорганічних речовин використовують, якщо їх концентрація у воді незначна, вони біологічно не розкладаються і є дуже токсичними. Особливо актуальне використання сорбційних процесів у технологіях глибокого очищення вод, які дозволяють ефективно вилучати важкі метали та радіонукліди із забруднених вод, навіть при дуже малих концентраціях.

Тому сорбційні методи є одними з основних у технологіях очищення поверхневих та підземних вод від сполук важких металів та радіонуклідів [58-60].

В залежності від механізму взаємодії сорбенту з сорбатом сорбційні процеси поділяються на наступні типи: адсорбція, екстракція, іонний обмін та осадження [61].

В процесі адсорбції важливу роль відіграють як хімічні, так і фізичні взаємодії між адсорбентом і речовиною, що сорбується. В процесі фізичної взаємодії токсиканти утримуються на поверхні сорбента за рахунок слабких Ван-дер-Ваальсових сил притягування. Видалення шкідливих речовин при хімічній взаємодії відбувається в результаті утворення міцного зв'язку між сорбентом і сорбатом [61-63]. Таким чином, ефективність сорбента залежить від питомої поверхні та наявності активних центрів та цій поверхні по відношенню до забруднених вод.

На швидкість адсорбції впливають розмір частинок сорбенту, швидкість потоку рідини через сорбційне завантаження, концентрація забруднення, температура, рН середовища. Для пористих адсорбентів швидкість адсорбції залежить від розміру пор [63]. Чим менше пори адсорбенту, тим повільніше відбувається адсорбція. Швидкість процесу адсорбції лімітується найбільш повільною стадією – дифузією, яка для розчиненої речовини до поверхні сорбента проходить через плівку рідини, що оточує частинки сорбенту. Так як адсорбція – це екзотермічний процес, то при пониженні температури ступінь адсорбції збільшується. Речовини, що мають менше значення розчинності адсорбуються швидше [62-66].

При адсорбції з розчинів може відбуватися не тільки адсорбція нейтральних молекул, але й іонів. При цьому іон, що заряджений позитивно адсорбується на сорбентах з негативно зарядженою поверхнею і навпаки. Ці процеси супроводжуються іонним обміном між адсорбентом та розчином за рахунок іонообмінної адсорбції [67].

Для вилучення іонів важких металів та радіонуклідів використовують тверді адсорбенти. Це природні і штучні матеріали з великою питомою поверхнею на якій відбувається адсорбція. Непористі адсорбенти мають лише зовнішню поверхню. Для пористих адсорбентів (активовані вугілля, силікагелі,

алюмогелі і т.п.) характерна внутрішня поверхня. Найважливішою характеристикою твердих адсорбентів є розмір питомої поверхні $S_{\text{пит}}$ ($\text{м}^2/\text{кг}$) та характер розподілу пор за розмірами [62, 63]. На даний час механізм адсорбції вивчено не повністю. Однією з причин цього є фізична неоднорідність поверхні твердих адсорбентів, в результаті чого поверхня містить ділянки з різною адсорбційною активністю.

Основи термодинаміки адсорбції з розчинів, сформульовані Д.В. Гіббсом, дають можливість розрахувати надлишкову (гіббсовівську) адсорбцію за формулою:

$$\Gamma = (C_0 - C_k) \frac{V}{m},$$

де C_0 і C_k – початкова та кінцева концентрації речовини у розчині, V – об'єм розчину, m – маса наважки.

Термодинамічний підхід до вирішення проблеми сорбції дозволяє оцінити здатність молекул сорбуватися з розчину по значенню максимальної роботи переносу речовини з розчину на поверхню сорбента [62]. Оскільки при сорбції речовини відбувається зменшення вільної системи $\Delta G_{\text{адс}}$, Когановський А.М. [68] запропонував використовувати цю величину для прогнозування ефективності вилучення розчинених у воді сполук. Константа рівноваги при сорбції з розбавлених розчинів $K_{\text{адс}}$ пов'язана з $\Delta G_{\text{адс}}$ залежністю:

$$\text{Lg } K_{\text{адс}} = \Delta G_{\text{ад}} / RT$$

Відповідно, чим вище значення $\Delta G_{\text{адс}}$, тим краще сорбується речовина.

Якщо відома питома поверхня адсорбенту, то адсорбцію відносять до 1 м^2 поверхні. По експериментально отриманими значеннями X і $C_{\text{рівн}}$ будують графік ізотерми адсорбції [62, 63].

Для розрахунку параметрів адсорбції використовують рівняння Фрейндліха та Ленгмюра [62]. Ізотерма адсорбції Фрейндліха — емпіричне

співвідношення між кількістю (x) адсорбованої речовини та концентрацією її в розчині (C) при сталій температурі:

$$x/m = kC^{1/n}$$

де m — маса адсорбента, k та n — емпіричні параметри.

Константа $1/n$ – адсорбційний показник, його значення звичайно лежать у межах $0,1 \div 1$ і залежать від природи адсорбату і температури. З підвищенням температури константа K зменшується, а $1/n$ збільшується. При логарифмуванні рівняння Фрейндліха переходить у лінійну форму й у координатах $\lg(x/m) - \lg C$ ізотерма має вигляд прямої, дозволяє визначити графічно константи рівняння K та $1/n$. У випадку малих і дуже високих тисків або концентрацій рівняння Фрейндліха неприйнятне. Найбільш близький збіг експериментальних і розрахункових даних має місце лише при середніх тисках або концентраціях адсорбату.

Розрахунок параметрів адсорбції за допомогою ізотерми адсорбції Ленгмюра, що базується на молекулярно-кінетичній теорії є прийнятним для широкого інтервалу концентрацій і для поверхонь розподілу, як рухливих (рідина – газ, рідина – рідина), так і твердих (тверде – газ, тверде – рідина) [62, 64]. Оскільки одночасно з адсорбцією протікає зворотний їй процес десорбції, адсорбовані молекули газу або розчиненої речовини через певний період часу відриваються від поверхні адсорбенту під дією молекулярно-кінетичних сил. При рівності швидкостей цих процесів (адсорбція – десорбція) в системі встановлюється динамічна адсорбційно-десорбційна рівновага. Кількісний вираз цієї рівноваги приводить до рівняння, яке зветься рівнянням (або ізотермою) Ленгмюра [62]. Рівняння описує залежність адсорбції від парціального тиску газу (P):

$$a = K \frac{bP}{1+bP}$$

де K та b – величини, сталі для даної ізотерми; P – рівноважний парціальний тиск газу, що адсорбується.

Ізотерми адсорбції розчинених речовин з розчину взагалі аналогічні ізотермам для газів, до них теж можна застосовувати рівняння Ленгмюра, якщо в нього замість тиску підставити концентрацію:

$$a = K \frac{bC}{1+bC}.$$

Проте, адсорбція з розчинів є явищем більш складним тому, що окрім розчиненої речовини може відбуватися адсорбція самого розчинника, а це викривляє звичний вигляд ізотерми. Чим більше в рівнянні Ленгмюра константа рівноваги адсорбції (b), тим сильніше виражена спорідненість даного адсорбату до даного адсорбенту. З підвищенням температури посилюється процес десорбції, тому що зростає кінетична енергія молекул адсорбату і константа b зменшується. У рівняння Ленгмюра входить постійна K , яка являє собою межу адсорбції або граничну ємність адсорбенту, що дає можливість визначити активність сорбенту та доцільність його використання для вилучення певного типу токсикантів [62, 64].

Тому, враховуючи вищесказане, при виборі сорбційної технології та сорбенту для очищення вод від важких металів та радіонуклідів, необхідно враховувати сорбційні властивості адсорбенту, технологічні умови в яких буде відбуватися процес видалення токсикантів, ступінь забруднення води та об'єм забруднених вод. А також форму знаходження токсиканту у забрудненій воді, схильністю його до гідролізу та його здатністю утворювати з компонентами води міцні комплекси.

1.3 Сорбційні технології очищення вод від іонів важких металів та радіонуклідів

Відповідно до положень Енергетичної стратегії України на період до 2030 року щодо збільшення обсягів видобудку і переродки уранових руд, з введенням нових виробничих потужностей, екологічні проблеми будуть зростати, що потребує розробки нових та підвищення ефективності існуючих

підходів щодо їх вирішення. Нові технології вилучення радіонуклідів з водних розчинів повинні враховувати світову тенденцію до підвищення вимог існуючих гранично допустимих нормативів по вмісту урану та інших природних радіонуклідів у воді [42].

Згідно діючих федеральних норм США вміст урану у питній воді не повинен перевищувати 30 мкг/дм^3 , що відповідає 20 пКі/дм^3 для природного урану. Всесвітня організація здоров'я рекомендує для використання ще більш жорсткі норми для питної води – 15 мкг/дм^3 [69]. В Україні, згідно ДСТУ 4808:2007 «Джерела централізованого питного водопостачання» вміст природного урану у водах, що можуть бути використані для централізованого постачання питної води, не повинен перевищувати 40 мкг/дм^3 [70].

Сорбційний метод здатен забезпечити очищення до вимог стандарту. В промисловій практиці для видалення іонів важких металів та радіонуклідів з водних середовищ використовують матеріали на основі вуглецевих матеріалів, наприклад, окиснене вугілля різних марок (БАУ-А, БАУ-МФ, ДАК, ОУ-А). Так величина сорбції іонів Co(II) за допомогою активованого вугілля складає $13,88 \text{ мг/г}$ [71]. Висока селективність та адсорбційна активність окисненого вугілля по відношенню до іонів металів обумовлена наявністю великої кількості груп кислотного характеру на його поверхні, які утворюють комплекси з металами різної міцності [72].

Одним із методів доочистки вод від іонів важких металів, є іонообмінний метод, який може застосовуватися при загальній мінералізації $0,5\text{-}2,2 \text{ мг/дм}^3$ [73]. Для ефективного вилучення Традиційним для вилучення йонів важких металів та радіонуклідів є використання іонообмінних смол. [58, 59]. Для очищення уранових вод використовують синтетичні органічні аніонітів типу Амберлайт IRA 400, Дауекс 1, Леватіт К 6367, АВ-17, АМП та інших [35, 74]. Величина сорбції іонів Co(II) іонообмінною смолою IRN77 складає $86,17 \text{ мг/г}$ [75]. Суттєвою перевагою сорбції на органічних синтетичних іонітах є ефективне видалення з рідких відходів іонів радіоактивних металів. Суттєвим недоліком іонообмінної сорбції є те, що для вилучення токсикантів, які

знаходяться в молекулярній та колоїдній формі необхідно застосовувати додаткові методи очищення води [36], а також регенерацію іонообмінних смол [76]. Враховуючи, що використання іонообмінних смол потребує значних витрат, в природоохоронних цілях широко використовуються неорганічні матеріали: природні та штучні сорбенти.

Завдяки науковим дослідженням у цьому напрямку синтезовано велику кількість нових неорганічних матеріалів різних типів та вдосконалено властивості існуючих природних [72, 77, 78].

При очищенні забруднених вод від важких металів та радіонуклідів використовують синтетичні сорбуючі матеріали на основі фосфатів цирконію і титану, модифікованих сполуками заліза та алюмінію, фосфатосилікати титану та титаносилікатні іоніти [79-82]. Синтетичні оксиди важких металів, наприклад, марганцю $\delta\text{-MnO}_2$ [83], Al_2O_3 [84] та TiO_2 [85], які ефективно видаляють уран із забруднених вод. Принципово нова золь-гель технологія одержання в безперервному режимі сферично гранульованого фосфату титану дозволяє отримати матеріал, що проявляє високу селективність по відношенню до урану [72]. Але не зважаючи на високі сорбційні показники, використання таких сорбентів у технологічних процесах, іноді є економічно недоцільним у зв'язку з високою вартістю сорбентів.

Високу сорбційну здатність по відношенню до важких металів та радіонуклідів проявляє мікророзмірне [86] і нанорозмірне залізо [87, 88], чисті оксиди [89-91], змішані оксиди (Green Rust) [92], (окси)гідроксиди заліза (III) [93-98]. Використання Fe^0 в процесах очищення вод обумовлено його високою реакційною здатністю та можливістю вилучення широкого діапазону забруднювачів за складним сорбційно-відновлювальним механізмом [99, 100]. Однак недоліком даної технології є висока здатність наночастинок заліза до окиснення та агрегації, внаслідок чого суттєво знижуються його сорбційні властивості.

Високі сорбційні властивості по відношенню до урану проявляють також гірські породи: філіт та його основні складові - мусковіт, хлорит, альбіт [101] та дуніт [102]. Так, сорбція Co(II) гідроapatитом складає 20,9 мг/г [103].

Неорганічні сорбенти на основі дисперсного кремнезему, такі як силікагель, мають високу термічну та радіаційну стійкість [75]. Адсорбційна здатність силікагелю по відношенню до UO_2^{2+} при рН 2,8 та силою 0,2 М становить 11,48 мг/г та 34,81 мг/г відповідно [104]. Модифікування поверхні силікагелю амінами та амідами дає можливість отримати ефективні сорбційні матеріали для очищення вод від радіоактивних забруднень [105].

З економічної точки зору доцільним є використання сорбентів на основі глинистих мінералів (вермикуліту, глауконіту, монтморилоніту, палигорськіту) [106, 107]. Вилучення Co(II) вермикулітом складає 49,49 мг/г [108]. Природні цеоліти також застосовують для вилучення іонів важких металів [109, 110] та радіонуклідів [111] із вод. Але використання клиноптилоліту, який має високу сорбційну здатність по відношенню до ^{137}Cs та ^{90}Sr , є малоефективним по відношенню до іонів урану (VI). Внаслідок великого розміру іони UO_2^{2+} не можуть мігрувати у структурних каналах мінералу і займати іонообмінні позиції в порожнинах алюмосилікатного каркасу, що складають основну частину обмінної ємності цеолітів [112]. Найвищі показники сорбції важких металів та радіонуклідів отримані при використанні шаруватих силікатів – монтморилоніту і гідрослюди, що характеризуються високою питомою поверхнею [113-118], а також шарувато-стрічкових силікатів – палигорськіту [119]. Вилучення іонів U(VI) сепіолітом складає 16,32 мг/г [120].

Для підвищення сорбційної здатності та надання природним силікатам унікальних фізико-хімічних властивостей їх поверхню модифікують солями металів, кислотами [121], лугами [122], оксидами заліза [123] і органічними речовинами, наприклад, альгінатом натрію, поверхнево-активними речовинами [124], механо-хімічною активацією [125]. Однак, широке використання більшості силікатів у водоочисних технологіях є частково обмеженим у зв'язку

з їх високою дисперсністю і неможливістю створення безперервних виробничих процесів. [126]. В останній час, у багатьох роботах приділяється увага створенню мікро- та мезопоруватих матеріалів на основі природних силікатів, шляхом їх термічної обробки та модифікування поверхні [127-129]. Найбільш перспективним методом модифікування поверхні силікатів можна назвати нанесення шару нанорозмірного Fe^0 [100, 117, 130-134].

Процес сорбції металів та радіонуклідів може здійснюватися у статичних та у динамічних умовах (фільтри, апарати з псевдозрізшеним шаром) [135-138].

В статичних умовах сорбція здійснюється шляхом інтенсивного перемішування забрудненої води із сорбентом протягом певного часу і подальшого відділення сорбенту від води відстоюванням або фільтруванням [139]. При послідовному введенні нових порцій сорбенту до забрудненої води її можна очистити від забруднень до бажаного рівня очищення.

При очищенні вод від іонів важких металів та радіонуклідів динамічну сорбцію здійснюють в насипних або намивних фільтрах. У насипних фільтрах у якості завантаження застосовують сорбент у вигляді механічно міцного зернистого матеріалу. В намивних фільтрах завантаженням служить сорбент у вигляді порошку. Сорбція в динамічних умовах здійснюється в адсорберах різної конструкції. Так очищення води на гранульованих сорбентах ведеться в апаратах щільним, розпушеним, рухомим та псевдорозрідженим шаром. Одно- та багатошарові адсорбенти працюють з щільним шаром сорбенту і з висхідним та нисхідним потоком води [138]. В залежності від складу стічних вод, виду та крупності сорбенту, обирають тип адсорбера і схему сорбційного очищення.

Так, найбільш простим у використанні є насипний фільтр, що представляє собою колону із сорбентів в нерухомому шарі, через який пропускається забруднена вода. Найбільш ефективним напрямом фільтрування є напрямок знизу вгору. Таким чином здійснюється заповнення колони рівномірно по всьому розрізу. Також, бульбашки повітря, що потрапляють у шар сорбенту разом з водою, легко витісняються [61, 141, 142].

Одним із нових перспективних методів захисту підземних вод від забруднень є застосування так званих проникних реакційноздатних бар'єрів (ПРБ) [143-150], які створюються безпосередньо в ґрунті. Це проникні стінки, заповнені хімічно активним матеріалом, які розміщуються на шляху руху забруднених вод. Основні типи ПРБ, це конструкції типу «стіна в ґрунті», тунельні системи та конфігурації, що включають нагнітальні свердловини. ПРБ такого типу на сьогодні є найбільш розповсюдженими. Реакційний матеріал розміщують в глибоких траншеях перпендикулярних до напрямку руху підземних вод. Як можливі матеріали для проникних хімічно активних бар'єрів вивчені різні речовини, зокрема, глинисті мінерали, гідроксиапатит, сполуки заліза та інші. На відміну від непроникних бар'єрів, ПРБ не перешкоджають підземним потокам. В світі (переважно в США) проведено більш ніж 200 успішних промислових перевірок застосування ПРБ для очищення підземних вод, що забруднені токсикантами різних класів [144]. Під час проходження забруднених вод через бар'єр відбувається поступове зниження концентрації іонів важких металів та радіонуклідів за рахунок процесів: адсорбції, осадження, окисно-відновних реакцій тощо [151-153]. При цьому застосування шаруватих (монтморилоніту) та шарувато-стрічкових (палигорськіту) глинистих мінералів є перспективним, оскільки вони мають здатність формувати стійкі суспензії з високими тиксотропними властивостями [154-158].

Одним із нових перспективних матеріалів для захисту підземних вод є використаття нанорозмірного нуль-валентного заліза у вигляді водних дисперсій, або у вигляді стабілізованого Fe^0 на поверхні глинистих мінералів, що закачуються безпосередньо у забруднені шари ґрунту через нагнітальні свердловини [140, 150, 159, 160].

Критичний аналіз існуючих на сьогоднішній день сорбційних технологій очищення водних розчинів від іонів важких металів та радіонуклідів показує, що на даний час не існує універсальної ефективною технології. Це обумовлюється занадто широким діапазоном в реальній практиці складу та

концентрацій важких металів, радіонуклідів, органічних та неорганічних поллютантів в забруднених водах різного походження і, таким чином, виникненням найчастіше непереборних труднощів при спробах застосувати суто типові, уніфіковані підходи до їх ефективного очищення. Отже, є доцільним дослідити нові технологічні прийоми виділення іонів важких металів та радіонуклідів з водних систем і розширити перелік можливих засобів вирішення заданої екологічної проблеми.

Таким чином, можна зробити висновки, що значний інтерес для очищення водних середовищ від іонів важких металів та радіонуклідів представляє використання природних шаруватих та шарувато-стрічкових силікатів. Використання в якості адсорбентів монтморилоніту та палигорськіту є технологічно ефективним, екологічно безпечним та економічно вигідним в умовах України, так як наявна потужна вітчизняна сировинна база покладів глинистих мінералів. Можливість різноманітної модифікації активної поверхні монтморилоніту та палигорськіту дає змогу в декілька разів покращити їх селективність, сорбційні та іонообмінні характеристики.

1.4 Застосування модифікованих глинистих мінералів для очищення вод

Для вилучення іонів важких металів та радіонуклідів з водних середовищ широко використовуються глинисті мінерали. Вони мають високу адсорбційну здатність, а також мають ряд переваг: недорогі, легко доступні та екологічні [161]. Значний інтерес для застосування у природоохоронних технологіях викликають шаруваті та шарувато-стрічкові силікати. Для представників даних груп характерна первинна і вторинна поруватість [162,163]. За рахунок здатності шаруватих та шарувато-стрічкових силікатів до катіонного обміну дані мінерати можуть використовуватися у якості ефективних сорбентів для вилучення катіонів з водних середовищ [164].

Одним із способів підвищення сорбційних властивостей глинистих мінералів є модифікування їх поверхні катіонними ПАР [165, 166]. Дослідження літературних даних показало, що вивчення сорбції катіонних ПАР на глинистих мінералах, було зосереджене на шаруватих силікатах, а саме на монтморилоніті [167-171], вермикуліті [172], а також палигорськіті [173-175] та цеоліті [16].

Суть даного методу полягає в реакціях катіонного обміну. Під час модифікування поверхні силікату амонійні групи катіонного ПАР електростатично притягуються до негативно зарядженої поверхні глинистого мінералу. Четвертинні амонійні катіони витісняють іони Na^+ з іонообмінних позицій в глинистих мінералах при цьому алкільні ланцюги орієнтуються перпендикулярно до поверхні мінералу [166].

Дослідження показують, що збільшення числа вуглецевих атомів в неполярних аліфатичних групах сприяє ефективнішому витісненню обмінних катіонів глинистих мінералів. У зв'язку з цим, найчастіше в якості модифікаторів поверхневі глини використовують катіонні ПАР з числом вуглецевих атомів в межах від 6 до 20 [165].

Збільшення кількості ПАР дає можливість отримати на поверхні силікату щільний моношар з її молекул. Використання катіонних ПАР з алкільним радикалом, що містить від 12 до 20 груп ($-\text{CH}_2-$) - понад еквівалентну кількість, дозволяє отримати на поверхні мінералу бішарове або мозаїчне покриття. Формування таких структур можливе за рахунок взаємодії між вуглеводневими хвостами молекул ПАР [167, 172].

Використання коротколанцюгових катіонних ПАР в якості модифікатора поверхні силікату утворює тільки моношар із молекул ПАР [185].

Таким чином, в залежності від довжини ланцюга катіонної ПАР та ступеня модифікації поверхні силікату, можна отримати нові композити, що відрізняються за своєю будовою та поверхневими властивостями. Фактично, даний метод дозволяє направлено змінювати ліофільність та заряд поверхні

силікатів, і таким чином, підвищити їх сорбційну здатність по відношенню як до органічних, так і неорганічних токсикантів [176 -185].

Використання для модифікування шаруватого силікату – монтморилоніту розширює технологічні можливості сорбентів. Як відомо, важливою особливістю монтморилоніту є те, що його структура не жорстка і здатна до набухання. При цьому великі органічні катіони можуть заміщувати менші за розміром обмінні неорганічні катіони, що в свою чергу полегшує проникнення інших реагентів синтезу в міжшарові проміжки монтморилоніту внаслідок збільшення відстані між сусідніми пакетами (рис. 1.5) і за рахунок часткової гідрофобізації внутрішньої поверхні [165].

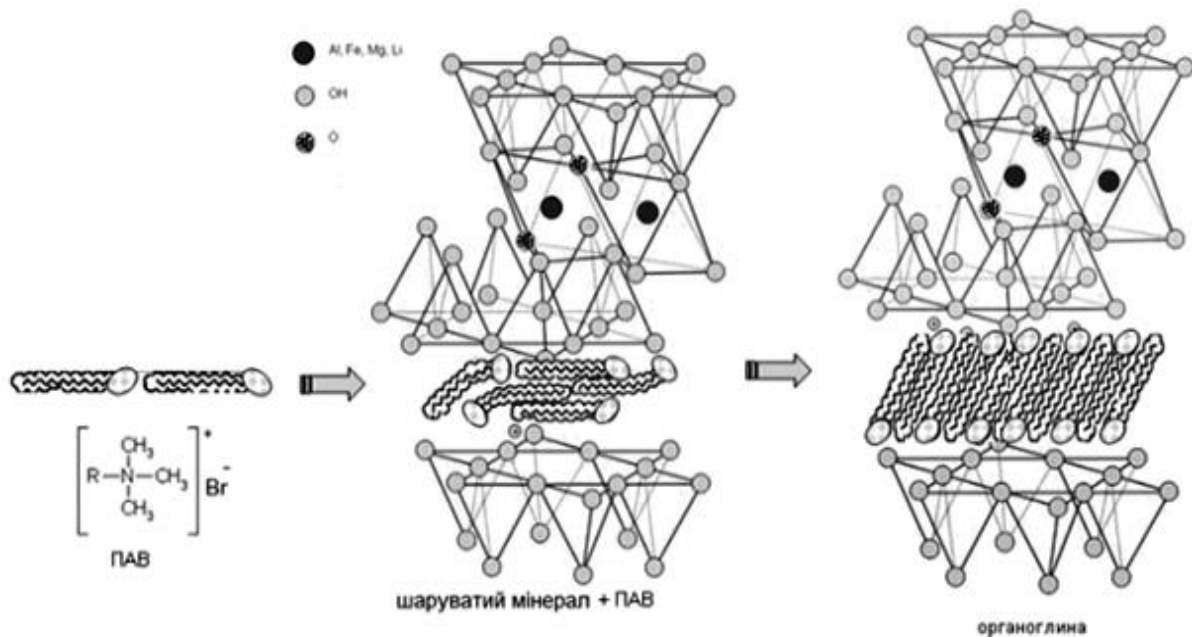


Рисунок. 1.5 – Схема модифікування поверхні монтморилоніту катіонними ПАВ

Крім того, велику роль в органомодифікуванні монтморилоніту грає роль кількість доданого ПАВ. Залежно від цього органічна молекула може утворити моношар ($d_{001} = 1,4$ нм), бiшар ($d_{001} = 1,7$ нм), тримолекулярний шар ($d_{001} = 2,1$ нм), і так званий «парафіновий» шар ($d_{001} > 2,1$ нм) (рис.1.6). Формування

моношарів, бішарів алкіл амонійних іонів в міжшаровому просторі монтморилоніту було вивчено у роботі [167].

Модифікування поверхні палигорськіту за допомогою катіонних ПАР дає можливість отримати гідрофільний матеріал з новими властивостями і практично незміненою структурою мінералу.

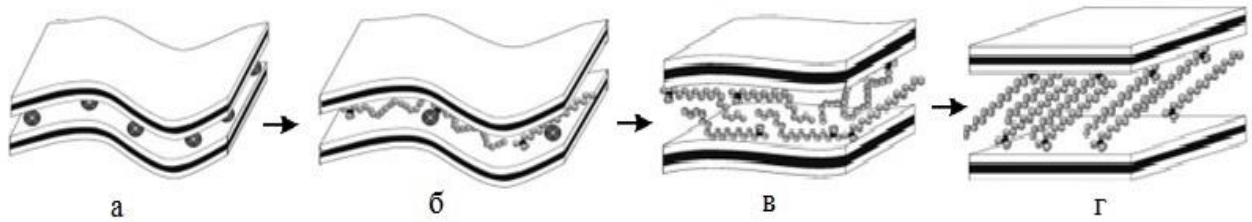


Рисунок. 1.6 – Можливе розташування органічної молекули між шарами монтморилоніту: а - моношар; б - бішар; в - тримолекулярний шар; г - «парафіновий» шар

Якість органомодифікованої глини залежить не тільки від складу ПАР, але і від якості самих глинистих частинок. Якщо у вихідній сировині наявні дефекти кристалічної ґратки (вигини шарів, мікроскиди, розриви октаедричних і тетраедричних шарів, утворення випуклих і увігнутих поверхонь), то порушується їх щільна упаковка, що може негативно впливати на якість кінцевого продукту [165, 167].

Таким чином, можна виділити основні фактори, які впливають на якість органоглин: катіонний склад глин в міжшаровому просторі, якість глини (присутність дефектів кристалічної решітки), катіонообмінна ємність, склад та кількість поверхнево активної речовини.

Нанесення шару Fe^0 на поверхню шаруватих та шарувато-стрічкових силікатів дозволяє отримати композит з унікальними властивостями [100, 117, 130-134].

Особливості Fe^0 полягають у тому, що даний матеріал характеризується розвиненою поверхнею, високою реакційною здатністю та достатньо низькою вартістю [186]. Нанорозмірне нуль-валентне залізо отримують шляхом його відновлення натрій борогідридом з солей Fe(II) та Fe(III) .

Найбільш поширеними методами синтезу Fe^0 є методи хімічного відновлення тривалентного заліза (хлоридний метод) або двовалентного заліза (сульфатний метод) в розчині. Для відновлення катіонів феруму (II) та феруму (III) до Fe^0 використовують борогідрид натрію чи калію (NaBH_4 або KBH_4).

Хлоридний метод передбачає додавання натрій борогідриду до солі $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при постійному перемішуванні протягом певного часу.

Процес можна описати наступною реакцією:



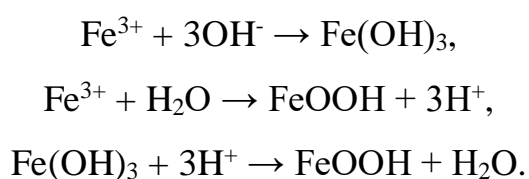
Борогідрид додається у значному надлишку (у 6÷7 разів більше від стехіометричного співвідношення). Вважають, що такий надлишок сприяє швидкому формуванню монодисперсних наночастинок. Отримана тверда фаза промивається дистильованою водою з наступною фільтрацією під вакуумом і промивкою етанолом, для запобігання окиснення [187].

Сульфатний метод передбачає використання $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ з подальшим його відновленням натрій борогідридом. Даний метод розроблений, як альтернативний хлоридному. Оскільки існує кілька негативних моментів у використанні $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в ролі вихідного компонента, який вважається небезпечною речовиною, через свою гігроскопічність і кислотність [188]. Даний метод дозволяє знизити кількість натрій борогідриду для відновлення Fe^0 . Деякими авторами [189, 190] отримано Fe^0 при надлишку NaBH_4 від 30 до 100% з розміром часток нанорозмірного заліза 10-100 нм. Даний метод можливо використовувати без застосування інертної атмосфери.

У науковій літературі також висвітлені методи отримання Fe^0 шляхом розкладу пентакарбонілу $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в органічному розчиннику в атмосфері аргону з солей заліза Fe^{2+} , Fe^{3+} шляхом відновлення поліфенолом («зелений метод синтезу») [191].

Отримані таким чином композити містили стабільні високодисперсні частинки Fe^0 , що мали структуру «core-shell» [99, 192] товщина оболонки яких складала 3 нм і залишалася практично незмінною в умовах навколишнього середовища, а поверхня частинки вкрита тонким шаром оксидів $\text{Fe}(\text{II})$ і $\text{Fe}(\text{III})$, що утворюються внаслідок процесів окиснення [192, 193]. При цьому окремі частинки Fe^0 або його агрегати розмежовані між собою внутрішньою тонкою оксидною плівкою (~1 нм) [132, 187].

Оксидна плівка, може мати змішаний склад з оксидів $\text{Fe}(\text{II})$ та $\text{Fe}(\text{III})$, при чому з наближенням до поверхні вміст оксиду $\text{Fe}(\text{III})$ зростає. В той час, як впорядкування структури оксидної плівки у більш детальному розгляді залежить від процесу синтезу, розміру частинок, умов зберігання, поверхня оксидної плівки практично завжди містить гідроксидні групи, які під дією водного середовища, спричиняють появу структур, які за своєю стехіометрією близькі до FeOOH :



Гідроксильні групи, що вкривають поверхню Fe^0 , виступають активними сорбційними центрами і зв'язують іони металів за допомогою адсорбційного механізму, який відбувається на (окси)гідроксидах. В той же час, оксидний шар проявляє властивості напівпровідника, тому процес переносу заряду перебігає відносно легко з огляду на малу товщину оксидного шару, наявність дефектів, що дає можливість швидкого перебігу процесів відновлення на поверхні частинки.

Забрудники вилучаються з водного середовища з допомогою Fe^0 за рахунок різних механізмів, включаючи електростатичну адсорбцію, комплексоутворення, відновлення або осадження [132, 192, 193]. Механізм видалення іонів металів визначається значенням його стандартного електродного потенціалу (рис. 1.7). Так, наприклад, якщо значення стандартного електродного потенціалу катіона металу близьке до значення потенціалу заліза $E^0(\text{Fe})$ або менше, то на поверхні частинки відбувається адсорбція даного катіона; якщо значення величини потенціалу катіону металу більше від значення $E^0(\text{Fe})$, то можлива як сорбція, так і відновлення, при чому зазвичай ці процеси перебігають послідовно [99].

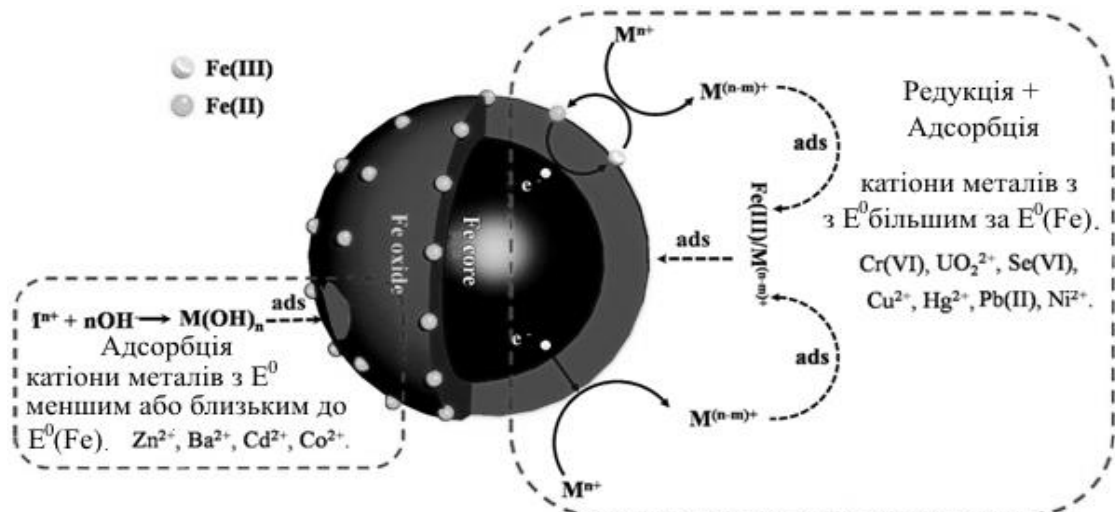


Рисунок 1.7 – Процеси, що перебігають на поверхні Fe^0 [184]

По суті це елементарне залізо, що має надлишок електронів, яке здатне окиснитись до Fe^{2+} та Fe^{3+} (існує у вигляді магнетиту, гематиту, лимоніту чи сидериту). На нанорівні відновний потенціал Fe^0 значно збільшується у зв'язку з більшою питомою поверхнею. Товщина окисної оболонки у щойно створених Fe^0 складає 2–4 нм [188].

Групи FeOON можуть брати участь у фіксації на поверхні частинки катіонів деяких металів (наприклад, Co^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) за рахунок електростатичної взаємодії та поверхневого комплексоутворення.

Оксиди заліза, у водному середовищі, можуть проявляти комплексоутворюючі властивості залежно у першу чергу від рН середовища. При низьких рН, оксиди заліза є позитивно зарядженими і можуть притягувати негативно заряджені ліганди (фосфати, перхлорати тощо). При рН близькому до ізоелектричної точки ($\text{pH} \approx 8$) заряд поверхні змінюється і стає можливим формування поверхневих комплексів з катіонами.

Ефективність Fe^0 в процесах очищення водних середовищ від різноманітних забруднень, обумовлена високою реакційною здатністю часточок, що мають нанорозміри [186]. Не зважаючи на це, існують суттєві обмеження щодо його для широкого застосування у водоочищенні. Так, нанодисперсне Fe^0 має схильність до агрегації [194, 195] та окиснення. Дані процеси починають відбуватися на етапі синтезу Fe^0 , що ускладнює його зберігання і подальше використання в технологічних процесах [86, 176, 194, 196]. Ці негативні фактори зменшують активність і ефективність використання нанорозмірного нуль-валентного заліза як сорбенту

Для стабілізації наночасточок використовують різноманітні підходи, проте одним з найбільш ефективних є їх закріплення на твердій поверхні, що суттєво підвищує стійкість таких систем [197-199]. В якості твердої фази при синтезі може бути використаний широкий спектр різноманітних органічних або неорганічних матеріалів.

Авторами [200, 201] було синтезовано композит, в якості підложки для нанорозмірного нуль-валентного заліза використано активоване вугілля як типовий сорбент. Враховуючи, що собівартість таких композитів дуже висока, є необхідність пошуку альтернативних матеріалів для мінеральної підложки.

Деякі автори для отримання стабільного нанорозмірного заліза на мінеральній поверхні використовували силікатні матеріали, які значно дешевші за вугілля. Так, у роботі [202] показано можливість використання матеріалів на основі SiO_2 у якості основи для Fe^0 . Було отримано пористий діоксид кремнію та на його поверхні синтезовано високодисперсне і активне нульвалентне залізо покрите шаром $\text{Fe}(\text{OH})_2$, що іммобілізувалося в мезопористих мікросферах SiO_2 .

У роботах [195, 203] були отримані залізовмісні сорбенти, в якості матеріалу підложки використано природний силікатний матеріал – каолін. Дані композити розроблялися для усунення забруднень з підземних вод та виявили вищі сорбційні властивості у порівнянні з природним каоліном. Але враховуючи, що питома поверхня каоліну не дуже висока, а відповідно і здатність до адсорбції незначна, виникла необхідність дослідження інших глинистих мінералів із значно вищими сорбційними характеристиками.

Аналіз літературних джерел [198, 204, 205] показав, що використання шаруватих та шарувато-стрічкових силікатів в якості підложки для Fe^0 дає можливість отримати економічні сорбенти, які мають велику питому поверхню і високу реакційну здатність.

Крім природних мінералів в якості стабілізаторів нанорозмірного нуль-валентного заліза також застосовують органомодифіковані алюмосилікати [89, 190, 206-208]. Фізико-хімічні характеристики одержаних нанокompозитів можуть змінюватись в широкому діапазоні в залежності від умов синтезу, а також властивостей поверхні твердої фази і, в тому числі, від її гідрофільно-гідрофобного балансу [189, 190]. У дослідженнях [189, 207] були описані здатність залізовмісного органоментморилоніту (Fe^0 -ОММТ) вилучати та нейтралізувати Cr(VI) з водного розчину. Результати показали, що Fe^0 -ОММТ вилучає понад 80% Cr(VI) з розчину при початковій концентрації $C_{\text{Cr(VI)}}=50 \text{ мг/дм}^3$, у той час як ОММТ, який не містить часточки нанорозмірного нуль-валентного заліза видаляє близько 4%. Причиною підвищення сорбційної здатності композиту є присутність у ньому Fe^0 .

Критичний аналіз літературних джерел опублікованих у період з 2008 по 2019 роки [159, 160, 197, 200, 203, 207, 209-232] показав, що нанорозмірні частинки Fe^0 проявляють високі сорбційні властивості щодо іонів важких металів та радіонуклідів. Для сорбентів з нанесеним шаром Fe^0 на тверду поверхню характерні вищі сорбційні властивості, у порівнянні з вихідним матеріалом. Порівняння даних властивостей щодо сполук Cr(VI) наведено у таблиці 1.1, щодо сполук Co(II) у таблиці 1.2, для сполук U(VI) у таблиці 1.3.

Аналіз літературних джерел підтверджує, що найвищі показники сорбції іонів важких металів та радіонуклідів показали сорбенти на основі іонообмінних смол, активованого вугілля, графену та оксидів графену з нанесеним шаром Fe^0 . Але недоліком даних сорбентів є їх висока вартість та утворення великої кількості рідких відходів при їх регенерації. Використання графена як нового матеріалу, синтезованого тільки у 2004 році, потребує додаткових досліджень з приводу його стабільності у водних середовищах, а саме у ґрунтових водах та його впливу на живі організми.

Аналіз літературних джерел підтвердив, що використання монтморилоніту та палигорськиту, а також їх органомодифікованих форм, у якості підложки для Fe^0 дозволяє отримати екологічні, високоселективні та економічні сорбенти для вилучення іонів важких металів та радіонуклідів.

Таблиця 1.1 - Порівняння характеристик сорбентів з вмістом Fe⁰
по відношенню до сполук Cr(VI)

| Адсорбент | Спосіб отримання | S _{пит.} , м ² /г | pH | a, мг/г | Дже- рело |
|---|--|--|-----|---------|--------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Бентоніт з нанесеними частинками Fe ⁰ | Fe ₂ O ₃ + NaBH ₄ | 39,94 | 6,0 | 7,3 | 217 |
| Fe ⁰ -монтморилоніт (Fe-ММТ (0,1:1)) | FeCl ₃ ·6H ₂ O + NaBH ₄ | нв* | 6,0 | 16,7 | 231 |
| G(графен)- Fe ⁰ | FeCl ₃ + NaBH ₄ | нв* | 7,0 | 21,72 | 216 |
| Карбоксиметилцелюлоза з нанесеним шаром Fe ⁰ | FeSO ₄ ·7H ₂ O + NaBH ₄ | нв* | 5,5 | 33 | 213 |
| Сепіоліт з нанесеними частинками Fe ⁰ | FeCl ₃ ·6H ₂ O + NaBH ₄ | 141,4 | 6,0 | 43,86 | 218 |
| Fe ⁰ -монтморилоніт (Mont/nZVI) | FeSO ₄ ·7H ₂ O + NaBH ₄ | нв* | 7,0 | 46,0 | 219 |
| Fe ⁰ | Nano iron | нв* | 3,0 | 47,2 | 209 |
| Fe ⁰ -монтморилоніт (Fe-ММТ (0,25:1)) | FeSO ₄ ·7H ₂ O + NaBH ₄ | нв* | 7,0 | 48,8 | 160 |
| Магнітний Fe ₃ O ₄ /графен –з нанесеними частинками Fe ⁰ | FeCl ₃ ·6H ₂ O + FeSO ₄ ·7H ₂ O | нв* | 8,0 | 66,2 | 226 |
| Ультразвукова модифікація Fe ⁰ (US-Fe ⁰) | FeSO ₄ ·7H ₂ O + NaBH ₄ | нв* | 5,5 | 66,7 | 212 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|--|-------|-----|--------|-----|
| Fe ⁰ -монтморилоніт (Fe-ММТ (0,25:1)) | FeSO ₄ ·7H ₂ O + NaBH ₄ | нв* | 7,0 | 48,8 | 160 |
| G(графен)- Fe ⁰ | FeCl ₃ ·6H ₂ O + NaBH ₄ | 170 | 4,5 | 162 | 214 |
| Fe ⁰ -монтморилоніт (HDTMA-Mont/nZVI) | FeSO ₄ ·7H ₂ O + NaBH ₄ | нв* | 7,0 | 71,4 | 219 |
| Fe ⁰ -органомонтморилоніт (Fe-ОММТ (0,25:1)) | FeSO ₄ ·7H ₂ O + NaBH ₄ | нв* | 7,0 | 119,8 | 160 |
| Fe ⁰ / rGO (оксиди графену) | FeCl ₃ ·6H ₂ O + NaBH ₄ | 118,0 | 5,0 | 187,16 | 215 |
| MWCNT(багато-шарові вуглецеві нанотрубки)- Fe ⁰ | FeSO ₄ ·7H ₂ O + NaBH ₄ | нв* | 7,0 | 200 | 200 |
| Целюлоза з нанесеними частинками Fe ⁰ | FeCl ₃ + NaBH ₄ | 9,55 | 3,0 | 562,8 | 211 |

нв* - не визначалося

Таблиця 1.2 - Порівняння характеристик сорбентів з вмістом Fe^0
по відношенню до сполук Co(II)

| Адсорбент | Спосіб отримання | $S_{\text{пит.}}$, м ² /г | pH | a, мг/г | Дже- рело |
|---|---|--|-----|------------|--------------|
| Fe^0 | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4$ | нв* | 7,0 | 34,2 | 159 |
| Fe^0 -монтморилоніт(0,1:1) | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4$ | нв* | 7,0 | 48,4 | 159 |
| Fe^0 -каолініт | $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4$ | 6,7 | 6,0 | 65 | 203 |
| Fe^0 -ГДТМА-монтморилоніт (HDTMA-Mont/nZVI) | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4$ | нв* | 7,0 | 107,0 | 219 |

нв* - не визначалося

Таблиця 1.3 - Порівняння характеристик сорбентів з вмістом Fe^0
по відношенню до сполук U(VI)

| Адсорбент | Спосіб отримання | $S_{\text{пит.}}$, м ² /г | pH | a, мг/г | Дже- рело |
|--|---|--|-----|------------|--------------|
| Al-бентоніт з нанесеним шаром Fe^0 (NZVI/Al-bent) | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4$ | 46,9 | 4,0 | 44 | 222 |
| Fe^0 -органомонтморилоніт (Fe^0 -ОМТ) | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4$ | нв* | 6,0 | 78,0 | 221 |
| Na-бентоніт з нанесеним шаром Fe^0 (NZVI/Na-bent) | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4$ | 31,8 | 4,0 | 118 | 222 |
| Композит на основі Fe^0 | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NaB}$ | нв* | 7,0 | 140 | 224 |
| Композит Fe^0 /відновлений оксид графену | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NaB}$ | нв* | 7,0 | 180 | 216 |
| Puro-lite, смоли типу AG 20G, C 160, з нанесеним шаром Fe^0 | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4$ | нв* | 7,0 | нд* | 232 |

нв* - не визначалося, нд* - не досліджувалося

Висновки до Розділу 1

Проведено огляд наукової літератури щодо форм хрому, кобальту та урану у природних водах та сорбційних методів їх видалення. Аналіз літератури показав, що при очищенні великих об'ємів природних вод від іонів важких металів та радіонуклідів, які містяться у невеликих концентраціях, найбільш ефективними є сорбційні методи.

Встановлено, що очищення водних середовищ від забруднення іонами важких металів та радіонуклідів ускладнюється розмаїттям форм, в яких вони можуть знаходитись у водних середовищах.

Особливу увагу приділено роботам з розробки економічних технологій захисту вод від забруднення важкими та радіоактивними металами з використанням сорбентів на основі глинистих мінералів.

Визначено, що на сьогодні потребує вирішення широке коло важливих питань, що стосуються основних фізико-хімічних закономірностей процесів вилучення іонів важких металів та радіонуклідів із забруднених вод композиційними матеріалами на основі модифікованих дисперсій глинистих мінералів.

Показано, що з метою підвищення сорбційної здатності природних глин перспективним є модифікування поверхні шаруватих та шарувато-стрічкових силікатів, а також їх органомодифікованих форм нанорозмірним Fe^0 .

Застосування сорбентів на основі нанодисперсного заліза є особливо перспективним для вилучення іонів важких металів та радіонуклідів, механізм сорбційного видалення яких може включати як сорбційні, так і окисно-відновлювальні процеси.

Цілеспрямоване регулювання гідрофобно-гідрофільного балансу поверхні шаруватих та шарувато-стрічкових силікатів за рахунок її органіфілізації за допомогою ПАР дасть можливість впливати на перебіг процесів формування наночастинок заліза і досягнення, таким чином, високих сорбційних властивостей.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Вихідні водні системи

Очищення вод від забруднення іонами важких металів (Cr(VI), Co(II) та радіонуклідами (U(VI)) проводили з використанням синтезованих композитів, а також природних глинистих мінералів та Fe⁰. Дослідження проводили на модельних розчинах, з використанням дистильованої води та калій дихромату (K₂Cr₂O₇), кобальт (II) хлориду гексагідрату (CoCl₂·6H₂O) та ураніл сульфату три гідрату (UO₂SO₄·3H₂O). Іонну силу розчину створювали за допомогою 1М розчину NaCl (I=0,01). Для корегування величини рН модельних розчинів використовували 0,1 М розчини NaOH та HCl. Контроль рН розчинів проводили на іономірі Ionometer I – I60M (Sistema Optimum, ChP, Ukraine).

Експерименти з ефективності вилучення урану(VI) із застосуванням органомонтморилоніту з нанесеним шаром Fe⁰ проводили на підземних водах, відібраних із свердловин, що розташовані біля хвостосховища відходів переробки уранових руд Східного гірничо-збагачувального комбінату (м. Жовті Води). Хімічний склад природних підземних вод із загальною твердістю – 30,5 мг-екв/дм³ та мінералізацією – 6490 мг/ дм³, рН=7,4.

Таблиця 2.1 - Хімічний склад підземних вод в районі сховища рідких відходів переробки уранових руд, мг/дм³

| Складова | U _{заг} | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ +K ⁺ | HCO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Загальна твердість, мг-екв/дм ³ | Загальна мінералізація |
|----------|------------------|------------------|------------------|---------------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|--|------------------------|
| Вміст | 0,21 | 410 | 148 | 401 | 456 | 352 | 3658 | 30,5 | 6490 |

2.2 Вихідні глинисті мінерали

В якості вихідних мінералів використані монтморилоніт та палигорськіт Черкаського родовища

Монтморилоніт – це шаруватий силікат із загальною формулою $(Ca,Na)(Al,Mg,Fe)_2(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}] \times nH_2O$. Хімічний склад мінералу: SiO_2 – 51,9 %, Al_2O_3 – 17,10 %, Fe_2O_3 – 7,92 %, MgO – 1,18 %, Na_2O , K_2O і CaO до 2 % і H_2O – 8,78 % [106].

Для монтморилоніту характерна найвища серед глинистих мінералів ємність катіонного обміну (КОЄ) 1,0 ммоль/г [106].

Мінерал належить до силікатів типу 2:1, кристалічна структура яких складається з тришарових пакетів, де один шар алюмогідроксильних октаедрів розташований між двома шарами кремнекисневих тетраедрів так, що вершини тетраедрів були спрямовані один до одного (рис. 2.1). Ці пакети утримуються між собою за рахунок слабких зв'язків оксисен - оксиген та оксиген - обмінний катіон [162].

Структурна комірка монтморилоніту при адсорбції парів полярних речовин здатна збільшуватися вздовж осі С на 0,3-1,4 нм. В результаті збільшення міжпакетного простору шаруватих силікатів можна розглядати як мікропори, розміри яких можуть змінюються в процесі адсорбції. При максимальному насиченні монтморилоніту водою об'єм даних мікропор значно перевищує об'єм вторинних перехідних пор. Зовнішня поверхня монтморилоніту, яка складає 30-70 м²/г становить лише незначну частину загальної поверхні мінералу -750 м²/г [106].

В міжшаровому просторі монтморилоніту здатні сорбуватися не лише полярні речовини з молекулами незначних розмірів, але й макромолекулами, зокрема поліоксиетилен, полівініловий спирт, білки тощо.

При відмучуванні монтморилоніту з Na^+ та Li^+ - катіонами в обмінному комплексі, мінерал здатен диспергується на елементарні пакети товщиною 0,94 нм. У результаті чого, значна частина геометричної поверхні стає

доступною для сорбції молекул та іонів в водних розчинах. Тому Na-монтморилоніт є ефективним сорбентом для очистки стічних вод від розчинених органічних та неорганічних шкідливих речовин. Мінерал характеризується здатністю до набухання і усадкою при сушці.

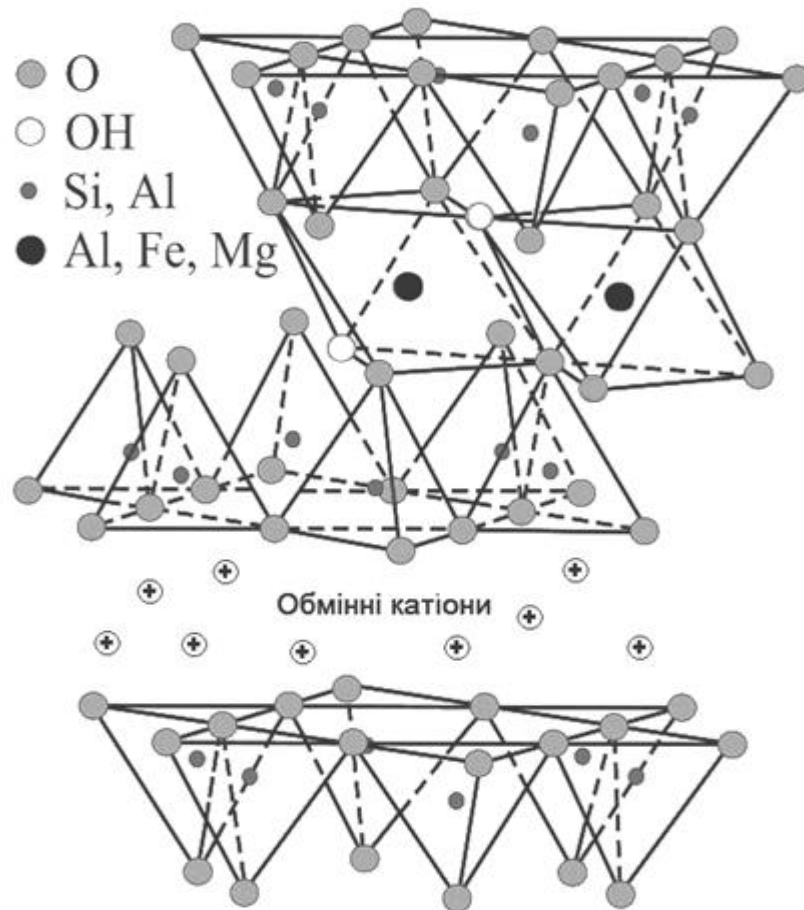


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення структури монтморилоніту

Палигорський - шарувато-стрічковий силікат із загальною формулою $(Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O)$. Хімічний склад мінералу знаходиться в межах: SiO_2 – 55,03 %; Al_2O_3 – 10,24 %; Fe_2O_3 – 3,53 %; MgO – 10,49 %; K_2O – 0,47 %; H_2O – 19,86 % [155]. Катіонна обмінна ємність палигорського складає 0,25 ммоль/г [106].

Дослідження мінералу за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії показує, що структура його частинок має форму голок. Особливістю кристалохімічної формули палигорськіту є наявність жорстких внутрішніх каналів визначеного розміру ($0,37 \times 0,64$ нм) [164]. Всередині таких каналів можуть розміщуватися обмінні катіони, молекули води та інші полярні молекули. Мінерал характеризується розвиненою вторинною пористою структурою. Будова палигорськіту показана на рис. 2.2.

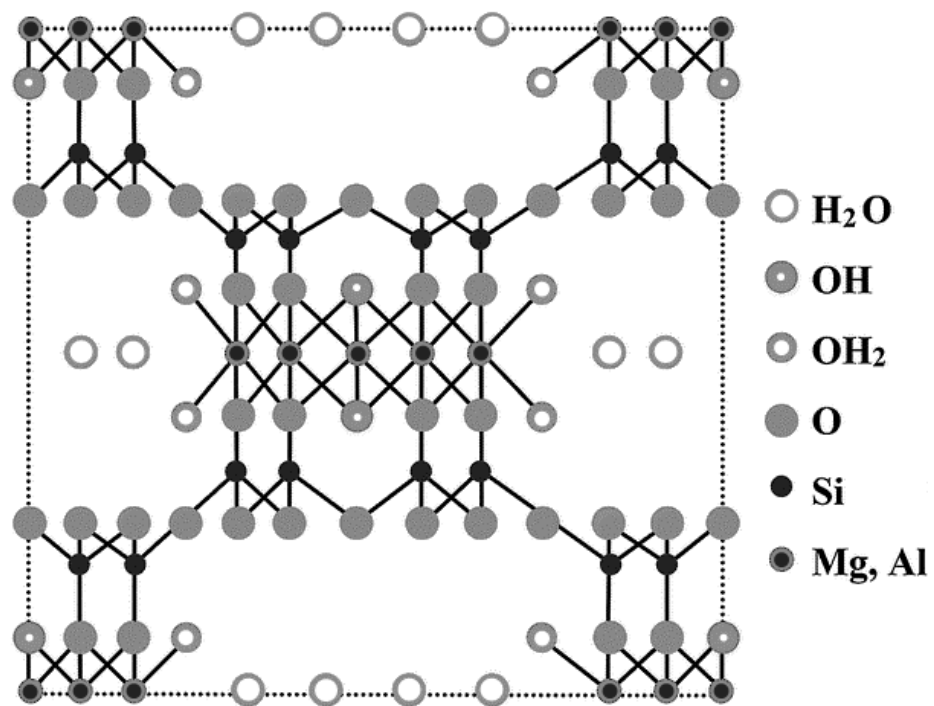


Рисунок 2.2 – Схематичне зображення структури палигорськіту

Крім того, при нагріванні вище 623 К мінерал переходить у стиснуту форму – палигорськіт П. За результатами малокутової рентгенографії, відбувається диспергація кристалів при розриві кисневих місточків, що з'єднують суміжні стрічки [164]. В результаті цього спостерігається відкриття цеолітних каналів. Слід чекати, що обмінні катіони, що раніше знаходилися в цеолітних каналах і не були здатні до обміну, через стеричні перешки, зараз можуть бути заміщені на інші іони.

2.3 Методи синтезу наноматеріалів

2.3.1 Підготовка глинистих матеріалів

Очищення глинистих мінералів - монтморилоніту та палигорськіту від кварцу, польових шпатів, карбонатів, оксидів алюмінію та заліза проводили відповідно до загальноприйнятих методик [161, 164]. Подрібнену породу поміщали в ємність та заливали дистильованою водою. Співвідношення твердої та рідкої фаз складало Т:Р = 1:20. У ємність з глиною та водою поміщали механічну мішалку та ретельно перемішували до зникнення грудочок глини. Після відстоювання суспензії кварц та інші домішки осіли на дно ємності, а глинистий мінерал залишився в взваженому стані. Суспензію глинистого мінералу відділяли від осаду декантацією. Отриману дисперсію пропускали крізь сито 10000 отв./см² і давали відстоятися протягом кількох діб для осадження глини. Після відстоювання, рідку фазу над осадом зливали, а очищений від домішок глинистий мінерал центрифугували протягом 10 хвилин та висушували в керамічних чашках при 105 °С у термошафі Memmert 800TR до постійної маси. Після чого зразки розтирали у порцеляновій ступці та просіювали через сито. Для подальших досліджень відбирали фракцію $\alpha \leq 0,20$ мм і зберігали у герметично закритому посуді.

Глинисті мінерали переводили у Na – форму шляхом триразової обробки природних очищених зразків 1М розчином NaCl. Співвідношення твердої та рідкої фаз становило Т:Р = 1:20. Перемішування проводили за допомогою механічної мішалки протягом 7 годин, потім суспензію залишали на декілька діб для відстоювання. Після розшаровування суспензії рідку фазу зливали, глинистий матеріал багаторазово відмивали дистильованою водою до негативної реакції на Cl⁻ у промивній воді. Контроль присутності хлорид-іонів здійснювали за допомогою AgNO₃.

Отриманий таким чином монтморилоніт чи палигорськіт у Na-формі центрифугували та висушували при 105 °С у сушильній шафі до постійної маси. Після чого отримані зразки перетирали у порцеляновій ступці,

просіювали через сито і відбирали фракцію $\alpha \leq 0,20$ мм та зберігали у герметично закритому посуді.

2.3.2 Методи синтезу органоглин (отримання органопалигорськіту та органоментморилоніту)

У даній роботі попередньо підготовлену глину, переведену в Na-форму, обробляли за допомогою катіонних ПАР - солей чотиризаміщеного амонію з різною довжиною алкільного ланцюга від виробника Merck: гексадецилтриметиламоній бромід (ГДТМА), $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$; алкілбензилдиметиламоній хлорид (АБДМА) $(C_6H_5)N(CH_3)_2(C_{14}H_{29})Cl$; додецилтриметиламоній бромід (ДДТМА), $(C_{12}H_{25})N(CH_3)_3Br$. Та тетраметиламоній хлорид (ТМА), $N(CH_3)_4Cl$ виробника Fluka. Будова даних ПАР приведена на рис. 2.3.

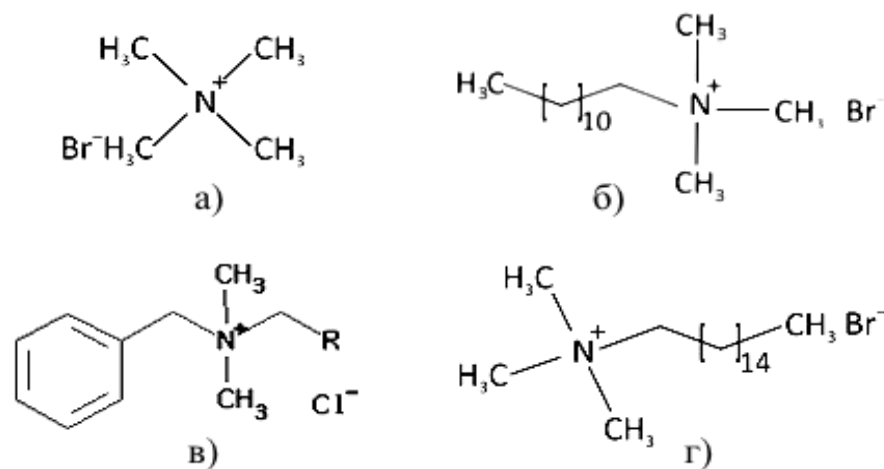


Рисунок. 2.3 – Структурні формули ПАР:

а) ТМА; б) ДДТМА; в) АБДМА; г) ГДТМА

Органоглини синтезували за методиками [165, 190]. Вихідну суспензію монтморилоніту попередньо обробляли ультразвуком за допомогою диспергатора УЗДН-2Т. Частота випромінювання складала 22 кГц, інтенсивність - 12 Вт/см². Тривалість обробки складала 10 хвилин. Після цього

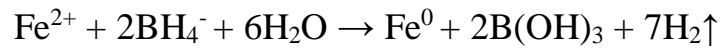
суспензію Na-монтморилоніту чи Na-палигорськіту змішували з розчином визначеної концентрації катіонного ПАР та витримували при температурі 60 °С протягом 2 год. при постійному перемішуванні. Для отримання органоглин поверхню мінералів модифікували катіонними ПАР у співвідношенні ПАР/КОЄ = 0,1÷5. Після закінчення процесу модифікування синтезовані органоглини відмивали дистильованою водою до негативної реакції на Br⁻ чи Cl⁻ модифікований мінерал висушували при температурі 105 °С, розтирали та просіювали до отримання фракції ≤ 0,2 мм.

В результаті обмінної реакції алкіламонієві катіони ПАР витісняють іони Na⁺ з обмінних позицій в глинистих мінералах. Причому збільшення числа вуглецевих атомів в неполярних аліфатичних групах сприяє ефективнішому витісненню обмінних катіонів. Завдяки шаруватій структурі монтморилоніту, після заміщення іонів Na⁺ на більш об'ємні алкіламонієві катіони, відбувається збільшення між пакетної відстані мінералу.

Для дослідження реологічних властивостей органомонтморилонітів поверхню природного монтморилоніту модифікували ГДТМА за методикою [191]. Співвідношення ПАР/КОЄ складало від 0,05 до 0,4. Зразки позначили відповідно ОММТ_{p-0,05}; ОММТ_{p-0,1}; ОММТ_{p-0,2} та ОММТ_{p-0,4}. Отримані таким чином суспензії без відмивання ПАР з масовою часткою твердої фази 2,5 % перемішували на магнітній мішалці впродовж 60 хв. та використовували для реологічних досліджень.

2.3.3 Синтез залізовмісних сорбентів на основі природних та органofілізованих глинистих мінералів

У даній роботі синтез нанорозмірного нуль-валентного заліза (Fe⁰) проводили сульфатним методом без застосування інертної атмосфери за методиками [189, 190, 194]. В експериментах були використані хімічно чисті реагенти FeSO₄·7H₂O, NaBH₄ та ГДТМА виробництва компанії Merck. Відновлення заліза відбувається за реакцією:



В тригорлу колбу вносили спиртово-водний розчин FeSO_4 об'ємом 200 см^3 певної концентрації та при перемішуванні повільно за допомогою перистальтичного насосу подавали протягом 1 год. борогідрид натрію об'ємом 100 см^3 . Надлишок BH_4^- у реакції складав 30 % від стехіометричної кількості відповідно до рівняння реакції. Після того, як весь об'єм відновника було використано, суміш продовжували перемішувати до повного завершення реакції. Отримане нанорозмірне залізо відділяли від рідкої фази центрифугуванням. Після чого зразок тричі промивали етиловим спиртом та висушували під вакуумом при температурі $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Аналогічно синтезували залізовмісні наноматеріали, де в якості підложки використовували ММТ, ПГ та ОММТ, ОПГ. Масове співвідношення між складовими композиційного сорбенту становило від 0,05 до 1 частин Fe^0 на 1 частину монтморилоніту, органоментморилоніту, палигорськіту та органопалигорськіту.

Після чого отриманий наноматеріал (Fe^0 , Fe^0 -ММТ, Fe^0 -ОММТ, Fe^0 -ПГ, Fe^0 -ОПГ) відділяли від рідкої фази центрифугуванням та тричі промивали спиртом. Отримані матеріали висушували під вакуумом при температурі $80 \text{ }^\circ\text{C}$ та подрібнювали для отримання фракції $\leq 0,1 \text{ мм}$.

Для реологічних досліджень залізовмісних матеріалів в якості твердої поверхні для нанесення шару Fe^0 використовували монтморилоніт модифікований ГДТМА у співвідношенні ПАР/КОЄ = 0,1 (ОММТ_p). Підготовані таким чином зразки без відмивання ПАР змішували з розчином FeSO_4 та відновлювали надлишком NaBH_4 при постійному перемішуванні. Були синтезовані зразки з різним вмістом Fe^0 , співвідношення ОММТ_p/ Fe^0 по масі складало: 1:0,01, 1:0,025, 1:0,1 та 1:0,2 (зразки позначені відповідно ОММТ_p/ Fe^0 (0,01), ОММТ_p/ Fe^0 (0,025), ОММТ_p/ Fe^0 (0,1) та зразок ОММТ_p/ Fe^0 (0,2). Отримані таким чином суспензії масовою часткою 2% твердої фази використовували для реологічних досліджень.

2.4 Методи дослідження

2.4.1 Рентгенофазовий аналіз

Важливим показником успішного модифікування монтморилоніту є зміна міжшарового простору мінералу, яку можна контролювати за зміною базального рефлексу d_{001} на дифрактограмах.

Рентгенографічні дослідження вихідних і модифікованих зразків проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 з двома щілинами Соллера з використанням відфільтрованого $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання в діапазоні $3\text{--}60^\circ$ (2θ). Розшифрування дифрактограм та інтерпретацію отриманих результатів проводили на основі літературних даних [234-239].

2.4.2 Електронно-мікроскопічні дослідження

Для TEM досліджень необхідна попередня підготовка зразків. З цією метою готується суспензія матеріалу у абсолютному етиловому спирті. Сіточку Lacey formv/carb 400M CU PK25 та переносять у чашку Петрі. Процедуру нанесення суспензії виконують за допомогою шприца. На сіточку наносять краплю суспензії. Далі чашку Петрі із зразком посіщають у сушильну шафу та сушать при температурі 200°C протягом 1 год. З метою видалення води та інших речовин, що мають температуру випаровування чи розкладання нижче 200°C . Підготовлений таким чином зразок переносять у захисний бокс. TEM дослідження проводили на просвічувальному електронному мікроскопі ПЕМ-У з цифровою системою виводу зображення САИ-01А з використанням сіток Lacey formv/carb 400M CU PK25 виробництва фірми Ted pella, Inc.

SEM дослідження виконано на скануючому електронному мікроскопі РЕМ-106И. Даний мікроскоп отримує зображення поверхні об'єкту з високою просторовою роздільною здатністю та глибиною різкості у відбитих та вторинних електронах. Для SEM досліджень використовували зразки у порошкоподібному стані, фракцією $\alpha < 0,1$ мм.

2.4.3 ІЧ – спектроскопічні дослідження

ІЧ – спектри синтезованих та вихідних глинистих мінералів чутливі хімічного складу, ізоморфних заміщень і взаємного розташування молекул. Це робить Фур'є – трансформуючу інфрачервону спектроскопію одним із інформативних методів оцінки структури мінералу і його кристалохімічних показників.

ІЧ - спектроскопічні дослідження зразків були проведені на Фур'є спектрометрі Spectrum 2000 (Perkin Elmer) в області $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ при 20 - разовому скануванні. Результати досліджень обробляли за допомогою програмного забезпечення фірми-постачальника. Для проведення досліджень зразки змішували з попередньо прожареним KBr (for spectroscopy, «Aldrich») у співвідношенні зразок: KBr = 1:100. Розшифрування спектрів та інтерпретацію отриманих результатів проводили на основі літературних даних [240].

2.4.4 Методи дослідження термічних властивостей

Термогравіметричні дослідження сорбентів проводили на приладі Derivatograph Q-1500 (Угорщина) системи «Паулік-Паулік-Ердей». Зразки аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфері повітря. Маса зразків становила 1500 мг. Еталонною речовиною вибраний Al_2O_3 . В експериментах використовувався платиновий тигель. Чутливість за шкалою ТГ – 50 мг, за шкалою ДТА – 250 мкВ.

2.4.5 Методи визначення реологічних характеристик

Реологічні властивості дисперсій монтморилоніту (ММТ) та його модифікованих форм вивчали з допомогою ротаційного віскозиметра «Rheotest-2» (Німеччина) з термостатуванням зразків при $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для аналізу одержаних результатів була використана реологічна модель Шведова-Бінгама, яка характеризується двома параметрами: τ_0 – граничним напруженням зсуву і пластичною в'язкістю – η :

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot D$$

де τ – напруження зсуву, Па; D – швидкість зсуву, с^{-1} .

2.4.6 Методи визначення концентрації іонів Cr(VI), Co(II) та U(VI)

Сорбційне вилучення важких металів та радіонуклідів глинистими мінералами, нанозаліза та композиційних силікатних матеріалів проводили в статичних умовах при кімнатній температурі, визначеній іонній силі та безперервному струшуванні зразків протягом 1 години (об'єм водної фази складав 50 см^3 , наважка сорбенту - $0,1 \text{ г}$ для визначення сорбції Co(II) і Cr(VI) та $0,025 \text{ г}$ для визначення U(VI). Після встановлення адсорбційної рівноваги водну фазу відділяли центрифугуванням та визначали в ній рівноважну концентрацію іону металу спектрофотометричним методом на приладі UNICO 2100UV з використанням реагентів арсеназо III ($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$) при довжині хвилі 670 нм для визначення U(VI) [240, 241] нітрузо-R-солі ($\text{NO}(\text{HO})\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{SO}_3\text{Na})_2$) при довжині хвилі 520 нм для визначення Co(II) [242] та реагенту нітрузо-R-солі дифенілкарбазиду ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$) при довжині хвилі 540 нм для хрому [21].

Розрахунок величини сорбції металів (a , мг/г) проводили за формулою:

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

Де C_0 та C_p – вихідна та рівноважна концентрація металу, мг/дм³;

V – об'єм розчину, дм³;

m – маса наважки сорбенту, г

Концентрацію хрому(VI) визначали за методикою, описаною у роботі [21]. В мірну колбу об'ємом 100 см³ вносили аліквотну частину нейтрального розчину. Після цього додавали 1 см³ H₂SO₄ (1:1) та 1 см³ 30% H₃PO₄, доводили дистильованою водою до риски і перемішували. Після додавання 2 см³ 0,5 % спиртового розчину дифенілкарбазиду пробу ще раз ретельно перемішували. Через 10 хвилин вимірювали оптичну густину досліджуваного розчину відносно розчину реагентів при довжині хвилі $\lambda = 560$ нм і товщині поглинального шару 3 см. Вміст Cr(VI) визначали за калібрувальним графіком, для побудови якого в мірні колби місткістю 100 см³ вносили певні кількості робочого розчину K₂Cr₂O₇, отримуючи при цьому діапазон концентрацій хрому у пробі 0,02 мг/дм³ – 1,00 мг/дм³

Визначення концентрації кобальту (II) проводилося за методикою описаною у роботі [242]. Даний метод базується на утворенні у ацетатному розчині при нагріванні комплексної сполуки з нітритно-R-сіллю червоно-рожевого кольору.

Аліквотну частину розчину вносили у мірну колбу об'ємом 50 см³, додавали 1 см³ 1М соляної кислоти, 2,5 см³ розчину 0,1% нітритно-R-солі та 2,5 см³ 30% розчину ацетату натрію. Вміст колби кип'ятили протягом 1 хвилини, охолоджували. Після чого доводили об'єм розчину до риски та перемішували. Оптичну густину розчину визначали спектрофотометрично при довжині хвилі $\lambda = 520$ нм відносно розчину реагентів. Товщина поглинального шару складала 2 см. Вміст Co(II) у розчинах визначали за калібрувальним графіком, для побудови якого в мірні колби місткістю 50 см³ вносили певні кількості робочого розчину CoCl₂ отримуючи при цьому діапазон концентрацій хрому у пробі від 1 до 200 дм³.

Концентрацію урану(VI) у розчині визначали фотометричним методом аналізу. Рівноважні концентрації визначали за двома методиками.

Перша методика [243] була використана для визначення урану (VI) в модельних розчинах. В мірну колбу ємністю 50 см³ вносили аліквоту досліджуваного розчину (2-10 см³) додавали 2,5 см³ 0,5М HCl та 2 см³ 0,1 %

розчину арсеназо III і доводили пробу дистильованою водою до мітки та ретельно перемішували. Оптичну гуστину визначали з допомогою спектрофотометра при $\lambda = 670$ нм та товщині поглинального шару 1 см відносно розчинів реагентів. Межа виявлення урану складала $0,5$ мкмоль/см³, а відносна похибка $\pm 4\%$. Концентрацію урану у вихідному розчині визначали за калібрувальним графіком, який будували для урану в інтервалі концентрацій від 1 до 10 мкмоль/см³.

Для визначення урану у розчинах, що моделювали забруднені підземні води використовували другу методику [240]. Щоб уникнути впливу іонів, що заважають визначенню урану, аналіз проводили в сильно кислому середовищі. Для аналізу використовували колбу ємністю 25 см³. До проби, що містить уран, спочатку додавали 10 см³ 12N HNO₃, а потім вносили 2 см³ 0,25% розчину арсеназо III. Об'єм проби доводили до мітки водою та вимірювали оптичну гуστину розчину при $\lambda = 670$ нм та товщині поглинального шару 1 см відносно розчинів реагентів.

2.5 Математична обробка експериментальних даних

Для оцінки достовірності отриманих експериментальних даних застосовували статистичні методи обробки отриманих результатів [244]. Кількість визначень в середньому складала 5 при статистичній вірогідності $P = 0,95$.

Математичну обробку результатів сорбційних експериментів проводили за наступними етапами:

– обраховували середнє арифметичне функції відгуку:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i ,$$

– знаходили одиничне відхилення:

$$\Delta X_i = X_i - \bar{X},$$

- перевіряли відповідність отриманих відхилень умові $\sum \Delta X_i = 0$;
- обраховували квадрати відхилень $(\Delta X_i)^2$;
- визначали середню квадратичну помилку:

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum(\Delta X_i)^2}{n-1}}$$

- виявляли та виключали експерименти з великим відхиленням;
- вираховували середньоквадратичну помилку середнього:

$$S_x = \frac{S_n}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum(\Delta X_i)^2}{n(n-1)}}$$

- значення надійності приймали $\alpha = 0,95$;
- для заданих n та α знаходили коефіцієнт Стьюдента $t_{\alpha,n}$ з таблиць ;
- похибку результатів вимірювання знаходили за рівнянням:

$$\Delta X = E_a = t_{\alpha,n} \cdot S_x ,$$

- вираховували відносну похибку:

$$E_x = \frac{\Delta X}{\bar{X}} \cdot 100\% .$$

РОЗДІЛ 3

ХАРАКТЕРИСТИКА СИНТЕЗОВАНИХ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ МОНТМОРИЛОНІТУ ТА ЇХ СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПО ВІДНОШЕННЮ ДО ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ТА РАДІОНУКЛІДІВ

3.1 Характеристика сорбентів на основі монтморилоніту

У данному дослідженні, в якості підложки для Fe^0 був використаний монтморилоніт, модифікований катіонною ПАР ГДТМА (Fe^0 -ОММТ). З метою порівняння характеристик були також досліджені зразки ММТ, ОММТ, Fe^0 та Fe^0 -ММТ. Опис зразків приведений у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Назва і склад сорбентів на основі монтморилоніту

| № зразка | Позначення | Метод синтезу сорбенту |
|----------|--------------|--|
| 1 | ММТ | Na – монтморилоніт |
| 2 | ОММТ | ММТ модифікований ГДТМА при ПАР/КОЄ=1 |
| 3 | Fe^0 | Нанорозмірне нуль-валентне залізо, отримане з розчинів Fe^{2+} |
| 4 | Fe^0 -ММТ | Композит, отриманий відновленням іонів Fe^{2+} натрій борогідридом у дисперсії ММТ. Співвідношення Fe^0 /ММТ у сорбенті складає 0,1:1 |
| 5 | Fe^0 -ОММТ | Композит, отриманий відновленням іонів Fe^{2+} натрій борогідридом у дисперсії ММТ. Співвідношення Fe^0 /ОММТ у сорбенті складає 0,1:1 |

3.1.1 Результати досліджень РФА

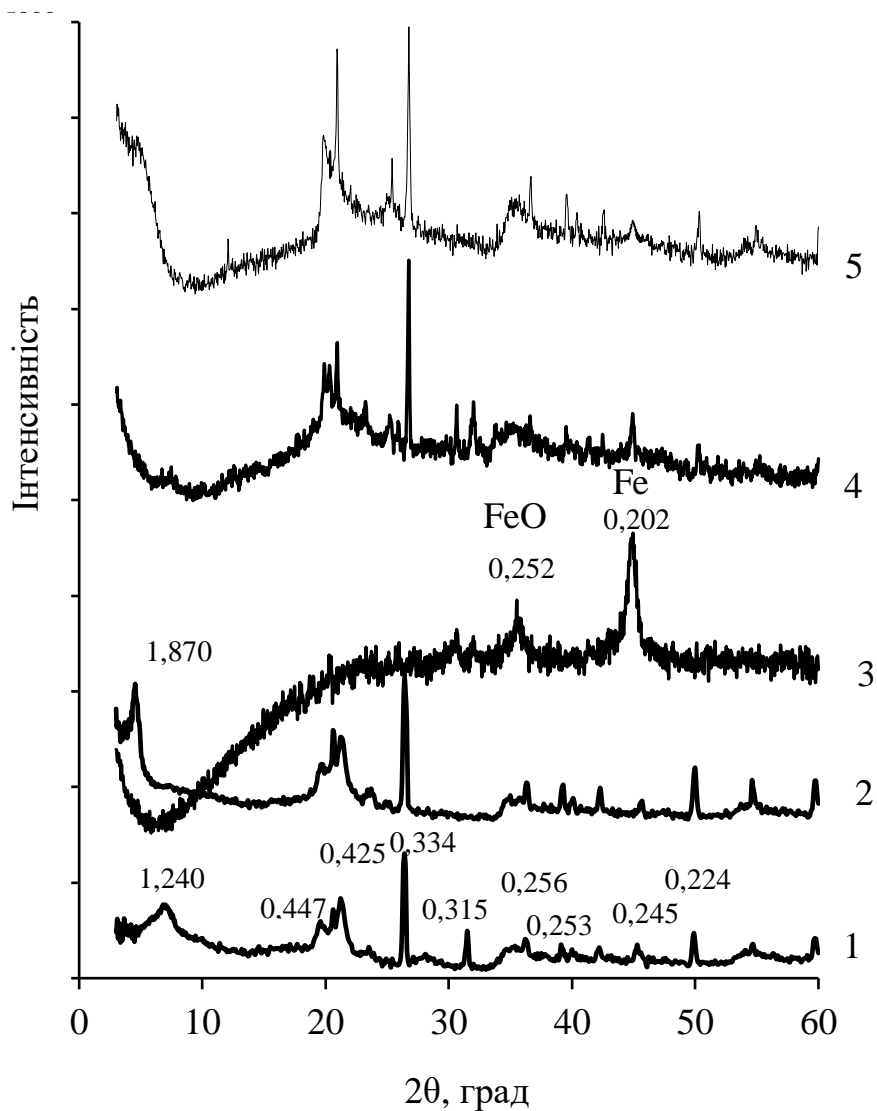
На рис. 3.1 представлені дифрактограми неорієнтованих зразків нанорозмірного заліза та композиційних сорбентів на основі монтморилоніту та органомонтморилоніту з нанесеним на їх поверхню шаром нанорозмірного нуль-валентного заліза Fe^0 . Для порівняння наведені дифрактограми вихідного монтморилоніту і його органомодифікованої форми.

На рентгенограмі, яка відповідає вихідному монтморилоніту (крива 1, рис. 3.1) спостерігається серія базальних рефлексів 1,240; 0,315; 0,253 нм та лінії двомірної дифракції – 0,447; 0,256; 0,224 нм. Наявність на порошкових рентгенограмах вказаних дифракційних відбитків є характерним для смектитів [235, 245], а вузькі та інтенсивні лінії з міжплощинною відстанню 0,425; 0,334; 0,245 нм відносяться до кварцу.

На дифрактограмі вихідного монтморилоніту (крива 1, рис. 3.1) спостерігається чіткий базальний рефлекс 1,24 нм з центром ваги піку $2\theta = 6,8^\circ$, що характерно для цього мінералу в повітряно-сухому стані. Після проведення модифікування поверхні монтморилоніту ГДТМА (крива 2, рис. 3.1) спостерігається зсув даного відбиття у бік малих кутів. На дифрактограмі ОММТ у зазначеному місці піку не спостерігається, він зсувається в область $2\theta = 4,55^\circ$, що відповідає міжплощинній відстані 1,87 нм. Розсування структурних пакетів мінералу відбулося в результаті заміщення обмінних катіонів в міжшаровому просторі монтморилоніту на великі за об'ємом молекули ГДТМА.

На дифрактограмі нанорозмірного заліза (крива 3, рис. 3.1) спостерігаємо чіткі рефлекси при $44,9^\circ$ і $35,8^\circ$ (0,202 та 0,252 нм відповідно), що належать кристалічним фазам нуль валентного заліза ($\alpha\text{-Fe}$) та оксиду заліза (FeO). На дифрактограмах зразків ММТ і ОММТ після нанесення на їх поверхню шару нанорозмірного заліза (криві 4 та 5, рис. 3.1) також фіксуються рефлекси при $44,9^\circ$ і $35,8^\circ$, що вказують на присутність у складі композиційних сорбентів

кристалічних фаз нульвалентного заліза, оксиду заліза, а також, при менших значеннях 2θ , гетиту (FeOOH) [235].



1 – MMT; 2 – OMMT; 3 – Fe^0 ,
4 – Fe^0 -MMT; 5 – Fe^0 -OMMT

Рисунок. 3.1 – Дифрактограми вихідного та органомодифікованого монтморилоніту, залізовмісних сорбентів на їх основі та нанорозмірного заліза

Частинки, які складаються з ядра (Fe^0) та захисної оксидної оболонки (FeO , Fe_2O_3 , FeOOH та ін.) проявляють схильність до агрегації у зв'язку з високою поверхневою енергією та реакційною здатністю, що приводить до

утворення флокул, які можуть досягати розмірів мікрметра. При цьому окремі Fe^0 - ядра розмежовані між собою внутрішньою тонкою (~ 1 нм) оксидною плівкою, яка покриває відразу кілька часточок [132, 186]. Поверхня цієї плівки містить гідроксильні групи, які виступають активними сорбційними центрами зв'язування іонів металів подібно адсорбції на (окси)гідроксидах.

Крім того, оксидний шар має властивості напівпровідника, тому процес переносу заряду до ядра частинки при певних умовах відбувається відносно легко. Це пов'язано з малою товщиною плівки та наявністю дефектів. Завдяки цьому нанорозмірне нуль-валентне залізо в залежності від рН водного середовища може поводити себе за певних умов або як оксид, і утворювати складні комплексні сполуки із забруднювачами різної хімічної природи, або як метал, тобто проявляти відновлювальні властивості [192].

3.1.2 Результати скануючої електронної мікроскопії

Проведено електронномікроскопічні дослідження (SEM) монтморилоніту та його органомодифікованої форми. Електронні знімки поверхні ММТ представлені на рис. 3.2. На даних зображеннях спостерігаємо агломерати частинок монтморилоніту, які мають форму масивних та вигнутих пластин. Проте, глина оброблена катіонною ПАР має меншу ступінь агрегації та більш впорядковану структуру (рис. 3.3).

Для зразків Fe^0 , Fe^0 -ММТ та Fe^0 -ОММТ також були проведені дослідження (SEM). Для зразка Fe^0 характерне утворення гілкоподібних структур (рис. 3.4). Частилки заліза утворюють наносфери, які з'єднуються одна з одною у ланцюги. Ця лінійна орієнтація пов'язана з магнітними властивостями заліза.

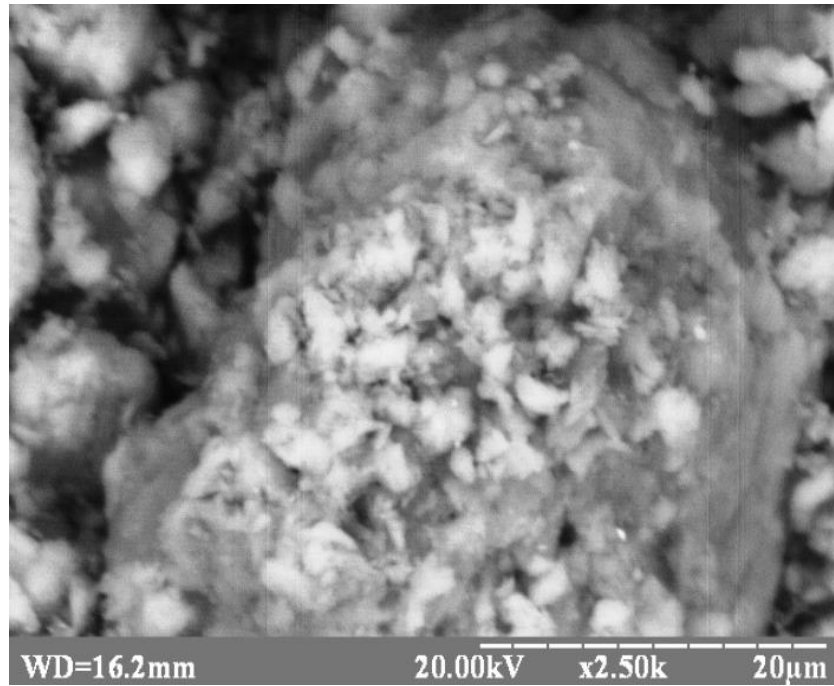


Рисунок 3.2 – СЕМ-зображення поверхні зразка ММТ

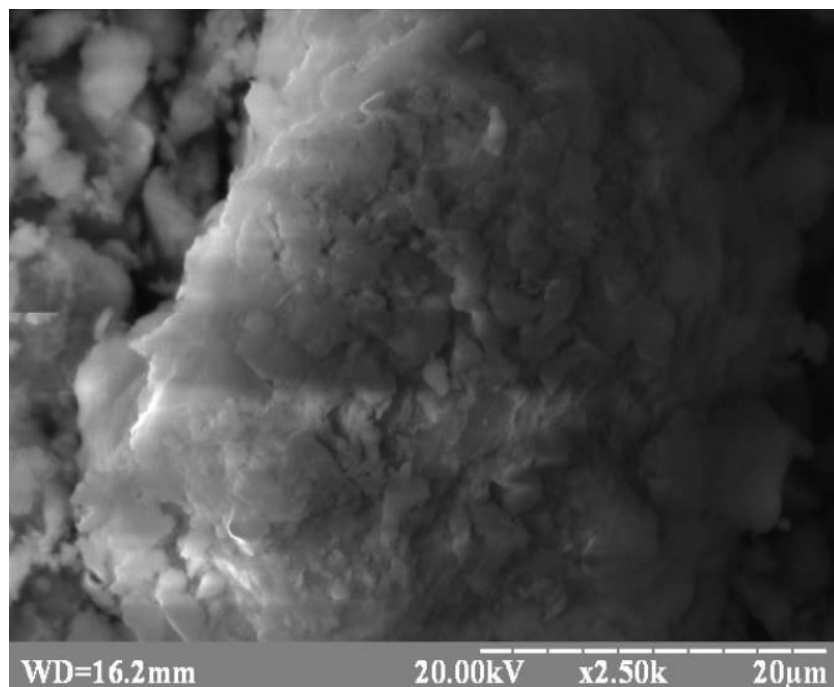


Рисунок 3.3 – СЕМ-зображення поверхні зразка ОММТ

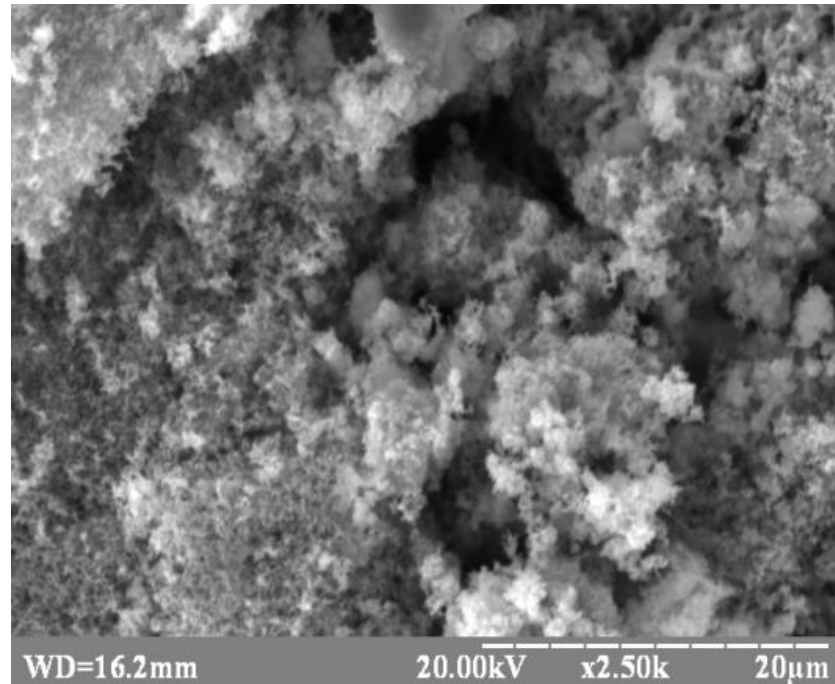


Рисунок 3.4 – СЕМ-зображення поверхні зразка Fe⁰

Для зразка Fe⁰-ММТ (рис. 3.5) спостерігаємо морфологію схожу із зразком ММТ. Часточки Fe⁰ рівномірно розподілені по поверхні монтморилоніту у вигляді окремих агрегатів.

СЕМ зображення зразка Fe⁰-ОММТ представлено на рис. 3.6. Для даного зразка спостерігається рівномірне розміщення часточок Fe⁰ по поверхні мінералів, а також характерне розміщення нанорозмірного заліза як окремими агрегатами, так і ланцюговими кластерами.

Для зразка Fe⁰-ОММТ, на відміну від зразка Fe⁰-ММТ, характерний більш рівномірний розподіл частинок Fe⁰ по поверхні модифікованого мінералу та утворення більш дисперсних часточок заліза, що можна пояснити наявністю в системі катіонної ПАР.

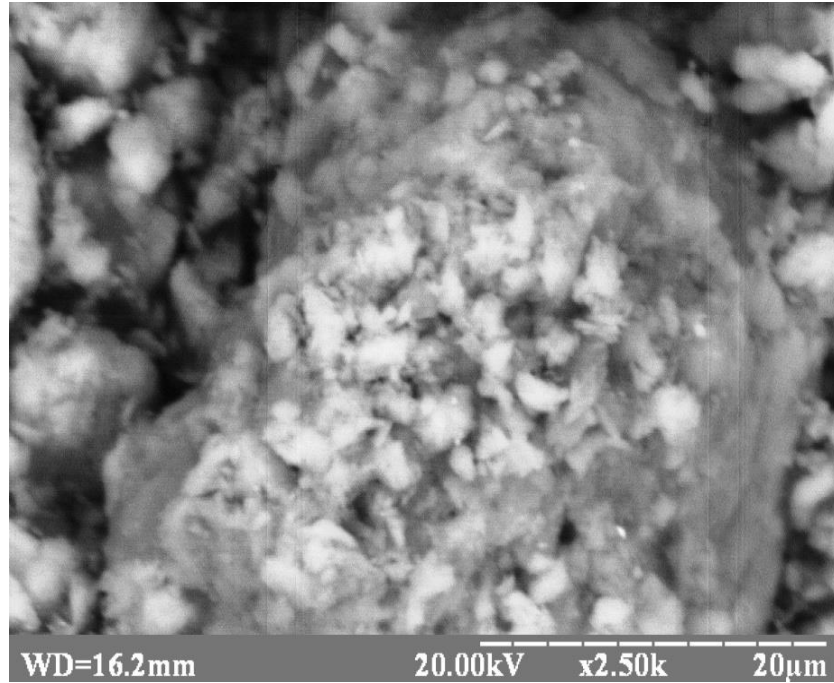


Рисунок 3.5 – СЕМ-зображення поверхні зразка Fe⁰-ММТ

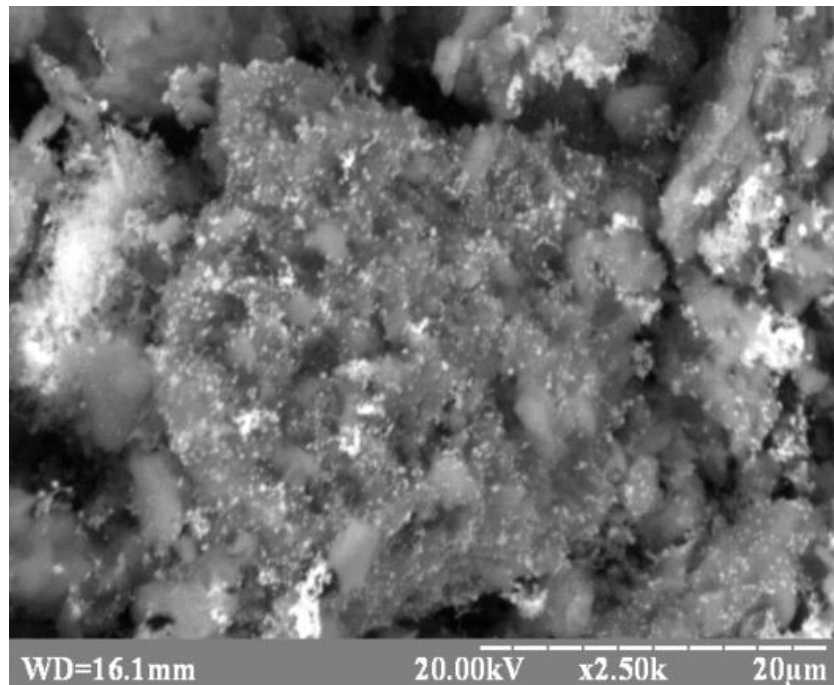


Рисунок 3.6 – СЕМ-зображення поверхні зразка Fe⁰-ОММТ

3.1.3 Результати трансмісійної електронної мікроскопії залізовмісних зразків

Порівняння результатів досліджень TEM досліджень синтезованого нанорозмірного Fe^0 та залізовмісних композитів (Fe^0 -ММТ, Fe^0 -ОММТ) свідчать про суттєву відмінність в дисперсній структурі. Розмір частинок заліза, що одержані з розчинів солі FeSO_4 знаходиться в діапазоні від десятків до декілька сотень нанометрів, які поєднані в безперервну просторову сітку (рис. 3.7).

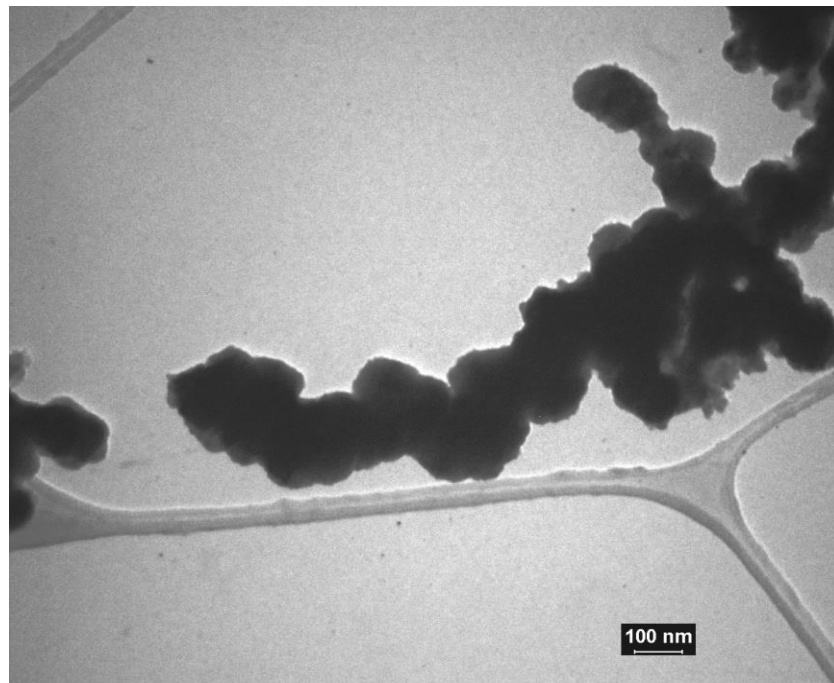


Рисунок 3.7 – TEM-зображення зразка Fe^0

Дослідження (TEM) зразків Fe^0 -ММТ (рис. 3.8) та Fe^0 -ОММТ (рис. 3.9) підтверджують, що нанодисперсне залізо осаджене в дисперсіях ММТ та ОММТ має розміри 20-80 нм, що значно менше ніж при осадженні заліза з розчину FeSO_4 . Для зразка Fe^0 -ММТ спостерігається утворення агрегатів Fe^0 -ММТ, що рівномірно розміщені по поверхні монтморилоніту.

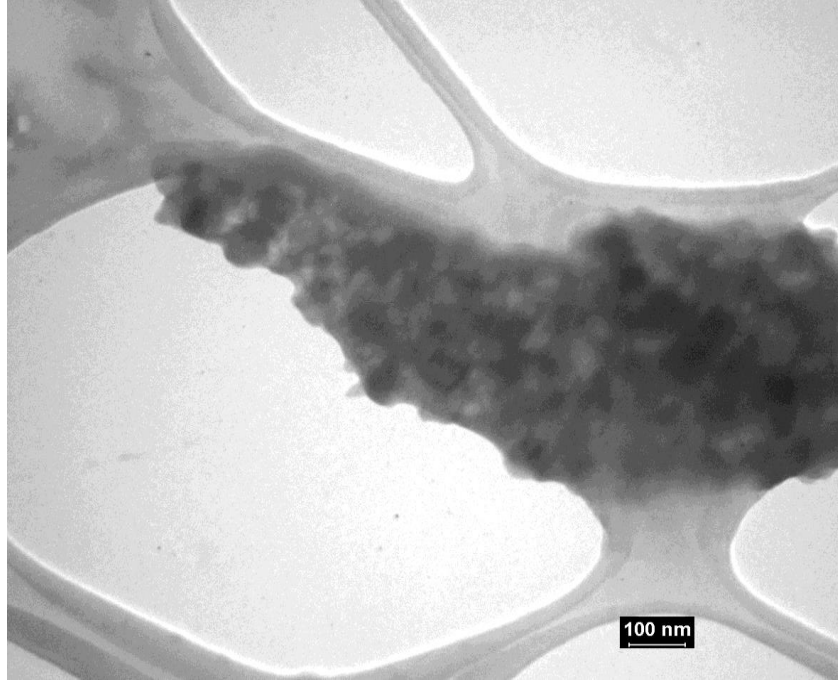


Рисунок 3.8 – TEM-зображення зразка Fe⁰-ММТ

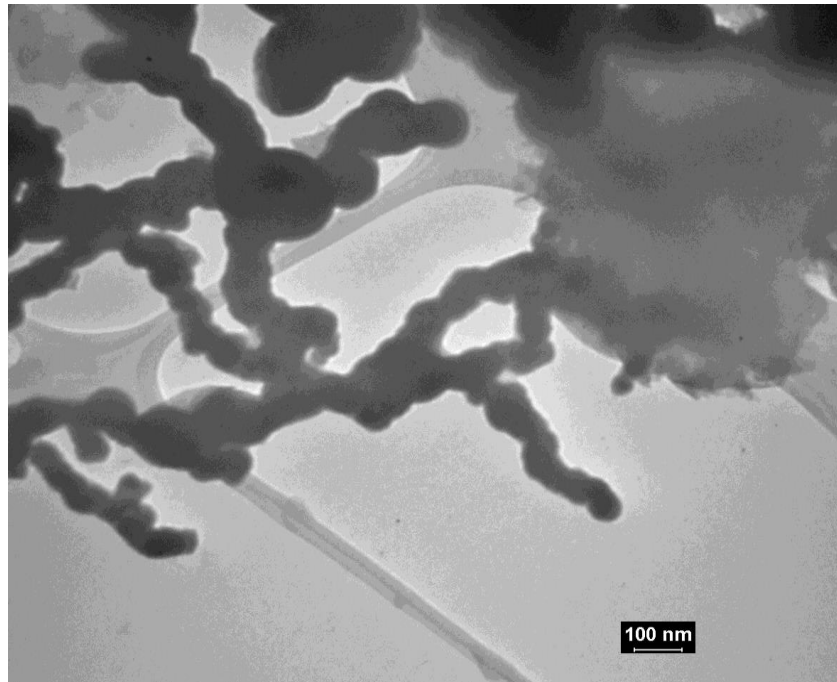
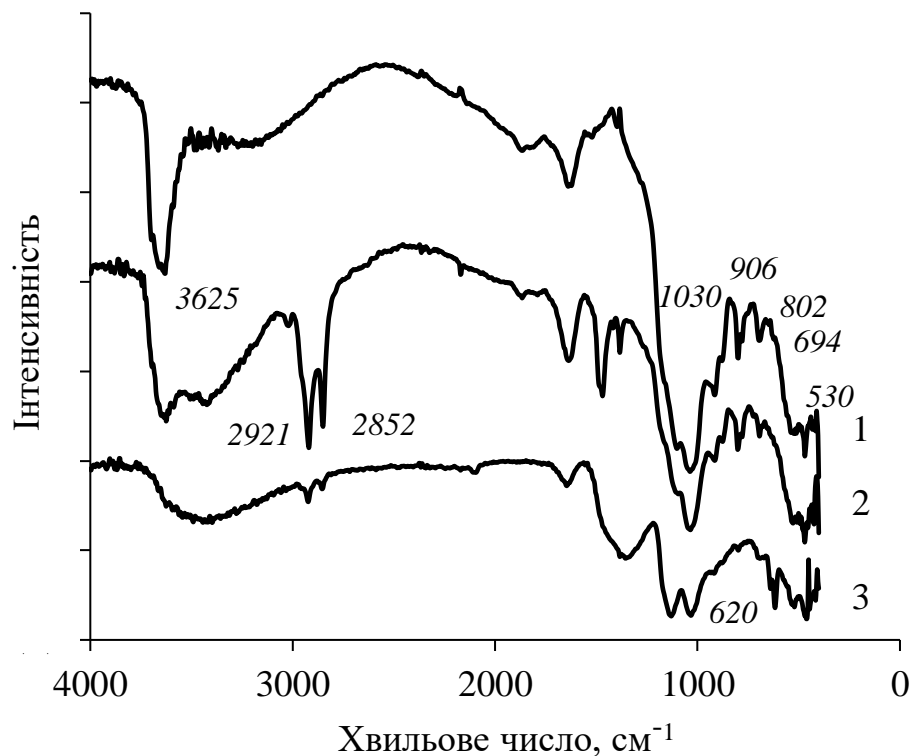


Рисунок 3.9 – TEM-зображення зразка Fe⁰-ОММТ

Аналіз TEM дослідження зразка Fe^0 -ОММТ показує, що частинки Fe^0 утворюють просторову сітку із ланцюжків зв'язаною з поверхнею мінералів. А також, значна частина заліза фіксується на поверхні глинистих частинок у вигляді окремих агрегатів меншого розміру, ніж для зразка Fe^0 -ММТ.

3.1.4. Результати ІЧ спектроскопії

Результати ІЧ досліджень монтморилоніту, його органомодифікованої форми та залізовмісного композиту на його основі представлені на рис. 3.9.



1 – ММТ; 2 – ОММТ; 3– Fe^0 -ОММТ

Рисунок 3.10 – ІЧ спектри сорбентів на основі монтморилоніту

ІЧ-спектри вихідного монтморилоніту (крива 1, рис. 3.10.) мають типовий для цього мінералу вигляд зі смугами поглинання при 694, 802 та 1030 cm^{-1} , що

обумовлені коливаннями зв'язків Si – O, а полоси при 530 та 906 cm^{-1} – коливанням Si – O – Al зв'язку.

Дуже інтенсивна полоса при 3625 cm^{-1} відноситься до валентних коливань груп O – H. В ІЧ-спектрах органофілізованого монтморилоніту (крива 2, рис. 3.10), окрім основних характеристичних смуг монтморилоніту, з'являються нові смуги при 2921 cm^{-1} і 2852 cm^{-1} , які відповідають групам (-CH₂-) алкільних ланцюгів молекул ГМДМА, що сорбуються на поверхні частинок.

Після нанесення на поверхню органоментморилоніту нарозмірного Fe⁰ (крива 3, рис. 3.10) з'являється смуга при 620 cm^{-1} що характерно для зв'язку, що відповідає коливанню Fe – O.

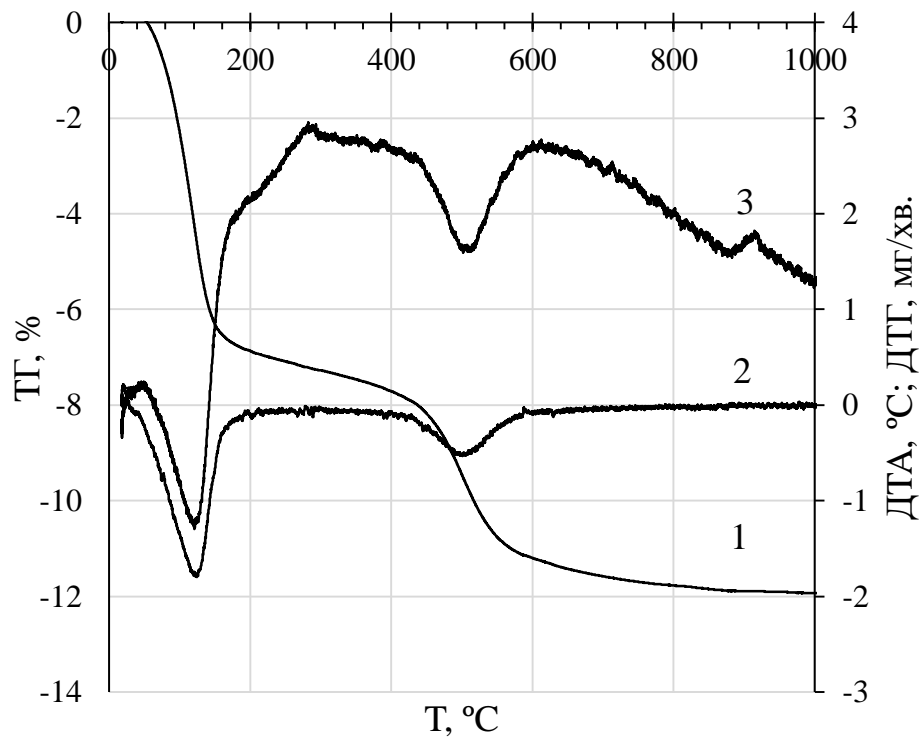
3.1.5 Результати термічного аналізу вихідних та синтезованих сорбентів

Для визначення характеру взаємодії нанесеного модифікатора з поверхнею глинистого мінералу як додатковий метод, що допоможе конкретизувати результати РФА вибрано термічний аналіз.

Згідно з даними диференційного термічного аналізу (ДТА) зразка ММТ (рис. 3.11) на кривій присутні три ендотермічні ефекти (крива 3, рис. 3.10), перший інтенсивний, низькотемпературний ефект відповідає за виділення адсорбційної та міжпакетної води, а два наступних – виділенню конституційної гідроксильної води. [246, 247].

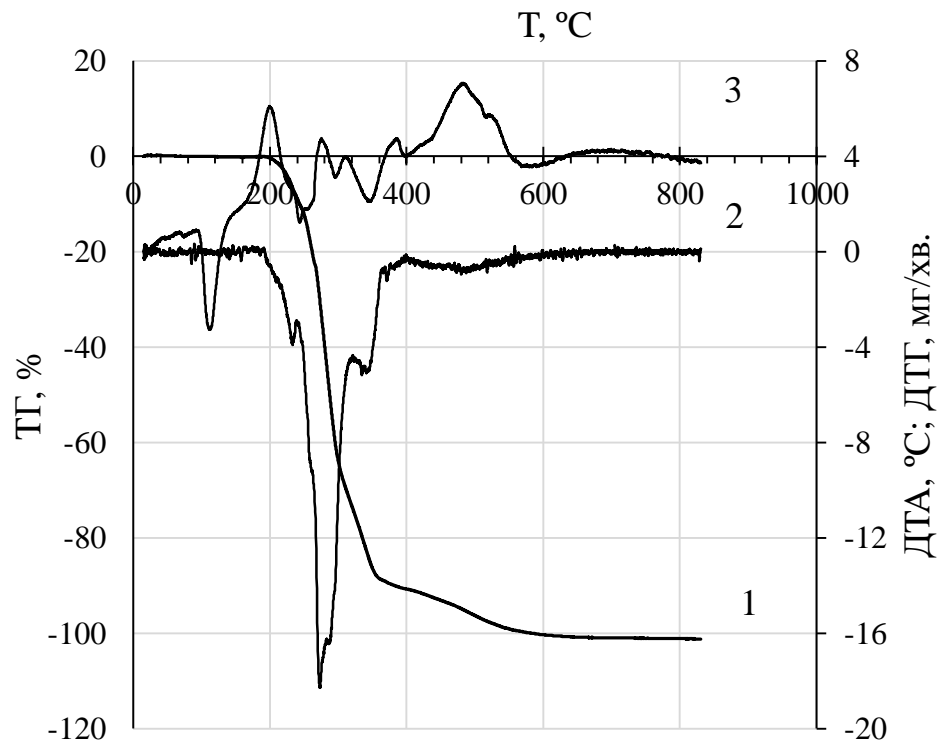
Для порівняння результатів досліджень проведено термічний аналіз ГДТМА (рис. 3.12). Для даного зразка в інтервалі температур 93,9–112,5°C спостерігається ендоефект без зміни маси зразка.

На даному етапі відбувається часткове руйнування структури ГДТМА. При температурі 240-255 °C спостерігаємо ендоефект, що відповідає температурі плавлення ГДТМА. З підвищенням температури спостерігаємо присутність ендо і екзоєфектів.



1 – крива ТГ; 2 – крива ДТГ, 3 – крива ДТА

Рисунок 3.11 – Результати термічного аналізу зразка ММТ



1 – крива ТГ; 2 – крива ДТГ; 3 – крива ДТА

Рисунок 3.12 – Результати термічного аналізу зразка ГДТМА

Криву ДТА (крива 3, рис. 3.12) в даному вигляді проаналізувати неможливо так як одночасно проходять два протилежних процеси: плавлення, для якого характерно суттєве поглинання тепла (ендоефект) та горіння, що супроводжується великим виділенням тепла (екзоефект). Обидва процеси супроводжуються втратою маси. У інтервалі температур 250 – 360 °С спостерігається різка втрата маси, що пов'язано з вигоранням ПАР у зразку.

На кривій термогравіметричного аналізу (ТГ) (крива 1, рис. 3.12) кожна зміна налізу (швидкості розкладання) відповідає зміні хімічного складу речовини, що підтверджується кривою диференційного гравіметричного аналізу (ДТГ) (крива 2, рис. 3.12). Можна стверджувати, що в області даних температур присутні продукти хімічного перетворення при нагріванні. При температурі 595,0 °С речовина повністю вигорає.

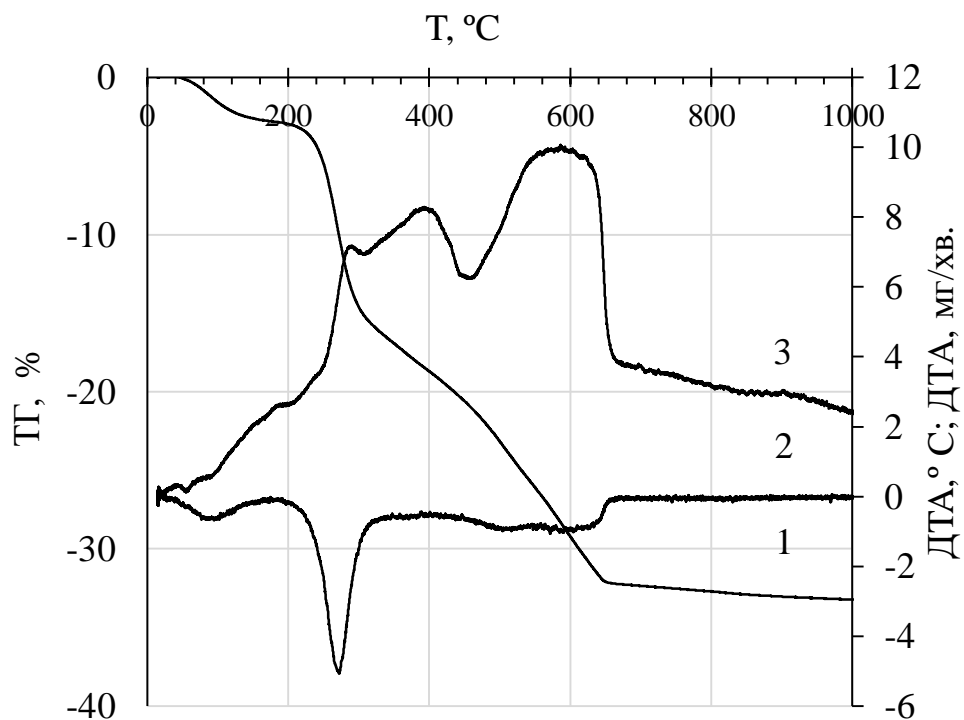
Для зразка ОММТ згідно з даними ДТА (рис. 3.13), в області температур 240–640 °С спостерігаємо незначний ендоефект (240-270 °С), що відповідає плавленню органічної складової. В інтервалі температур 270 – 620 °С відбувається займання частини органічної складової композиту. Цей процес супроводжується появою ряду екзотермічних ефектів на кривій ДТА. Таку термічну поведінку зразків можна пояснити процесом піролізу ГДТМА, який адсорбований на мінералі. На кривих ДТА спостерігаємо широкі піки, як наслідок присутності різних форм введеної ПАР: мономери, міцели, які утворилися в наслідок термічного розкладання ГДТМА. В даному інтервалі температур також спостерігаємо накладення ендоефекту з максимумом при 452 °С. що відповідає виділенню конституційної води. Процес вигорання органічної речовини закінчується при 620 °С.

Також проведено термічний аналіз зразка органомонтморионіту з вдвічі вищим вмістом ГДТМА, у порівнянні з ОММТ (зразок ОММТ-2) (рис. 3.14). Порівняння результатів ДТА та ТГ органомонтморионітів з різним ступенем модифікації поверхні ММТ катіонною ПАР, дозволяє стверджувати, що молекули ПАР міцно зв'язані з поверхнею мінералу та вигорають поступово

при вищій температурі ніж температура плавлення та вигорання самого ГДТМА, яка дорівнює 250 °С.

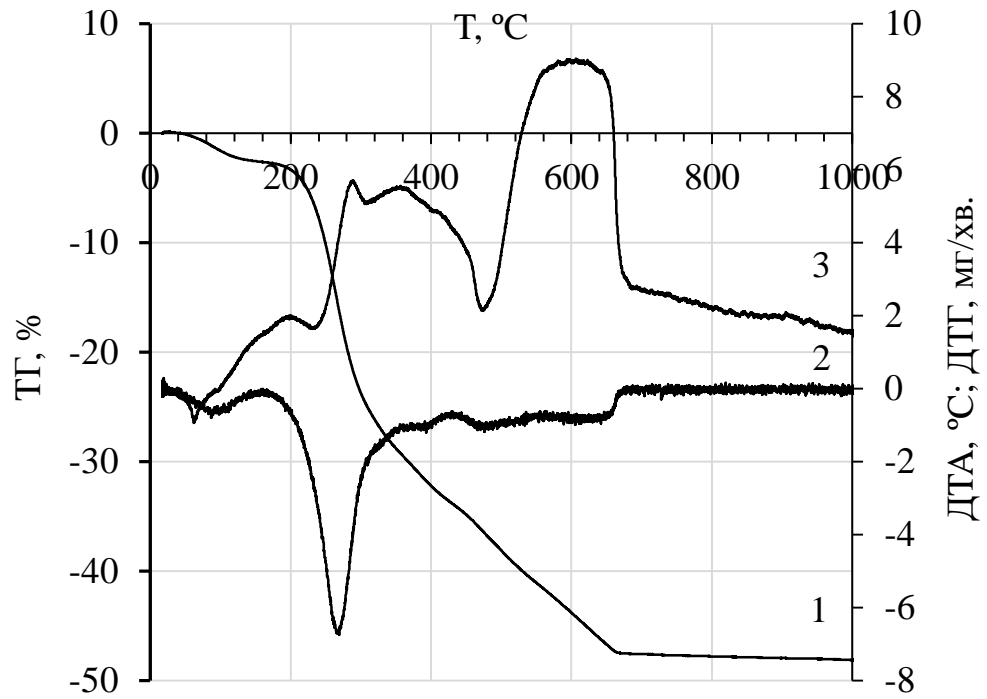
Результати термогравіметричного дослідження зразка Fe^0 представлені на рис. 3.15. Основною кристалічною фазою нанорозмірного заліза є $\alpha - Fe^0$. Його поверхня вкрита оксидами та гідроксидами феруму. Цей шар є рентгеноаморфним, його товщина складає 3÷5 нм. Відповідно до результатів РФА в оксидному шарі Fe^0 спостерігається $\alpha - Fe_2O_3$ – гематит [248].

У температурному інтервалі 80-120 °С спостерігаються два низькотемпературних ендоефекти з втратою маси, що можна пов'язати з видаленням адсорбційної води. Незначний екзоэффект при температурі ~300 °С пояснюється початком окиснення матеріалу та досягнення температури саморозігріву (320 °С) вище якої відбувається самозаймання (тління) порошку.



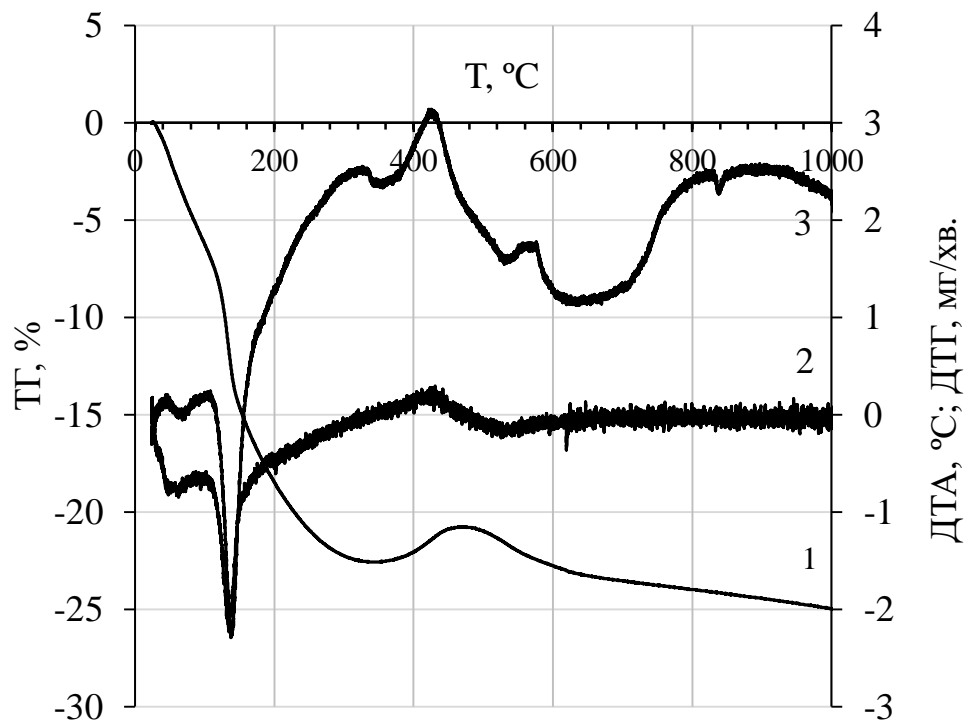
1 – крива ТГ; 2 – крива ДТГ, 3 – крива ДТА

Рисунок 3.13 – Результати термічного аналізу зразка ОММТ



1 – крива ТГ; 2 – крива ДТГ, 3 – крива ДТА

Рисунок 3.14 – Результати термічного аналізу зразка ОММТ-2

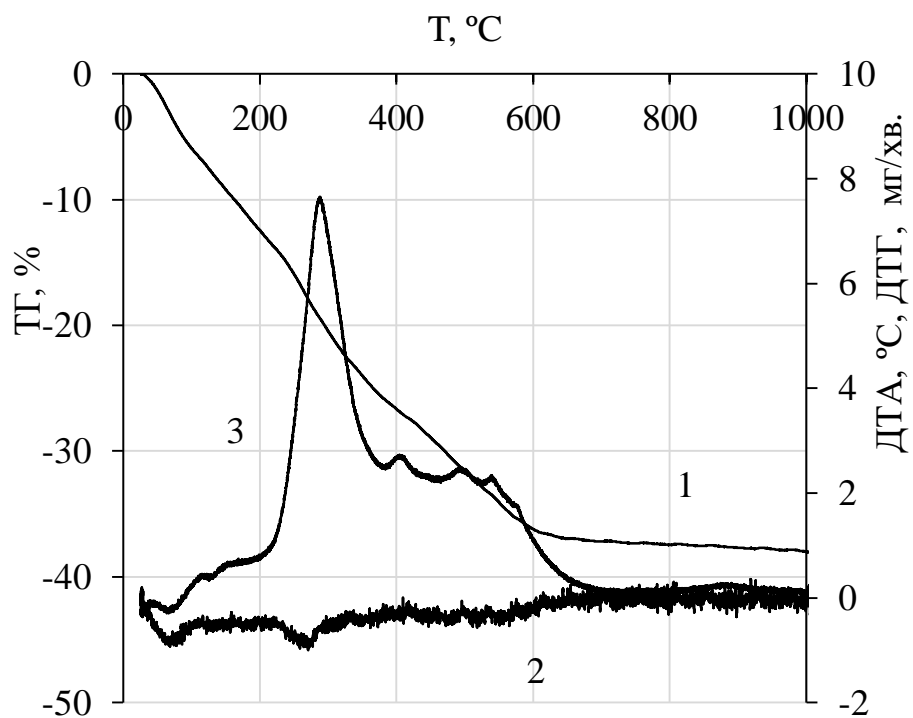


1 – крива ТГ; 2 – крива ДТГ, 3 – крива ДТА

Рисунок 3.15 – Результати термічного аналізу зразка Fe⁰

Екзоефекти в температурних інтервалах 350-520 °С та 520-600 °С відповідають процесам окиснення заліза. На першій стадії відбувається окиснення частинки найменших розмірів з утворенням Fe_2O_3 . Наступне окиснення заліза супроводжуються формуванням на його поверхні багат шарової окалини, яка складається з декількох оксидів феруму: Fe_xO (вюстит, $x=0,836\dots0,954$), Fe_3O_4 (магнетит), Fe_2O_3 (гематит, маггеміт) [249]. Відповідність шарів, що формуються в атмосфері повітря у середньому складає $\text{FeO}:\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Fe}_2\text{O}_3=100:10:1$ [248, 249]. В температурному інтервалі 350 - 600 °С спостерігається збільшення маси зразка. Даний характер впливу маси наважки на температурний режим процесу окиснення може свідчити про значний вклад зовнішньої дифузії в макрокінетику реакції [250, 251].

На рис. 3.16 приведено результати термічного аналізу зразка Fe^0 -ОММТ.



1 – крива ТГ; 2 – крива ДТГ, 3 – крива ДТА

Рисунок 3.16 – Результати термічного аналізу зразка Fe^0 -ОММТ

Для даного зразка в інтервалі температур 70-120 °С спостерігається незначний ендоефект, що відповідає втраті адсорбційної води. В області

температур 235 - 370 °С спостерігається чіткий екзофekt, що відповідає горінню ПАР, який відбувається з втратою маси зразка. У температурному інтервалі 370 - 550 °С спостерігаються ряд екзофektів, що відповідають процесам окиснення заліза та горіння органічної речовини. При температурі вище 600 °С втрати маси практично не відбувається. Дані результати підтверджують, що у зразку Fe⁰-ОММТ ПАР міцно зв'язана з поверхнею мінералу, а початок окиснення Fe⁰ при температурі 300 °С підтверджує, що його розміри мають порядок наночастинок.

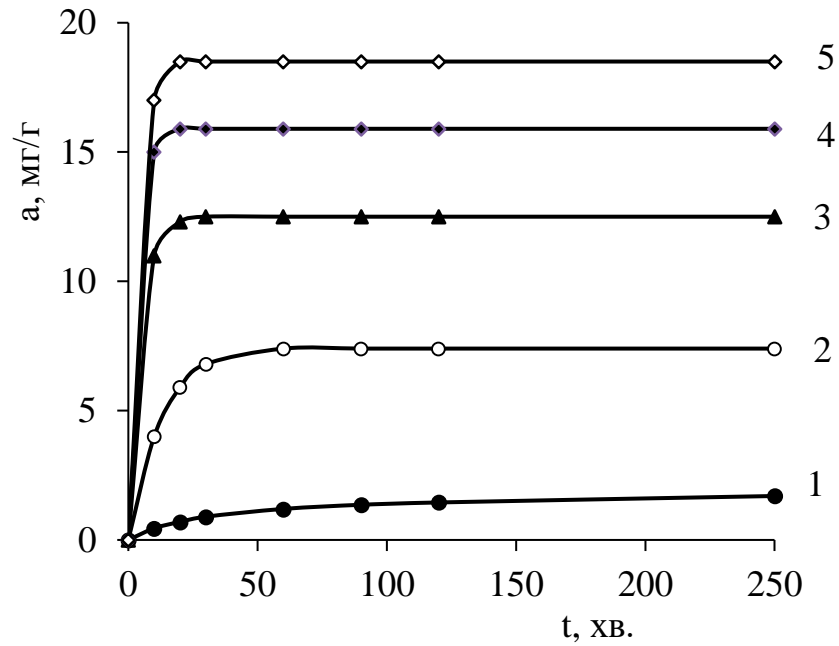
Результати термічних досліджень підтверджують, що до температури 200 °С у зразку не відбувається ніяких фазових змін, що може бути використано для розробки режимів сушіння матеріалу.

3.2. Дослідження сорбційного видалення іонів Cr(VI) модифікованими глинами на основі монтморилоніту

Ефективність вилучення іонів хрому (VI) залізовмісних композитом на основі органоментморилоніту (Fe⁰-ОММТ) порівнювали з сорбційною здатністю ММТ, ОММТ, синтезованого нанорозмірного Fe⁰, а також Fe⁰-ММТ.

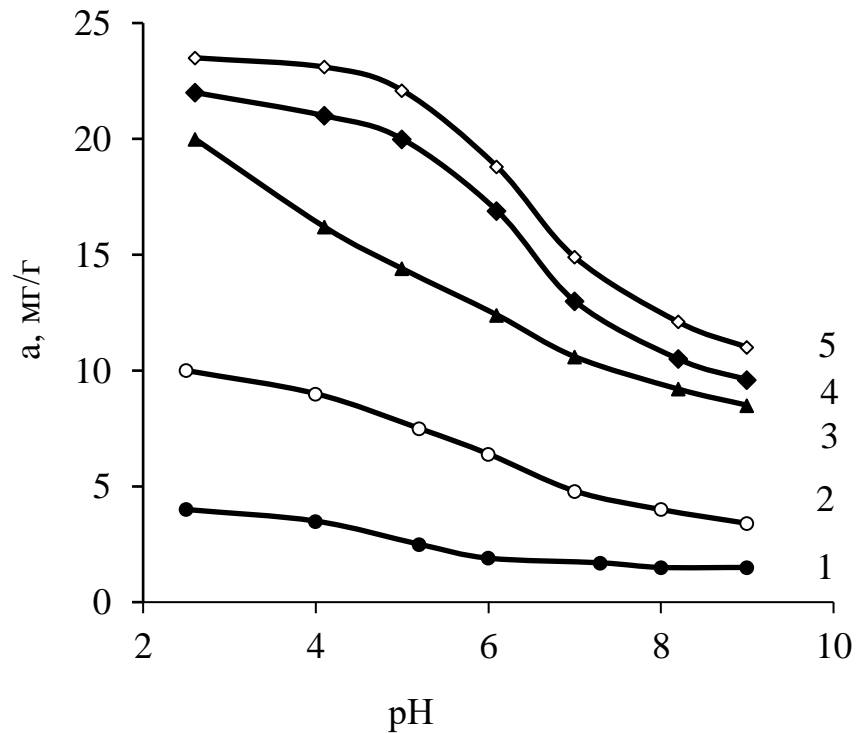
Оптимальні умови проведення відповідних експериментів визначали при вивченні кінетики процесів видалення Cr(VI) за допомогою ОММТ та Fe⁰-ОММТ ($I_{\text{NaCl}} = 0,01$, $C_0 = 50$ мг/дм³, рН=6). Як видно з рис. 3.17, основна кількість іонів хрому (VI) видаляється протягом 15-20 хвилин, а після 1 год контакту величина адсорбції практично не змінилася. Тому в подальшому була обрана саме ця тривалість експериментів.

Дослідження впливу кислотності середовища на вилучення хрому ($C_0 = 50$ мг/дм³) залізовмісними матеріалами в інтервалі рН 2÷9 (рис. 3.18).



1 – ММТ, 2 – ОММТ, 3 – Fe⁰; 4 – Fe⁰-ММТ; 5– Fe⁰-ОММТ

Рисунок 3.17 – Кінетика видалення Cr(VI) вихідним монтморилонітом, синтезованими сорбентами та нанорозмірним нуль-валентним залізом



1 – ММТ, 2 – ОММТ, 3 – Fe⁰, 4 – Fe⁰-ММТ, 5 – Fe⁰-ОММТ

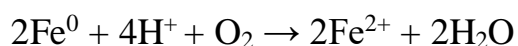
Рисунок. 3.18 – Вплив рН на вилучення хрому (VI) вихідним монтморилонітом, синтезованими сорбентами та нанорозмірним нуль-валентним залізом

Результати досліджень підтверджують, що вилучення хрому (VI) із водних середовищ залізовмісними композитами на основі ОММТ та ММТ, а також нанорозмірного Fe^0 , суттєво залежать від величини рН водного середовища. Так, величина максимальної адсорбції хрому залізовмісного сорбенту на основі органомонтморилоніту при рН 3,0 суттєво більша, ніж при рН 6,0 і складає 18,8 мг/г.

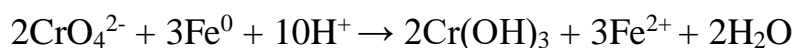
В водних розчинах іони Cr(VI) , в залежності від рН і концентрації, можуть існувати в наступних формах: HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Відповідно, HCrO_4^- є домінуючою формою гексавалентного хрому в кислому середовищі, а CrO_4^{2-} і $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ превалюють при підвищенні рН [252].

Видалення всіх форм гексавалентного хрому з водних розчинів може відбуватися за двома паралельними механізмами: сорбційним та відновлювальним. За першим, аніонні форми хрому сорбуються активними центрами гідроксидної плівки, що утворюється на поверхні Fe^0 внаслідок їх часткового окиснення (так звана «core-shell» структура). За другим, гексавалентний хром відновлюється нанодисперсним нуль-валентним залізом до тривалентного стану [253].

Коли синтез проводять у водному розчині, основними компонентами, доступними для окиснення Fe^0 , є розчинений кисень та вода [207]:



Відновлення Cr(VI) в кислих умовах відбувається відповідно до реакції:



З рівнянь видно, що окиснення заліза і відновлення хрому (VI) відбувається переважно при низьких значеннях рН. Крім того, вплив рН на відновлення може бути обумовлений не тільки приєднанням H^+ в сумарній

реакції, але і відносно низькою розчинність оксидів Cr (III) і суміші оксидів хром (III) / залізо (III) [189, 194, 207].

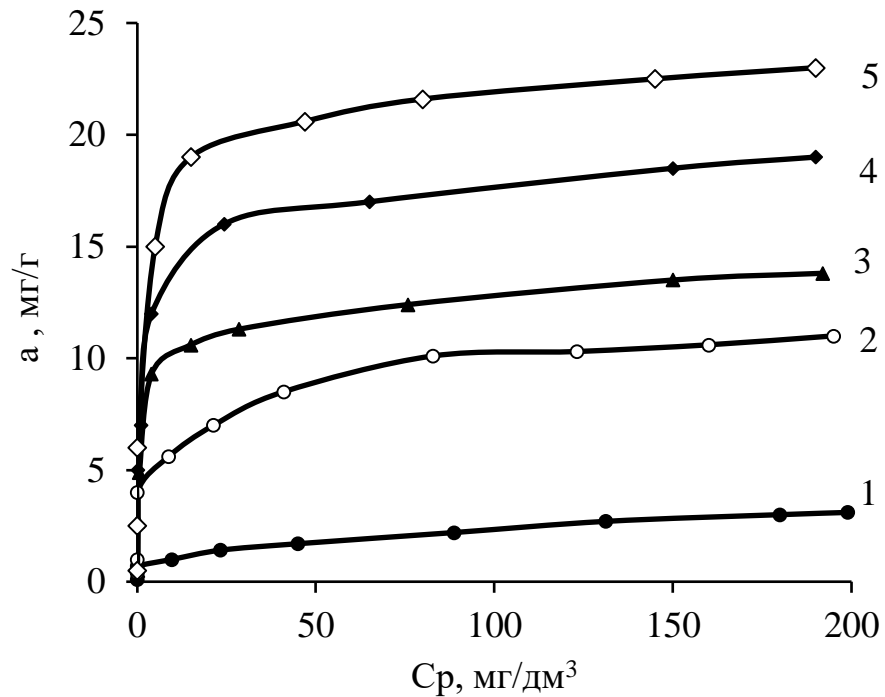
При цьому, іони тривалентного хрому можуть також сорбуватися на поверхні наночастинок заліза з утворенням складних гідроксокомплексів або знаходитися в розчині у вигляді нетоксичних для людини катіонів Cr^{3+} .

Сорбційні експерименти проводилися на п'яти зразках при значеннях $\text{pH} = 6$. Отримані ізотерми наведені на рис. 3.18. Максимальне значення сорбції Cr(VI) одержано для композиту $\text{Fe}^0\text{-OMMT}$ (23 мг/г), що значно вище, ніж для $\text{Fe}^0\text{-MMT}$ (19 мг/г) та нанорозмірного заліза Fe^0 (14 мг/г). Сорбція на вихідному монтморилоніті аніонних форм Cr(VI) складає 2 мг/г, а на його органомодифікованій формі – 11 мг/г.

Підвищення активності композиційних зразка $\text{Fe}^0\text{-OMMT}$ порівняно з іншими залізовмісними зразками пояснюється більшою дисперсністю частинок нанозаліза, що формуються на гідрофобній поверхні органомонтморилоніту, порівняно з такими на гідрофільній поверхні частинок вихідного монтморилоніту або ж просто в розчині [217].

Нанодисперсний стан речовини в іммобілізованому на поверхні композитів в нуль-валентному залізі обумовлює в них підвищений відсоток найбільш активних поверхневих атомів, що і призводить до інтенсифікації всіх сорбційно-відновлювальних реакцій.

Слід підкреслити, що застосований в роботі метод визначення хрому в розчині з використанням реагенту дифенілкарбазиду фіксує тільки шестивалентний хром і є нечутливим до хрому в тривалентному стані. Тому наведені на рис. 3.19 результати показують інтегральне вилучення з розчинів токсичного мутагенного гексавалентного хрому внаслідок як його сорбції у вигляді складних поверхневих комплексів, так і відновлення до нетоксичного тривалентного хрому.



1 – ММТ, 2 – ОММТ, 3 – Fe⁰, 4 – Fe⁰-ММТ, 5 – Fe⁰-ОММТ

Рисунок 3.19 – Ізотерми сорбції Cr(VI) вихідним монтморилонітом, синтезованими сорбентами та нанорозмірним нуль-валентним залізом при рН=6

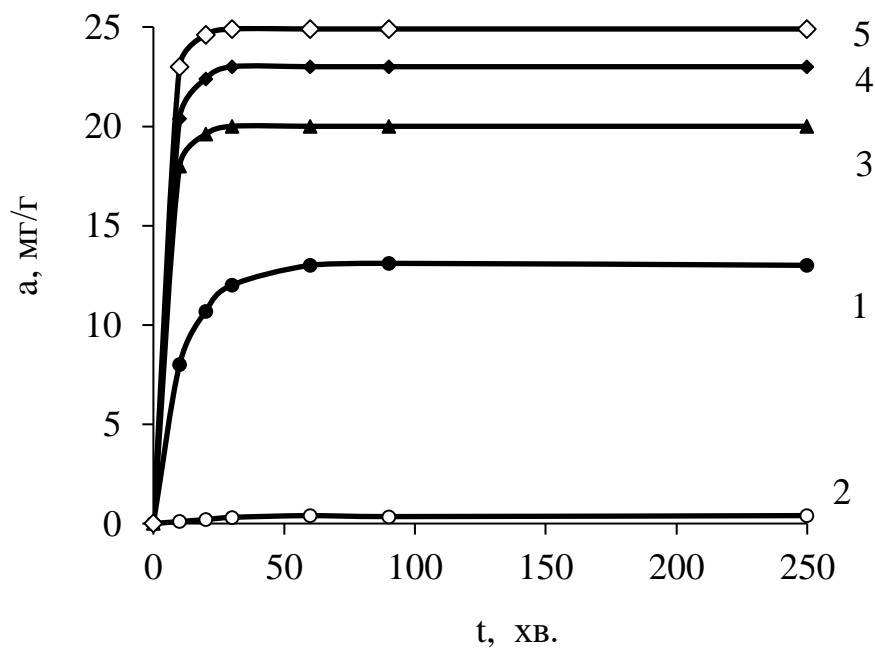
Таким чином, підтверджено, що органомонтморилоніт, модифікований нанорозмірним залізом ефективно видаляє хром(VI) із водного середовища при рН близьких до природних вод, що вказує на можливість його застосування при їх очищенні від аніонів важких металів та радіонуклідів.

3.3 Дослідження сорбційного видалення іонів Со(II) модифікованими глинами на основі монтморилоніту

Ефективність очищення вод за допомогою залізовмісних композитів від забруднення катіонами важких металів була вивчена на прикладі Со²⁺. Для порівняння результатів сорбції також використали монтморилоніт

модифікований нанорозмірним нуль-валентним залізом, нанорозмірне нуль-валентне залізо, органомонтморилоніт та монтморилоніт.

Вивчення оптимальних умов проведення адсорбційних експериментів включав тривалість встановлення сорбційної рівноваги. Кінетика процесів сорбції Co(II) вихідним монтморилонітом, органомонтморилонітом, нанорозмірним Fe^0 , Fe^0 -ММТ та Fe^0 -ОММТ ($\text{NaCl} = 0,01$, $C_0 = 50 \text{ мг/дм}^3$). На рис. 3.20 представлені кінетичні залежності.



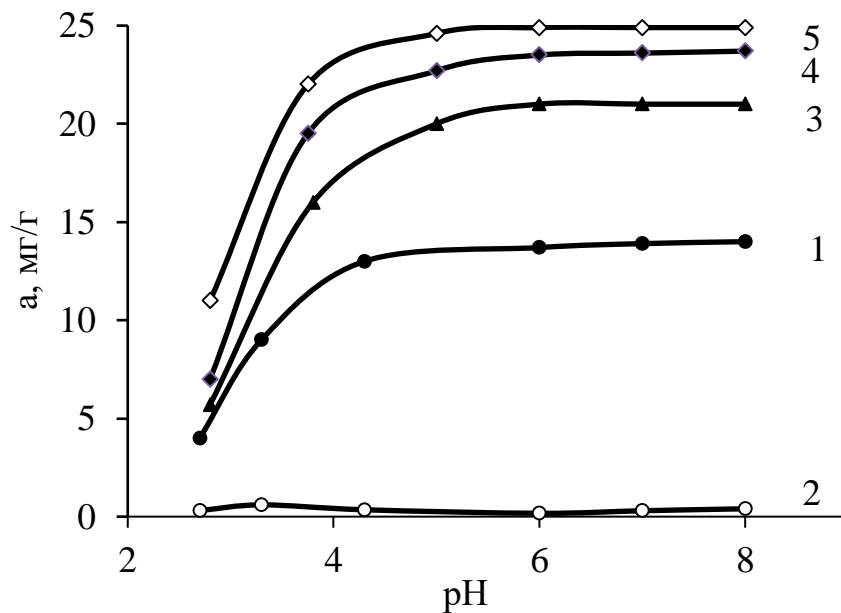
1 – ММТ, 2 – ОММТ, 3 – Fe^0 , 4 – Fe^0 -ММТ, 5 – Fe^0 -ОММТ

Рисунок 3.20 – Кінетика сорбції іонів Co(II) вихідним монтморилонітом, синтезованими сорбентами та нанорозмірним нуль-валентним залізом при $\text{pH} = 6,0$

Наведені на рис. 3.20 результати вказують на високу швидкість вилучення Co^{2+} для всіх матеріалів. Всі залізовмісні матеріали за 10 – 15 хвилин здатні вилучити більше 90 % іонів Co^{2+} з розчину, а 1 години цілком достатньо для досягнення сорбційної рівноваги.

Дослідження впливу pH на процеси сорбції іонів Co^{2+} композиційними сорбентами, як і вихідним монтморилонітом, показує, що величина сорбції

катіонів зростає при підвищенні рН до 4,0 та практично не змінюється в нейтральному і слабколужному середовищі (рис. 3.21). З однієї сторони це обумовлено дисоціацією функціональних груп на поверхні сорбентів, яка є незначною у кислому середовищі та досягає свого максимуму в нейтральному діапазоні рН. З іншої сторони, іони Co^{2+} схильні до утворення гідроксидних форм при збільшенні рН, які мають підвищенні сорбційні характеристики [220].



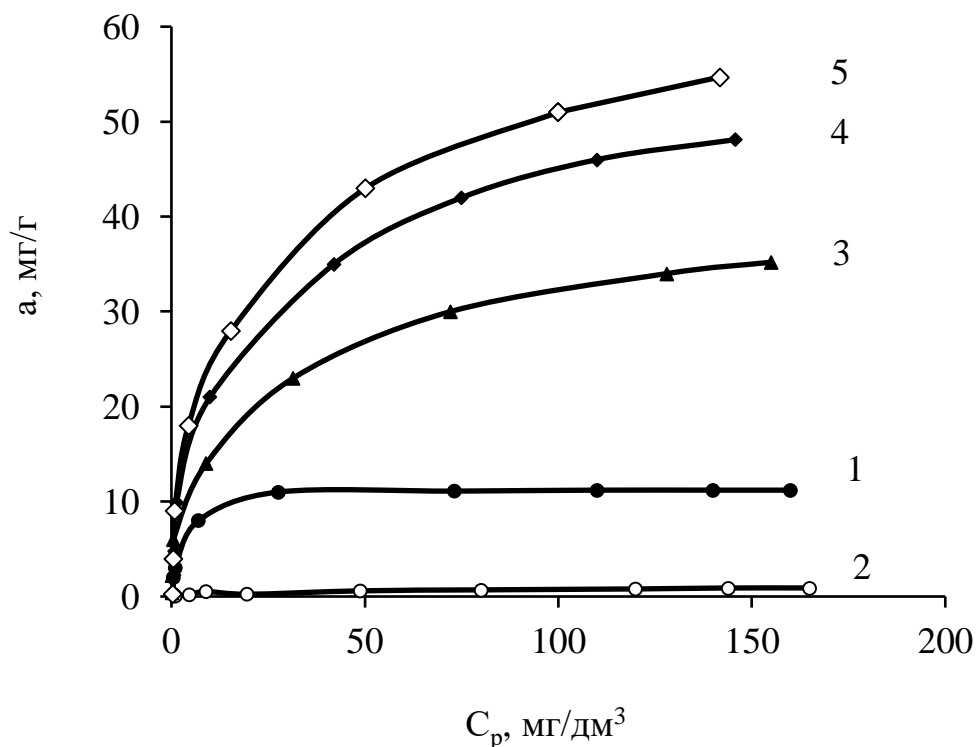
1 – ММТ, 2 – ОММТ, 3 – Fe⁰, 4 – Fe⁰-ММТ, 5 - Fe⁰-ОММТ

Рисунок 3.21 – Вплив рН на сорбцію іонів Co(II) вихідним монтморилонітом, синтезованими сорбентами та нанорозмірним нуль-валентним залізом

Такий характер відповідних залежностей визначається природою функціональних груп на поверхні сорбентів, що обумовлюють сорбцію катіонів. Як відомо, іонообмінна ємність глинистих мінералів обумовлена активними центрами як на базальних поверхнях частинок (за рахунок нестехіометричних ізоморфних заміщень в структурних пакетах), так і на бічних гранях (внаслідок утворення Si – OH та Al – OH груп по розірваних хімічних зв'язках) [42, 254].

Природа зв'язування катіонів за різними типами активних центрів відрізняється: електростатична для іонів, що локалізуються на базальних поверхнях, і іонно-ковалентна – для таких біля бічних граней. Останнє обумовлюють характер залежності величин сорбції від рН: дисоціація поверхневих функціональних груп на поверхні сорбентів, головним чином, ОН – груп є незначною у кислому середовищі та досягає свого максимуму в нейтральному діапазоні рН.

На рис. 3.22 представлені ізотерми сорбції іонів Co^{2+} залізовмісними матеріалами на основі органоментморилоніту і монтморилоніту. Для порівняння наведено залежності величин адсорбції Co(II) монтморилонітом, органоментморилонітом та нанорозмірним нуль-валентним залізом від рівноважної концентрації металу в розчині.



1 – ММТ, 2 – ОММТ, 3 – Fe^0 , 4 – Fe^0 -ММТ, 5 – Fe^0 -ОММТ

Рисунок 3.22 – Ізотерми сорбції Co^{2+} вихідним монтморилонітом, синтезованими сорбентами та нанорозмірним нуль-валентним залізом при рН = 6,0

На основі побудованих ізотерм сорбції для Co(II) , які проілюстровані на рис. 3.22 видно, що ступінь очищення вод від Co(II) спадає в ряді $\text{Fe}^0\text{-OMMT} > \text{Fe}^0\text{-MMT} > \text{Fe}^0 > \text{MMT} > \text{OMMT}$.

Максимальне значення вилучення Co^{2+} спостерігається для композиційносорбенту $\text{Fe}^0\text{-OMMT}$ (55 мг/г). Що виявилось ефективнішим у порівнянні з $\text{Fe}^0\text{-MMT}$ (48 мг/г) та Fe^0 (35 мг/г). Зразок OMMT практично не сорбує Co(II) (1 мг/г), а вилучення іону MMT складає 11 мг/г. Кращу ніж OMMT сорбційну здатність по відношенню до іонів Co^{2+} проявив немодифікований MMT, що пояснюється максимально доступною кількістю катіонообмінних центрів на його поверхні.

Структура наночастинок заліза дозволяє продемонструвати вилучення забрудників за рахунок різних механізмів, включаючи електростатичну адсорбцію, комплексоутворення, відновлення або осадження. Ядро складається з Fe^0 , що утворює джерело електронів, які здатні відновлювати іони з більшими значеннями відновного потенціалу ніж залізо. Оболонка Fe^0 , в свою чергу, має гідроксильні групи на поверхні з розчином, що здатні зв'язувати іони адсорбата на поверхні комплексів [255]. Враховуючи, що значення стандартного електродного потенціалу катіона Co(II) менше за значення потенціалу заліза ($E^0(\text{Fe}) = -0,44 \text{ В}$, $E^0(\text{Co}) = -0,28 \text{ В}$), то вилучення іонів Co^{2+} на поверхні частинок заліза відбувається за сорбційним механізмом. Так для заліза потенціал дорівнює $-0,44 \text{ В}$, а для кобальту $-0,28 \text{ В}$ [199, 256].

Таким чином встановлено, що при модифікуванні поверхні монтморилоніту та органомонтморилоніту частинками нанорозмірного нуль-валентного заліза підвищує сорбційну здатність одержаних матеріалів щодо іонів кобальту (II). Це пояснюється збільшенням кількості активних центрів зв'язування катіонів в композиційному сорбенті, перш за все, за рахунок гідроксильних груп в тонких оксидно-гідроксидних плівках на поверхні наночастинок Fe^0 . Причиною такої різниці адсорбції для зразків Fe-MMT та Fe-OMMT є присутність поверхнево-активної речовини, що знижує ступінь

агрегації і розмір окремих частинок заліза та збільшує питому площу поверхні сорбенту.

Таким чином, підтверджено, що органомонтморилоніт, модифікований нанорозмірним нуль-валентним залізом ефективно видаляє Co(II) із водного середовища при рН близьких до природних вод, що вказує на можливість його використання у якості сорбенту для вилучення катіонів важких металів.

3.4 Дослідження сорбційного виділення іонів U(VI) модифікованими глинами на основі монтморилоніту

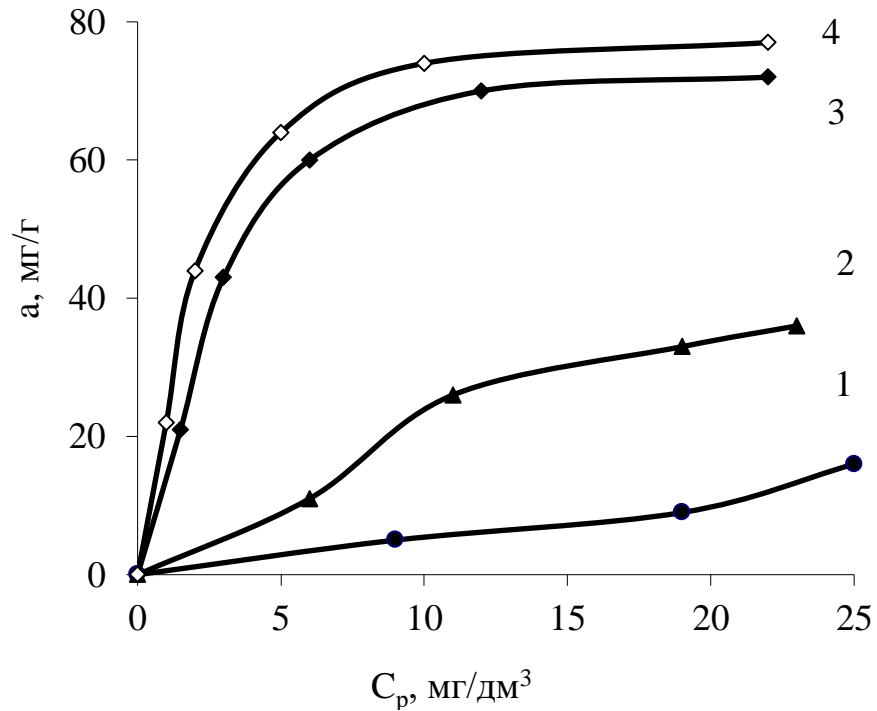
Дослідження ефективності очищення вод від забруднення катіонами та аніонами металів залізовмісним композитом на основі органомонтморилоніту, показали, що композиційні матеріали на основі природних мінералів мають підвищену адсорбційну здатність та можуть бути застосовані при вилученні як аніонів так і катіонів металів з водних середовищ.

Вивчення особливостей видалення природного радіонуклідів (урану) із забруднених вод проводили залізовмісним матеріалом на основі органомонтморилоніту, з врахуванням, що час встановлення сорбційної рівноваги становить 1 год при співвідношенні твердої та рідкої фаз 1:500.

Для іонів U(VI) характерним є здатність утворювати у водному середовищі широкий спектр різних за природою комплексів при різних значеннях рН. При 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+} та його гідросокомплекси UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ та ін. [42].

Ізотерми сорбції іонів урану на досліджених сорбентах, які одержані при рН середовища 6, свідчать, що сорбційні характеристики модифікованого наночастинками заліза органомонтморилоніту значно вищі, ніж вихідного мінералу і, навіть, ніж у нанодисперсного заліза та залізовмісного композиту на основі вихідного монтморилоніту (рис. 3.23).

Як видно з кривих ізотерм сорбції U(VI), максимальні значення, одержані для зразка Fe⁰-ОММТ (78 мг/г), що значно перевищує такі для Fe⁰-ММТ (70 мг/г), нанорозмірного Fe⁰ (36 мг/г) та монтморилоніту (16 мг/г).



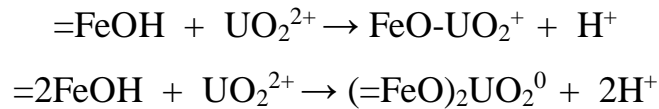
1 – ММТ, 2 – Fe⁰, 3 – Fe⁰-ММТ, 4 – Fe⁰-ОММТ

Рисунок 3.23 - Ізотерми сорбції U(VI) вихідним монтморилонітом, синтезованими сорбентами та нанорозмірним нуль-валентним залізом при рН = 6,0

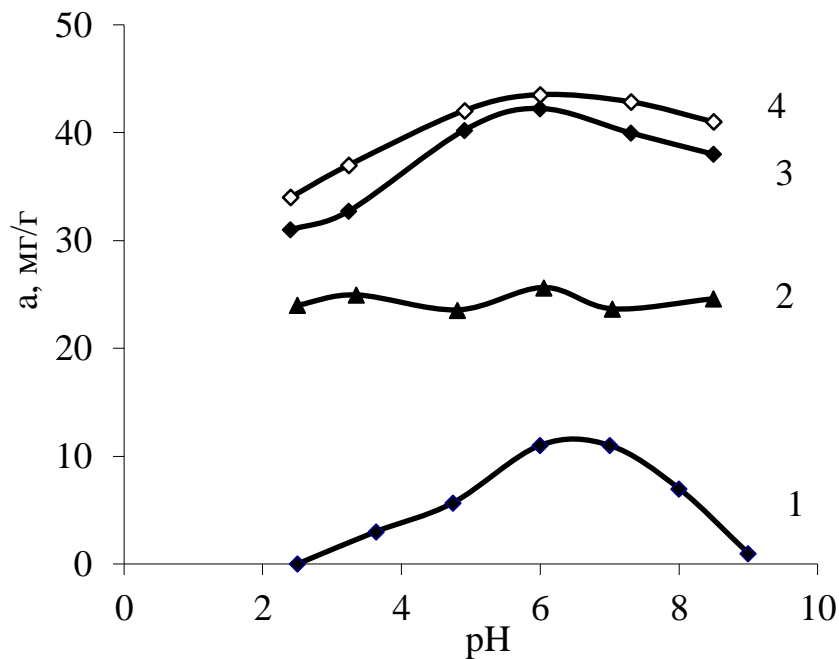
Дане співвідношення ефективності вилучення U(VI) зберігається в достатньо широкому діапазоні рН водного середовища для сорбентів на основі ММТ (рис. 3.24).

При цьому значення величин сорбції для залізовмісних зразків Fe⁰, Fe⁰-ММТ і Fe⁰-ОММТ в значно меншій ступені залежить від рН середовища, ніж для зразків вихідного мінералу. Відповідна крива для монтморилоніту має характерний куполоподібний вигляд з максимумом при нейтральних рН, коли має місце максимальна дисоціація гідроксильних груп –Si(Al) – OH на бічних гранях силікатних частинок з утворенням при сорбції поверхневих комплексів

[42]. Механізм сорбції іонів урану (VI) нанодисперсними частинками заліза також може включати утворення складних поверхневих комплексів [46, 257]:



Формування таких складних комплексних сполук на поверхні модифікованих глинистих мінералів є однією з головних причин ефективного видалення небезпечних токсикантів з забруднених вод.



1 – ММТ, 2 – Fe⁰, 3 – Fe⁰-ММТ, 4 – Fe⁰-ОММТ

Рисунок 3.24 – Вплив рН на сорбцію U(VI) вихідним монтморилонітом, синтезованими сорбентами та нанорозмірним нуль-валентним залізом

Іншою ймовірною причиною видалення іонів урану з розчину є можливе відновлення U(VI) до U(IV) нуль-валентним нанодисперсним залізом з окисненням останнього до Fe²⁺, або Fe³⁺. При цьому можливе утворення практично нерозчинних сполук чотирьохвалентного урану типу уранініту та ін.,

з наступним осадженням на поверхні частинок нанозаліза. Це також обумовлює підвищення ступеню видалення урану з розчинів [221].

Таким чином, використання природного та органомодифікованого монтморилоніту в якості підложки для іммобілізації наночастинок заліза показало їх перспективність для синтезу залізовмісних нанорозмірних сорбентів, при цьому органофілізація поверхні частинок мінералу з використанням катіонного ПАР ГДТМА дає змогу одержати матеріал з кращими сорбційними властивостями по відношенню до сполук U(VI).

Висновки до Розділу 3

Одержано композиційні сорбенти на основі органомодифікованого монтморилоніту з нанесеним шаром нанорозмірного Fe^0 . Композиційний матеріал проявляє високу сорбційну здатність щодо катіонів та аніонів металів, а також радіонуклідів, порівняно з вихідними мінералами.

Встановлено, що для зразка Fe^0 -ОММТ спостерігається значне підвищення величин сорбції, у порівнянні з вихідним монтморилонітом, його органомодифікованою формою, та залізовмісним матеріалом на основі вихідного монтморилоніту, щодо сполук Cr(VI) , Co(II) та U(VI) при значеннях рН близьких до природних вод, що вказує на можливість його застосування при їх очищенні від катіонів та аніонів важких металів та радіонуклідів.

Обґрунтовано механізм сорбційно-відновлювального вилучення важких металів та природних радіонуклідів з водних розчинів при застосуванні залізовмісних композиційних силікатних матеріалів на основі пояснення фізико-хімічних процесів, які протікають на поверхні контакту нанорозмірного заліза Fe^0 з водним середовищем.

Таким чином, використання природного та органомодифікованого монтморилоніту в якості підложки для іммобілізації наночастинок заліза показало їх перспективність для синтезу залізовмісних нанорозмірних сорбентів.

Доведено, що органофілізація поверхні частинок мінералу з використанням катіонної ПАР ГДТМА дає змогу одержати матеріал з кращими сорбційними властивостями по відношенню до іонів важких металів та радіонуклідів.

РОЗДІЛ 4

**ХАРАКТЕРИСТИКА СИНТЕЗОВАНИХ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ
ПАЛИГОРСЬКІТУ ТА ЇХ СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПО
ВІДНОШЕННЮ ДО ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ТА РАДІОНУКЛІДІВ**

4.1 Характеристика сорбентів на основі палигорськиту

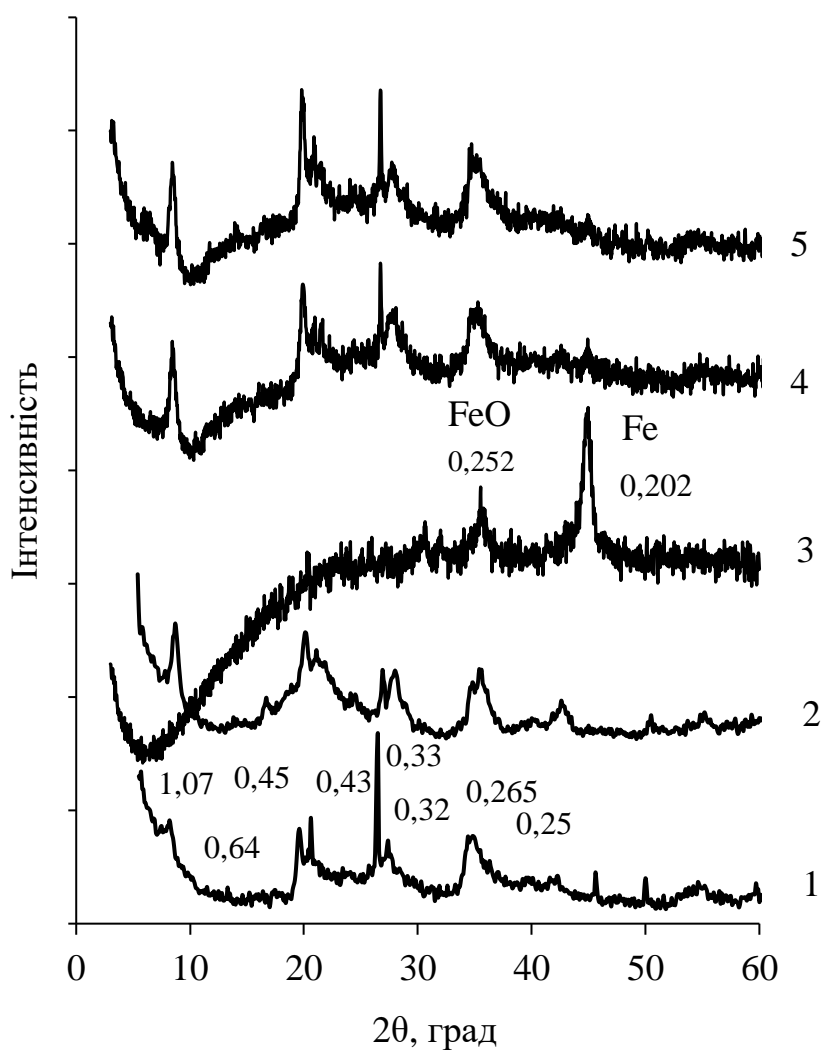
У данному дослідженні, в якості підложки для Fe^0 був використаний палигорськіт, модифікований катіонною ПАР ГДТМА. З метою порівняння характеристик, були також досліджені зразки ПГ, ОПГ, Fe^0 та Fe^0 -ПГ.

Таблиця 4.1 – назва і склад сорбентів на основі палигорськиту

| № зразка | Позначення | Метод синтезу сорбенту |
|----------|-------------|---|
| 1 | ПГ | Na – палигорськіт |
| 2 | ОПГ | ПГ модифікований ГДТМА при ПАР/КОЄ=1 |
| 3 | Fe^0 | Нанорозмірне нуль-валентне залізо, отримане з розчинів Fe^{2+} |
| 4 | Fe^0 -ПГ | Композит, отриманий відновленням іонів Fe^{2+} натрій борогідридом у дисперсії ПГ. Співвідношення Fe^0 /ПГ у сорбенті складає 0,1:1 |
| 5 | Fe^0 -ОПГ | Композит, отриманий відновленням іонів Fe^{2+} натрій борогідридом у дисперсії ОПГ. Співвідношення Fe^0 /ОПГ у сорбенті складає 0,1:1 |

4.1.1. Результати досліджень РФА

На рис. 4.1. представлені результати досліджень РФА вихідного палигорськіту та синтезованих сорбентів, а також Fe^0 . Дифрактограми вихідних зразків (крива 1, рис. 4.1) свідчать про їх практичну мономінеральність (характерні рефлекси палигорськіту 1,07; 0,64; 0,45; 0,32; 0,265 нм та ін.) з наявністю незначних домішок кварцу (рефлекси 0,43; 0,33; 0,25 нм та ін.) [235].



1 – ПГ; 2 – ОПГ; 3 – Fe^0 ,

4 – Fe^0 -ПГ, 5 – Fe^0 -ОПГ

Рисунок 4.1 – Дифрактограми зразків

Після модифікування зразків катіонною ПАР основні лінії на дифрактограмах зберігаються (крива 2, рис. 4.1). Для зразк Fe^0 (крива 3, рис. 4.1) спостерігаються чіткі рефлекси при 2θ $44,9^\circ$ і $35,8^\circ$ (що відповідає 0,202 та 0,252 нм), що відповідають кристалічним фазам нуль валентного заліза ($\alpha\text{-Fe}$) та оксиду заліза (Fe-O).

На дифрактограмах зразків $\text{Fe}^0\text{-ПГ}$ і $\text{Fe}^0\text{-ОПГ}$, що мають на поверхні шар нанорозмірного заліза (криві 4 та 5, рис. 4.1) також фіксуються рефлекси при 2θ $44,9^\circ$ і $35,8^\circ$, що вказують на наявність у складі композиційного сорбенту кристалічних фаз нульвалентного заліза ($\alpha\text{-Fe}$) та оксиду заліза (Fe-O), а також гетиту (FeOОН) [235].

4.1.2 Результати досліджень зразків за допомогою скануючої електронної мікроскопії

Електронні знімки (SEM) поверхні ПГ представлені на рис. 4.2. Для даного зразка спостерігаємо агломерати частинок палигорськіту, які мають форму масивних пластин. Проте, палигорськіт оброблений ГДТМА має меншу ступінь агрегації та більш впорядковану структуру. Знімки зразка ОПГ (рис. 4.3) після модифікації поверхні палигорськіту ГДТМА підтверджують зміну структури поверхні мінералу.

Також, за допомогою SEM були досліджені зразки Fe^0 , $\text{Fe}^0\text{-ПГ}$ та $\text{Fe}^0\text{-ОПГ}$. Для зразка Fe^0 спостерігаємо утворення нанорозміним залізом гілкоподібних структур (рис. 4.4). Морфологію агрегатів частинок $\text{Fe}^0\text{-ПГ}$ показано на рис. 4.5. Для даного зразка характерне як одиничні Fe^0 на поверхні вихідного палигорськіту, так і у вигляді агрегатів.

SEM зображення зразка $\text{Fe}^0\text{-ОПГ}$ представлено на рис. 4.6. Для даного зразка спостерігається рівномірне розміщення часточок Fe^0 по поверхні мінералу, а також характерне розміщення нанорозмірного заліза як окремими агрегатами, так і ланцюговими кластерами.

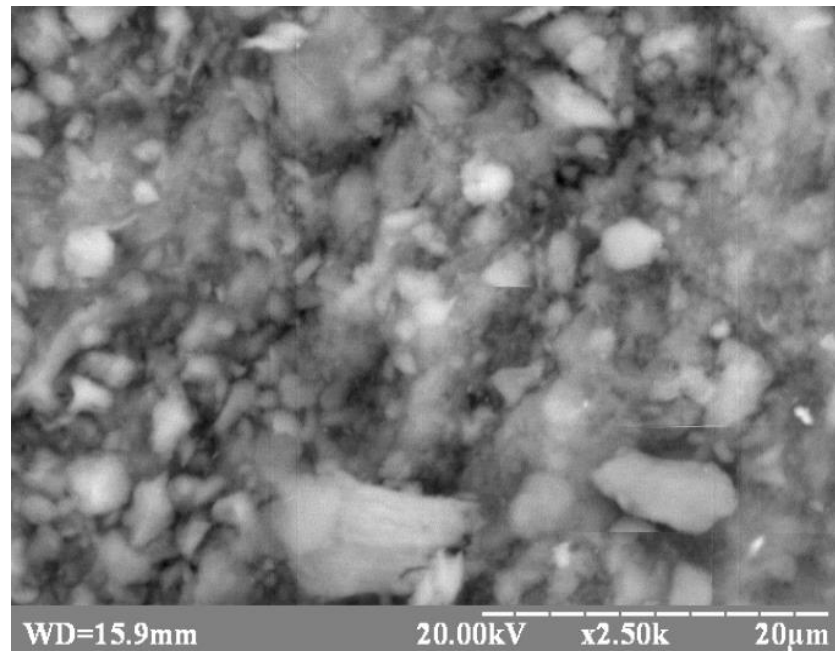


Рисунок 4.2 – СЕМ-зображення поверхні зразка ПГ

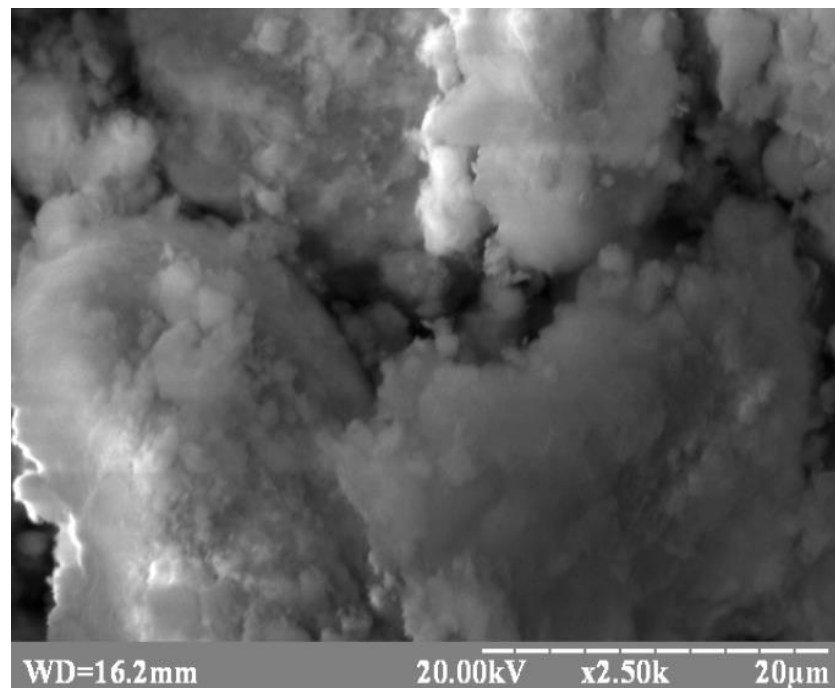


Рисунок 4.3 – СЕМ-зображення поверхні зразка ОПГ

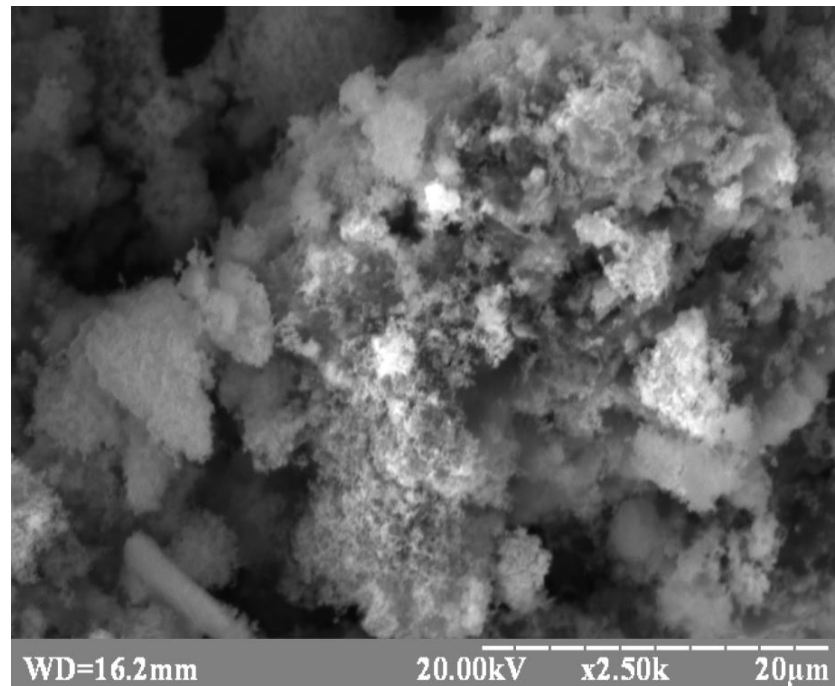


Рисунок 4.4 – СЕМ-зображення поверхні зразка Fe⁰

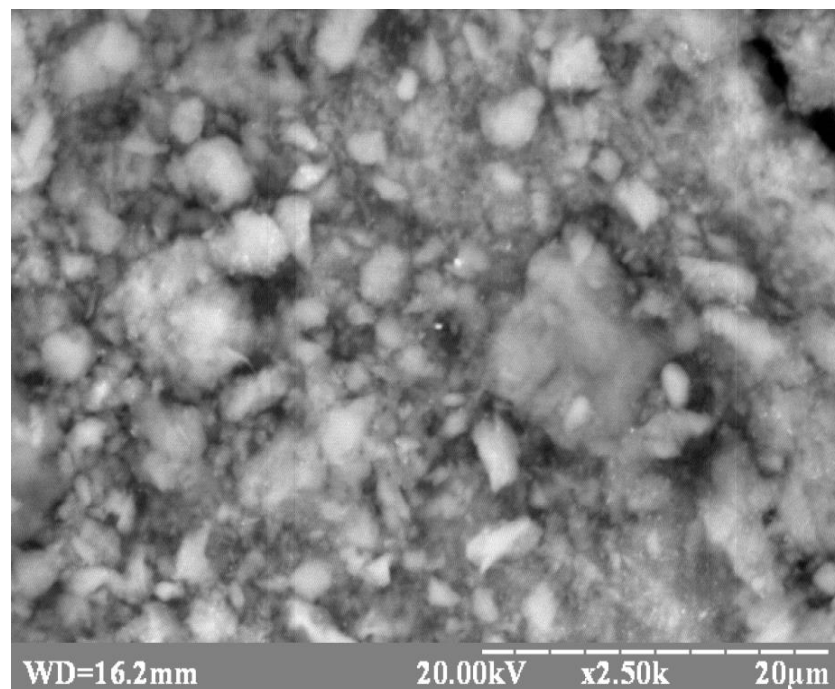


Рисунок 4.5 – СЕМ-зображення поверхні зразка Fe⁰-III

Для зразка Fe^0 -ОПГ, на відміну від зразка Fe^0 -ПГ, характерний більш рівномірний розподіл частинок Fe^0 по поверхні модифікованого палигорськіту та утворення часточок заліза вищої дисперсності, що можна пояснити наявністю в системі катіонної ПАР.

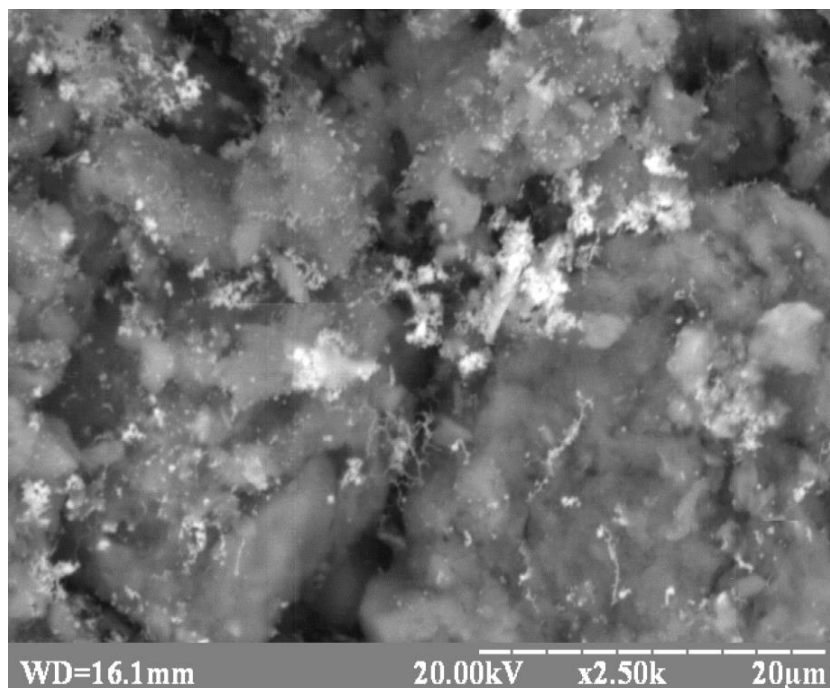


Рисунок 4.6 – СЕМ-зображення поверхні зразка Fe^0 -ОПГ

4.1.3 Результати досліджень трансмісійної електронної мікроскопії залізовмісних зразків

Порівняння результатів TEM досліджень синтезованого нанорозмірного Fe^0 та залізовмісних композитів Fe^0 -ПГ та Fe^0 -ОПГ свідчать про суттєву відмінність в дисперсній структурі. Розмір частинок заліза, що одержані з чистих розчинів солі FeSO_4 знаходиться в діапазоні від десятків до декілька сотень нанометрів, які поєднані в безперервну просторову сітку (рис. 4.7).

Нанодисперсне залізо осаджене в дисперсіях ПГ та ОПГ має розміри 20-80 нм, що значно менше ніж при осадженні заліза в чистих розчинах.

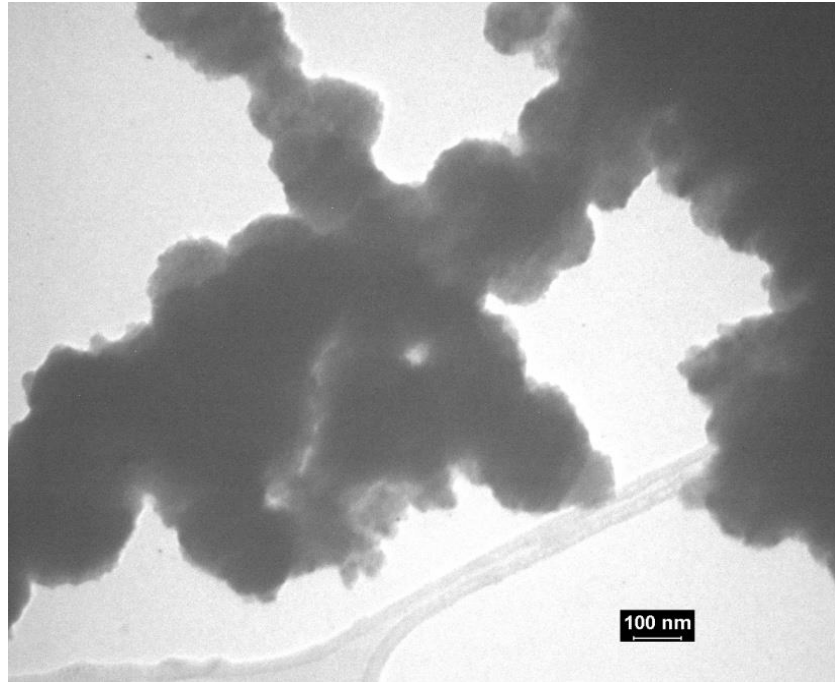


Рисунок 4.7 – ТЕМ-зображення зразка Fe⁰

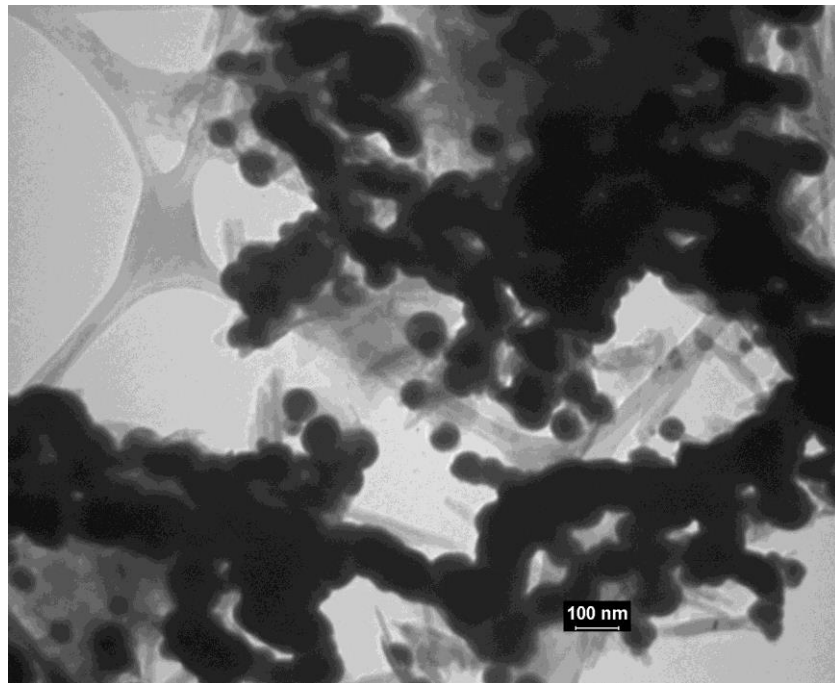


Рисунок 4.8 – ТЕМ-зображення зразка Fe⁰-III

Для зразка Fe^0 -ПГ (рис. 4.8) спостерігається утворення агрегатів Fe^0 , що рівномірно розподілені по поверхні палигорськіту.

Аналіз ТЕМ дослідження зразка Fe^0 -ОПГ показує (рис. 4.9), що частинки Fe^0 утворюють просторову сітку із ланцюжків зв'язаною з поверхнею мінералів. А також, значна частина заліза фіксується на поверхні глинистих частинок у вигляді окремих агрегатів меншого розміру ніж для Fe^0 -ПГ, що підвищить сорбційні характеристики.

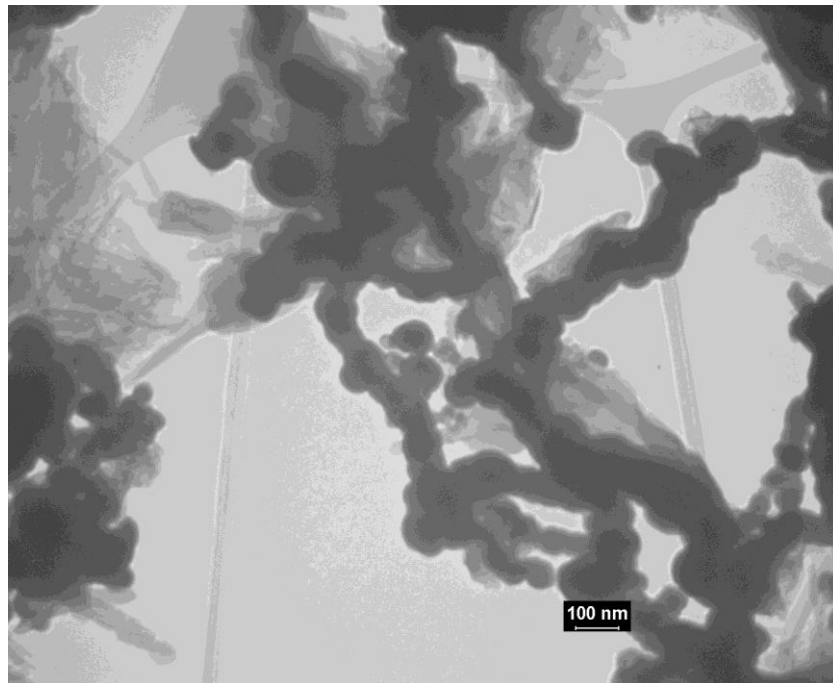
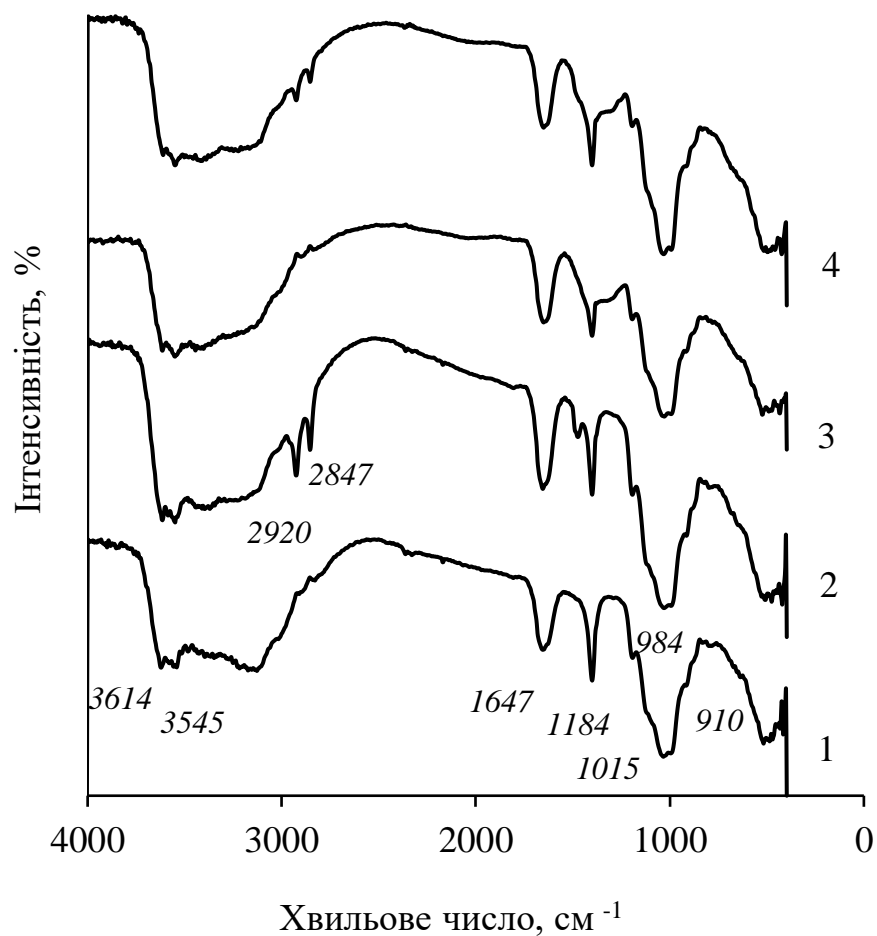


Рисунок 4.9 – ТЕМ-зображення зразка Fe^0 -ОПГ

4.1.4 Результати ІЧ спектроскопії

На рис. 4.10 представлено ІЧ-спектри вихідного палигорськіту та модифікованих зразків. Для всіх зразків (криві 1-4, рис. 10) спостерігаються основні характеристичні смуги поглинання мінералу: 1184, 1015 і 984 cm^{-1} (Si–O–Si коливання); 910 cm^{-1} (Si–O коливання); 3614 й 3545 cm^{-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) [258].



1 – ПГ; 2 – ОПГ; 3 – Fe⁰-ПГ; 4 – Fe⁰-ОПГ

Рисунок 4.10 – ІЧ спектри вихідного палигорськіту та сорбентів на його основі

Після проведення модифікування ГДТМА в ІЧ-спектрах зразків ОПГ (крива 2, рис. 4.10) та Fe⁰-ОПГ (крива 4, рис.4.10) фіксуються чітко виражені смуги при 2920, 2847 см⁻¹, що відповідають асиметричним і симетричним валентним коливанням метиленових груп (CH₂)_n в аліфатичних карбонових ланцюгах молекул ГДТМА, які сорбуються на поверхні мінералу [259].

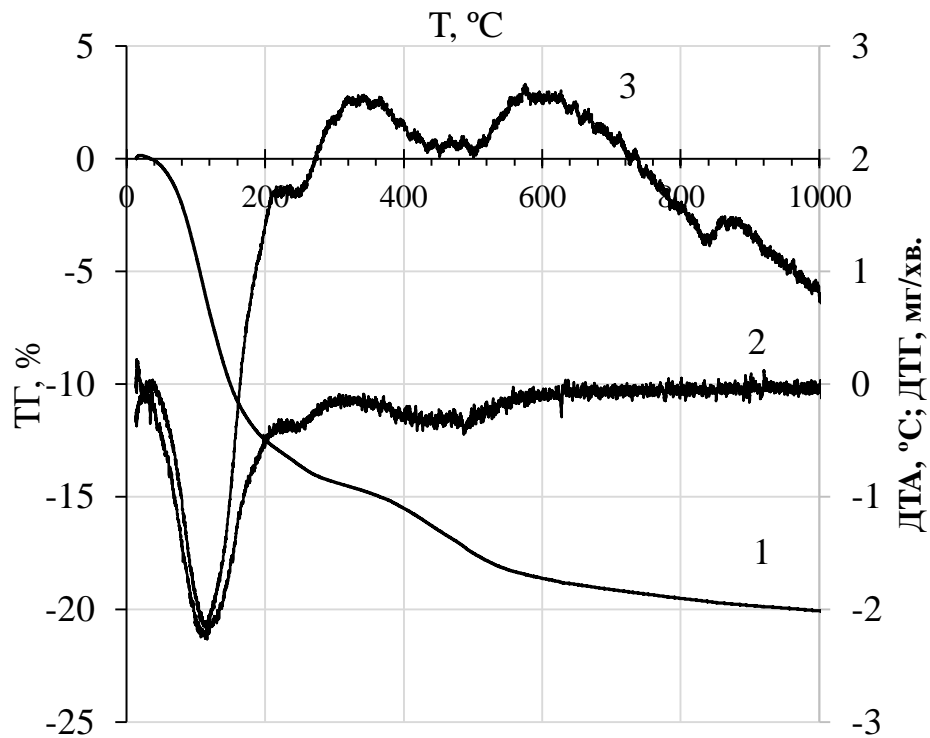
4.1.5 Результати термічного аналізу

Для виконання структурних досліджень та визначення характеру взаємодії нанесеного модифікатора з поверхнею глинистого мінералу як додатковий метод, що допоможе конкретизувати результати РФА вибрано термічний аналіз. Результати термічного аналізу для вихідного палигорськіту представлені на рис. 4.11.

Згідно з даними термічного аналізу ПГ в області температур 40–200 °С спостерігаємо чіткий ендотермічний ефект на кривій ДТА з максимумом при температурі 116 °С. У даному діапазоні температур відбувається виділення фізично зв'язаної води. Згідно з даними термогравіметричного аналізу (ТГ) втрата маси на цій ділянці становить близько 11,8 %.

В температурному інтервалі 200–300 °С відбувається втрата хімічно зв'язаної адсорбентом вологи. Цей процес супроводжується появою нечіткого ендоефекту на кривій ДТА. Згідно даних ТГ втрата маси на даній ділянці становить 1,9 %.

В температурному інтервалі 360–580 °С згідно даних ТГ втрату маси вихідного палигорськіту і появу ендоефекту на кривій ДТА з максимумом температури 492,5 °С, можна пов'язати з процесом виділенням конституційно зв'язаної води. Втрата маси на цій стадії становить 5,9 %. При температурі вище 700 °С кристалічна решітка палигорськіту руйнується і залишається тільки деяка впорядкованість в розміщенні йонів. В температурному інтервалі 790–850 °С спостерігаємо чіткий ендотермічний ефект на кривій ДТА, відбувається видалення залишків води, близько 1,8 % та повне руйнування структури мінералу. У інтервалі температур 850–960 °С спостерігаємо екзотермічний ефект, який слідує за попереднім ендоефектом. Розміри екзотермічного піку залежать від вмісту Mg у мінералі. Цей ефект відповідає початку кристалізації нових фаз. При підвищенні температури до 1100–1200 °С утворюється α -тридиміт і клиноенстатит [246, 247].



1 – крива ТГ; 2 – крива ДТГ, 3 – крива ДТА

Рисунок 4.11 – Результати термічного аналізу зразка Fe⁰-ОПГ

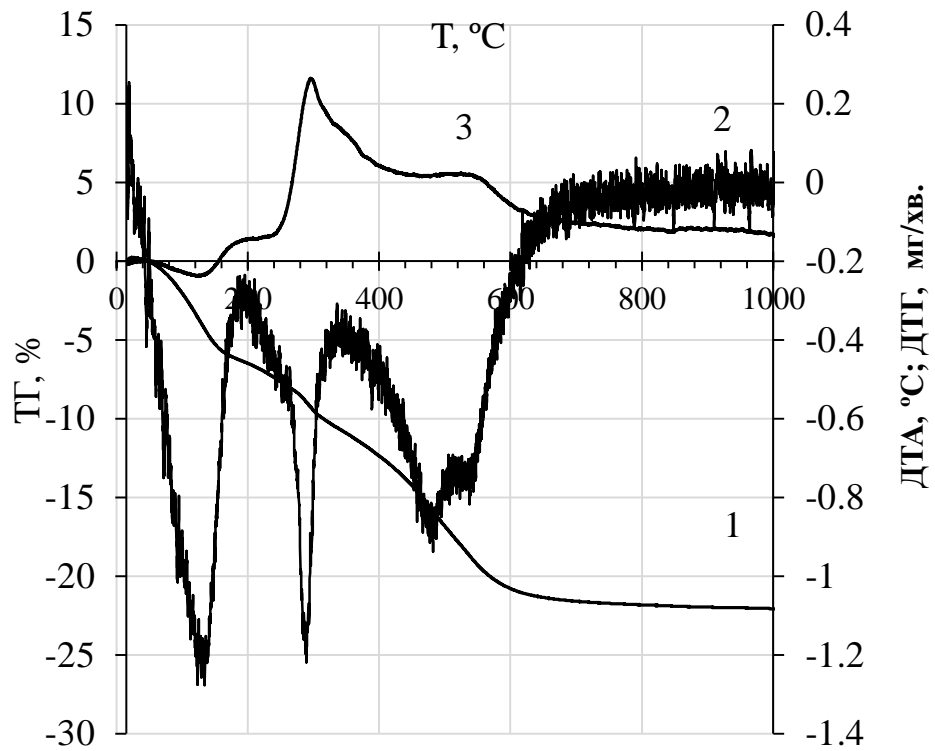
Результати досліджень термічних властивостей ОПГ представлені на рис. 4.12. Для порівняння властивостей органомодифікованих глин з різним вмістом ГДТМА паралельно проведено дослідження термічних властивостей органопалигорськіту з вмістом ПАР у двічі вищому ніж у зразку ОПГ – зразок ОПГ-2 (рис. 4.13). Згідно з даними ДТА для зразків ОПГ та ОПГ-2 в області температур 80–150 °С спостерігаємо чіткі ендотермічні ефекти. В даному діапазоні температур відбувається видалення фізично зв'язаної води. Згідно з даними термогравіметричного аналізу (ТГ) втрата маси на цій ділянці становить 6,5 % та 5,4% для зразків ОПГ та ОПГ-2 відповідно. В температурному інтервалі 220–300 °С відбувається займання частини органічної складової композиту. Цей процес супроводжується появою екзотермічного ефекту на кривій ДТА. Згідно даних ТГ втрата маси складає 2,2 % та 4,2 % для ОПГ та ОПГ-2 відповідно. В температурному інтервалі 360–580 °С спостерігаємо втрату маси та появу ендоефекту на кривій ДТА з

максимумом при температурі 470,5 °С та 475 °С для ОПГ та ОПГ-2 відповідно. Таку термічну поведінку зразків можна пояснити процесом піролізу ГДТМА, який адсорбований на поверхні палигорськіту. На діаграмах спостерігаємо широкі піки, як наслідок присутності різних форм введеної ПАР: мономери, міцели та інші речовини, які утворилися в наслідок термічного розкладання ГДТМА. Для ОПГ-2 спостерігаємо значно ширший пік у порівнянні з аналогічним температурним діапазоном, внаслідок присутності в композиті значно більшої кількості ПАР. Також на цій ділянці можливе видалення конституційно зв'язаної води. Загальна втрата маси складає 3,9 % та 5,8 % для ОПГ та ОПГ-2 відповідно [260].

Таким чином, можна стверджувати, що молекули ПАР, які зв'язані з поверхнею палигорськіту вигорають поступово. Доказом цього факту може служити підвищення температури вигорання органічної складової із зразків ОПГ та ОПГ-2 у порівнянні із температурою плавлення та вигорання самого ГДТМА, яка дорівнює 250 °С (рис. 3.11), а також відсутність гострого ендотермічного піку, що виникає внаслідок плавлення вуглеводневого ланцюга в зразках органопалигорськіту. Це пояснюється взаємодією катіонів ГДТМА з палигорськітом через електростатичні і Ван-Дер-Ваальсові сили.

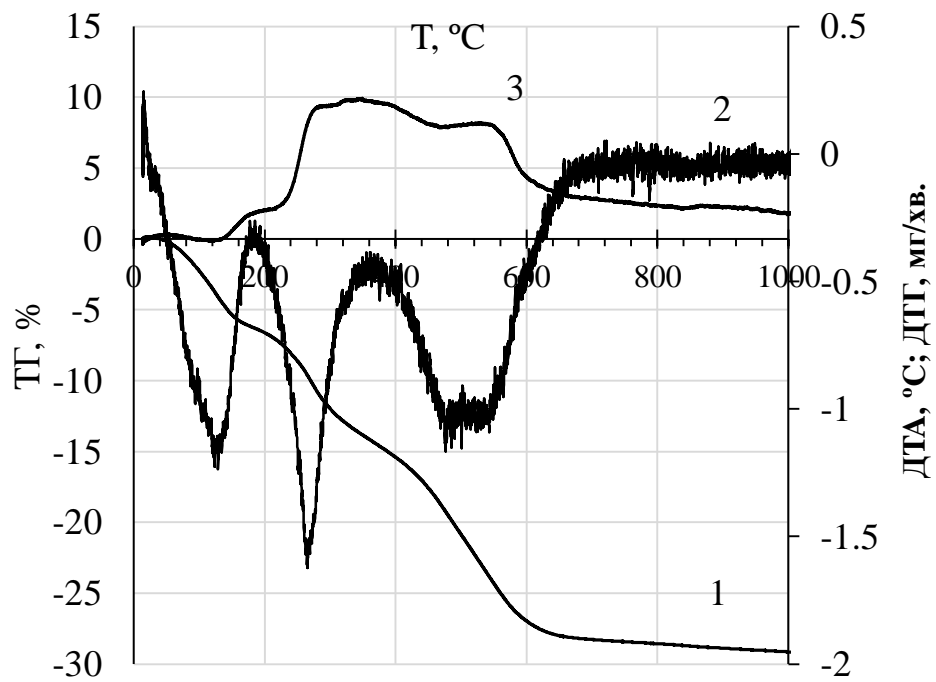
При температурі 520 °С для зразків ОПГ та ОПГ-2 спостерігаємо незначні ендоефекти без втрати маси. Це можна пояснити структурним фазовим переходом без зміни хімічного складу. Вже при температурі вище 670 °С для зразків композитів ОПГ та ОПГ-2 згідно з даними ДТА решітка палигорськіту руйнується і залишається тільки деяка впорядкованість в розміщенні йонів. Органічна складова у композиті відсутня. В температурному інтервалі 790–840 °С спостерігаємо ендотермічний ефект на кривій ДТА – видалення залишків води, близько 0,5 % та повне руйнування структури мінералу.

При подальшому підвищенні температури для зразків ОПГ та ОПГ-2 спостерігаємо аналогічні зміни, як і для ПГ. У інтервалі температур 840–900 °С спостерігаємо екзоэффект, який відповідає початку кристалізації нових фаз.



1 – крива ТГ; 2 – крива ДТГ, 3 – крива ДТА

Рисунок 4.12 – Результати термічного аналізу зразка ОПГ

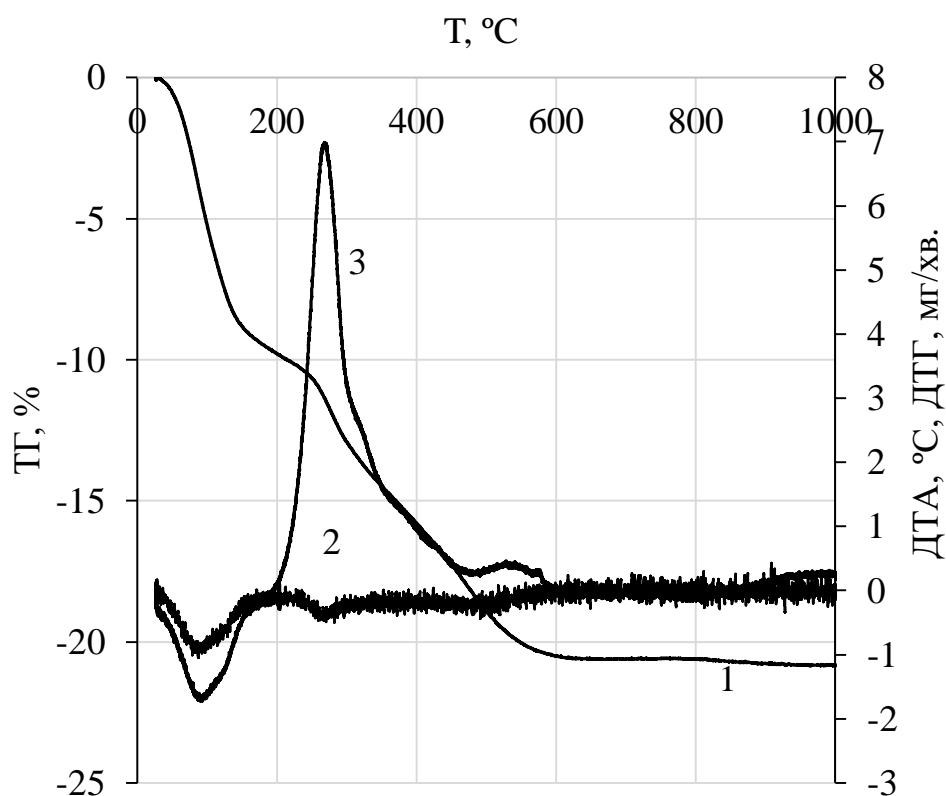


1 – крива ТГ; 2 – крива ДТГ, 3 – крива ДТА

Рисунок 4.13 – Результати термічного аналізу зразка ОПГ-2

На рис. 4.14 представлені результати термічного аналізу зразка Fe^0 -ОПГ. Для даного зразка в інтервалі температур 80-120 °С спостерігається незначний ендоефект, що відповідає втраті адсорбційної води. В області температур 235 - 370 °С спостерігається чіткий екзоефект, що відповідає горінню ПАР і відбувається з втратою маси зразка. У температурному інтервалі 370- 580 °С спостерігаються ряд екзоефектів, що відповідають процесам окиснення заліза.

При температурі вище 600 °С втрати маси практично не відбувається. Результати термічних досліджень підтверджують, що до температури 200 °С у зразку не відбувається ніяких фазових змін, що може бути використано для розробки режимів сушіння матеріалу.

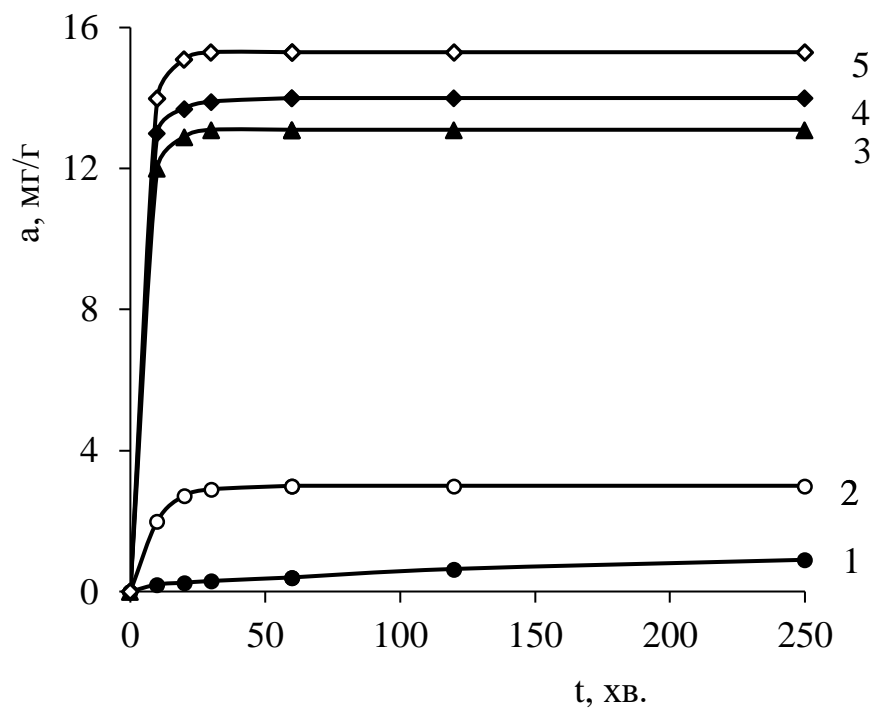


1 – крива ТГ; 2 – крива ДТГ, 3 – крива ДТА

Рисунок 4.14 – Результати термічного аналізу зразка Fe -ОПГ

4.2 Дослідження сорбційного видалення іонів Cr(VI) модифікованими глинами на основі палигорськіту

Оптимальні умови проведення відповідних експериментів визначали при вивченні кінетики процесів видалення Cr(VI), зразками ПГ, ОПГ, Fe⁰, Fe⁰-ПГ та Fe⁰-ОПГ (I=0,01, C₀=50 мг/дм³, рН=6). Як видно з рис. 4.15, основна кількість іонів хрому (VI) видаляється протягом 15-20 хвилин, а після 1 год контакту величина адсорбції практично не змінилася. Тому в подальшому була обрана саме ця тривалість експериментів.



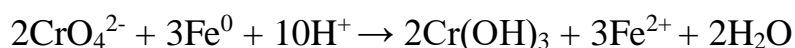
1 – ПГ, 2 – ОПГ, 3 – Fe⁰, 4 – Fe⁰-ПГ, 5 – Fe⁰-ОПГ

Рисунок 4. 15 – Кінетика видалення Cr(VI)

В водних розчинах іони Cr(VI) можуть існувати у формах: CrO₄²⁻, HCrO₄⁻, H₂CrO₄, HCr₂O₇⁻ або Cr₂O₇²⁻, залежно від рН середовища та загальної концентрації Cr (VI) [252]. HCrO₄⁻ є домінуючою формою гексавалентного хрому в кислому середовищі, а CrO₄²⁻ і Cr₂O₇²⁻ превалюють при підвищенні рН.

У водному середовищі оксигідроксиди заліза, що покривають тонким шаром ядро синтезованого Fe^0 , хімічно взаємодіють з молекулами води, що приводить до процесів протонування та депротонування поверхневих функціональних груп. При цьому поверхня може бути як позитивно ($>\text{OH}^{2+}$), так і негативно ($>\text{O}^-$) зарядженою в залежності від рН водного розчину. В кислому і нейтральному середовищі поверхня частинок нанодисперсного заліза набуває позитивного заряду (рН ізоелектричної точки знаходиться біля 8), що сприяє підвищенню адсорбції аніонних форм хрому [253].

Окиснення заліза і відновлення хрому (VI) відбувається переважно кислих значеннях рН:



Крім того, вплив рН на відновлення може бути обумовлений не тільки приєднанням H^+ в сумарній реакції, але і відносно низькою розчинністю оксидів Cr (III) і суміші оксидів хром (III) / залізо (III) [253, 262].

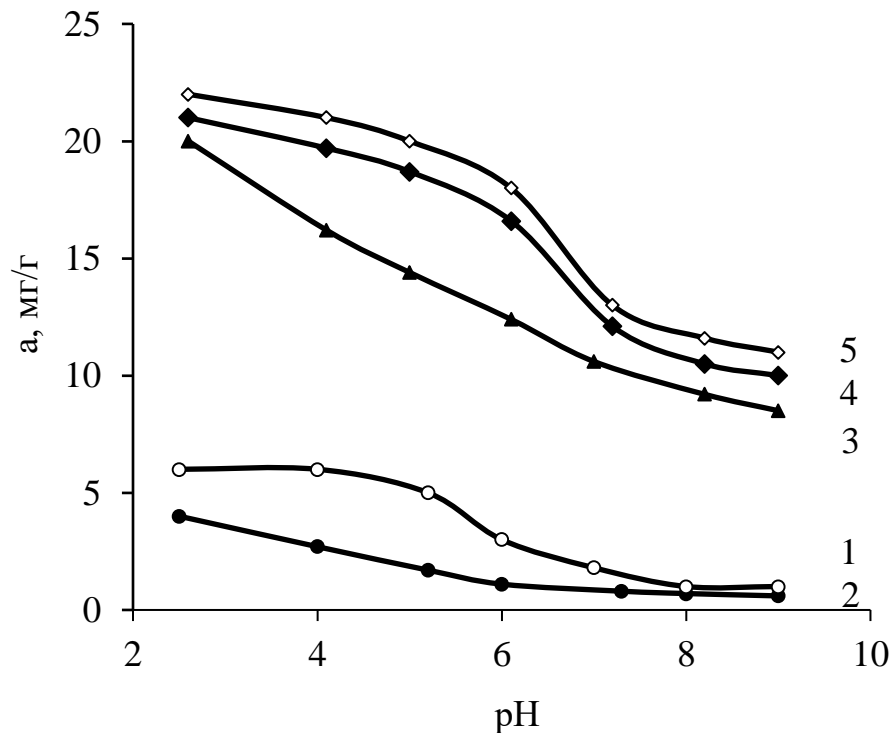
При підвищенні рН та переході в лужну область відбувається зменшення величин сорбції іонів Cr(VI). Що пояснюється зміною заряду поверхні та формуванням поверхневих комплексів з катіонами металів, оскільки рН ізоелектричної точки нанорозмірного нуль-валентного заліза близько 8.

При очищенні підземних вод та створенні анаеробних умов, найбільш ймовірним буде складний сорбційно-відновлювальний механізм цього процесу.

Результати досліджень показали (рис. 4.16), що величина адсорбції синтезованими сорбентами суттєво залежить від рН середовища. Так, величина адсорбції хрому (VI) для зразка Fe^0 -ОПГ (крива 3, рис. 4.16) при рН 4,0 суттєво вища, ніж при рН 6,0.

Проте, вплив рН на величину сорбції хрому(VI) залізовмісним композитом на основі органомонтморилоніту композиційним сорбентом менший, ніж у нанорозмірного нуль-валентного заліза. Це пов'язано як з

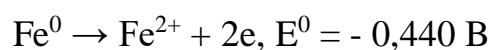
формами існування хрому в розчині, так і властивостями поверхні залізовмісних сорбентів.

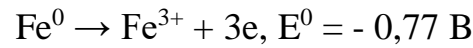


1 – ПГ, 2 – ОПГ, 3 – Fe⁰, 4 – Fe⁰-ПГ, 5 - Fe⁰-ОПГ

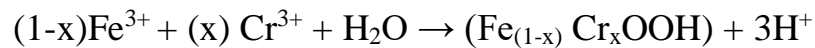
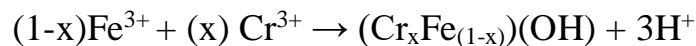
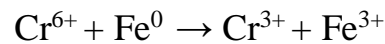
Рис. 4.16 – Вплив рН на вилучення хрому (VI) сорбентами

Видалення всіх форм гексавалентного хрому з водних розчинів може відбуватися за двома паралельними механізмами: сорбційним та відновлювальним. За першим, аніонні форми хрому сорбуються активними центрами гідроксидної плівки, що утворюється на поверхні наночастинок заліза внаслідок їх часткового окиснення (так звана «core-shell» структура) [253]. За другим, гексавалентний хром відновлюється нанодисперсним нуль валентним залізом до тривалентного стану. В першу чергу, це пов'язано з високою реакційною здатністю композиційних матеріалів, що містять Fe⁰, що має високі відновлювальні властивості:

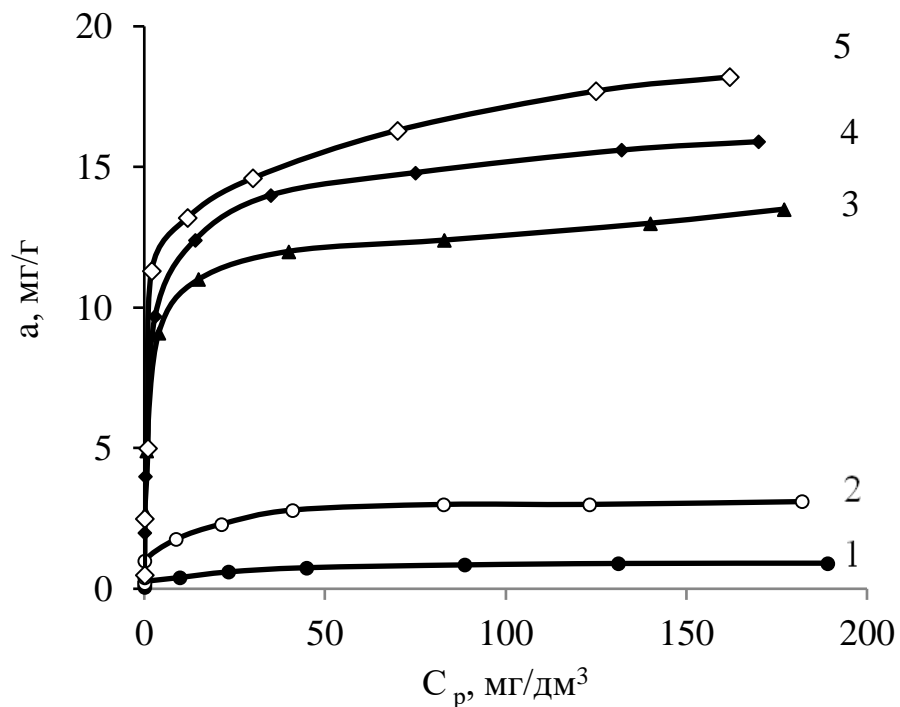




Видалення хрому досягається за рахунок окисно-відновної реакції, в результаті якої утворюється іон заліза, що відновлює у водних розчинах Cr(VI) до Cr(III). Хром (III), у свою чергу, може бути видалений із системи через осадження гідроксиду або утворення складних сполук типу $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OOH})$, як показано у наступних рівняннях [253, 262].



Сорбційні експерименти проводилися на п'яти зразках (рис. 4.17).



1 – ПГ, 2 – ОПГ, 3 – Fe^0 , 4 – Fe^0 -ПГ, 5 – Fe^0 -ОПГ

Рисунок 4.17 – Ізотерми сорбції Cr(VI) сорбентами при рН=6

Відомо, що в такому нейтральному середовищі домінуючою формою Cr(VI) у водних розчинах є CrO_4^{2-} . Як видно з рисунку, сорбція на природних та органомодифікованих зразках аніонних форм Cr(VI), навіть при значних їх концентраціях у розчині, є незначною.

Модифікація поверхні палигорськіту за допомогою катіонних ПАР дає можливість змінити гідрофобно-гідрофільний баланс та заряд поверхні і підвищити, таким чином, сорбційні властивості по відношенню до аніонів металів, зокрема і Cr (VI) (крива 2, рис. 4.17).

Як видно з кривих ізотерм сорбції максимальні значення адсорбції одержані для композиційного сорбенту Fe^0 -ОПГ (18 мг/г). Залізовмісний сорбент на основі органомодифікованого палигорськіту виявився значно активнішими у порівнянні з Fe^0 -ПГ (16 мг/г) та Fe^0 (14 мг/г). На зразку ОПГ спостерігаються незначні значення сорбції (2 мг/г), а вихідний палигорськіт практично не видаляє іонів Cr(VI) (1 мг/г).

Підвищення сорбційної здатності композиційних зразків Fe^0 -ОПГ порівняно з іншими зразками пояснюється більшою дисперсністю частинок нанозаліза, що формуються на гідрофобній поверхні органопалигорськіту, порівняно з такими на гідрофільній поверхні частинок вихідного палигорськіту або ж просто в розчині.

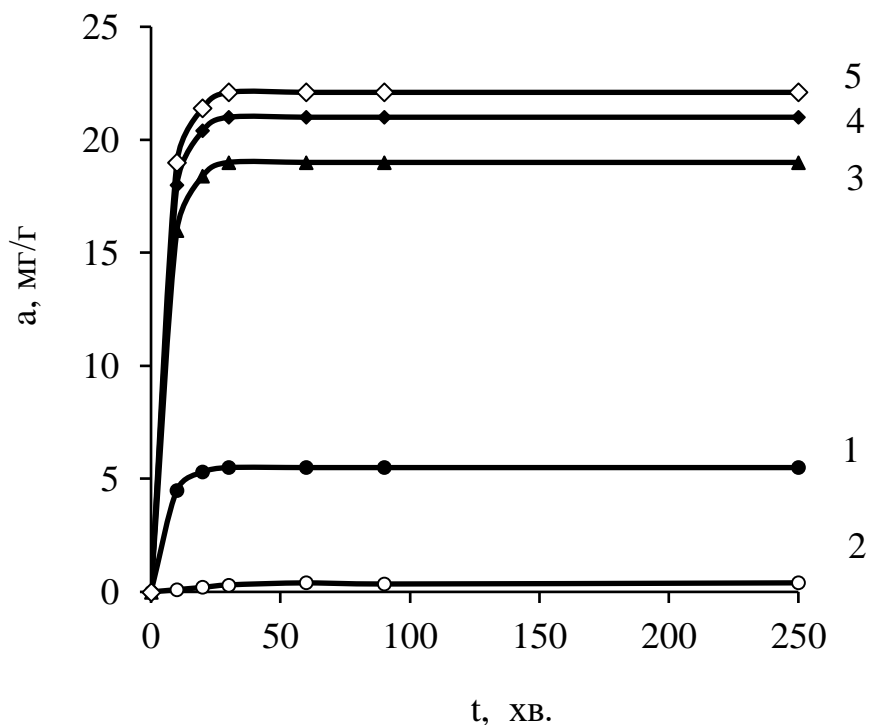
Таким чином, підтверджено, що органопалигорськіт, модифікований нанорозмірним залізом ефективно видаляє хром(VI) із водного середовища при значеннях рН близьких до природних вод, що вказує на можливість його застосування при їх очищенні від аніонів важких металів.

4.3 Дослідження сорбційного видалення іонів Co(II) модифікованими глинами на основі палигорськіту

Ефективність очищення вод від забруднення катіонами металів була вивчена на прикладі Co(II) з використанням органопалигорськіту та

палигорськіту модифікованих нанорозмірним залізом, нанорозмірного заліза, а також палигорськіту та органопалигорськіту.

Вивчення оптимальних умов проведення адсорбційних експериментів включав тривалість встановлення сорбційної рівноваги. Кінетика процесів сорбції Co(II) Fe^0 -ОПГ, природним палигорськітом, органопалигорськітом та нанорозмірним Fe^0 ($I_{\text{NaCl}} = 0,01$, $C_0 = 50 \text{ мг/дм}^3$). На рис. 4.18 представлені дані кінетичні залежності.



1 – ПГ, 2 – ОП, 3 – Fe^0 , 4 – Fe^0 -ПГ, 5 – Fe^0 -ОПГ

Рисунок 4.18 - Кінетика сорбції Co(II) при $\text{pH} = 6,0$

Результати наведені на рис. 4.18 вказують на високу швидкість вилучення Co(II) для всіх матеріалів. Всі залізовмісні матеріали за 10 – 15 хвилин здатні вилучити більше 90 % іонів Co(II) , тому 1 години цілком достатньо для досягнення сорбційної рівноваги.

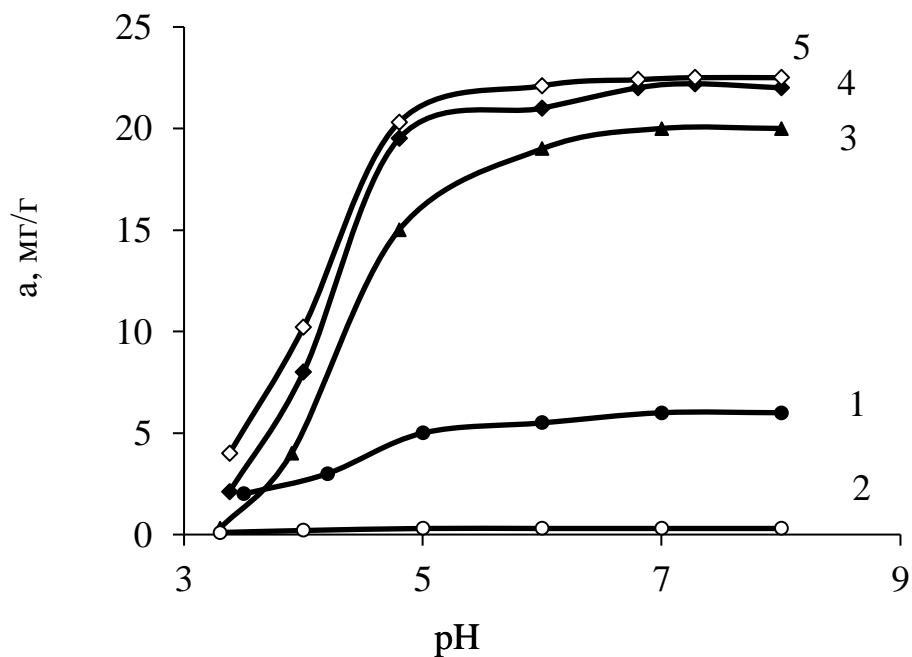
Дослідження впливу pH на процеси сорбції іонів Co^{2+} синтезованими композиційними сорбентами, як і вихідним палигорськітом, показало, що величина сорбції катіонів зростає при підвищенні pH до 4,0 та практично не

змінюється в нейтральному і слабколужному середовищах (рис. 4.19).

З однієї сторони це обумовлено дисоціацією функціональних груп на поверхні сорбентів, яка є незначною у кислому середовищі та досягає свого максимуму в нейтральному діапазоні рН. З іншої сторони, іони Co^{2+} схильні до утворення гідроксидних форм при збільшенні рН, які мають підвищенні сорбційні характеристики.

В кислому та нейтральному діапазоні рН іон кобальту знаходиться в водних розчинах у вигляді простого катіону Co^{2+} . Сорбція іонів кобальту модифікованими зразками глини відбувається переважно за участю гідроксильних груп оксидно-гідроксидної оболонки наночастинок заліза, що мають характерну «core-shell» будову з товщиною зовнішнього шару 2-3 нм [203].

Результати досліджень впливу рН на сорбцію іонів кобальту наведено на рисунку 4.19. Із збільшенням значення рН вихідних розчинів величини сорбції іонів $\text{Co}(\text{II})$ закономірно зростають, що пов'язано з утворенням в лужному середовищі гідратованих форм іонів кобальту, які добре сорбуються.

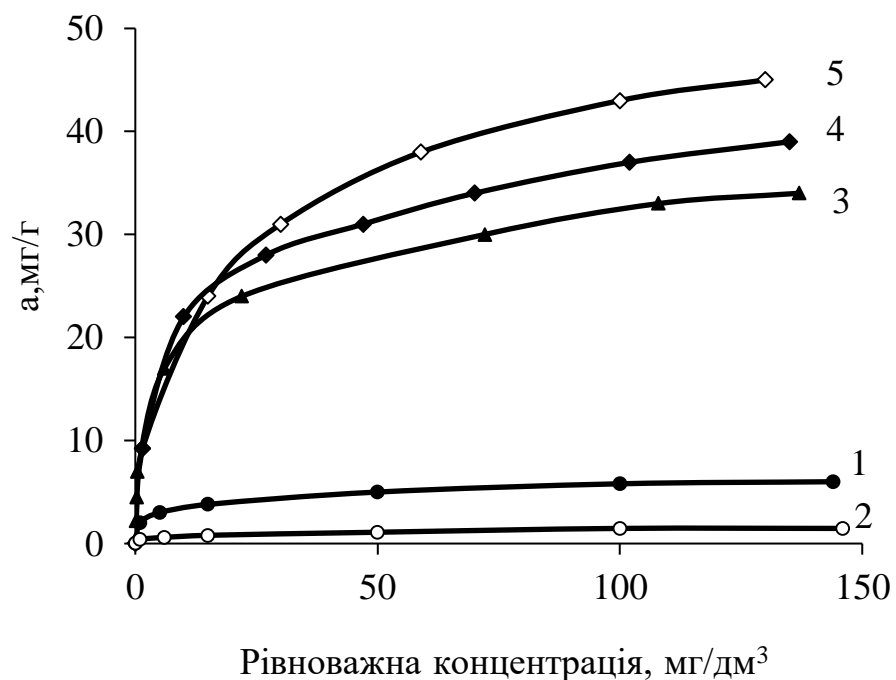


1 – ПГ, 2 – ОПГ, 3 – Fe^0 , 4 – Fe^0 -ПГ, 5 – Fe^0 -ОПГ

Рисунок 4.19 – Вплив рН на сорбцію $\text{Co}(\text{II})$

Такий характер відповідних залежностей визначається природою функціональних груп на поверхні сорбентів, що обумовлюють сорбцію катіонів [42, 254].

На рис. 4.20 представлені ізотерми сорбції іонів Co^{2+} залізовмісними матеріалами на основі органомонтморилоніту і монтморилоніту. Для порівняно показано також залежності величин адсорбції Co(II) монтморилонітом, органомонтморилонітом та нанорозмірним залізом Fe^0 від рівноважної концентрації металу в розчині.



1 – ПГ, 2 – ОПГ, 3 – Fe^0 , 4 – Fe^0 -ПГ, 5 – Fe^0 -ОПГ

Рисунок 4.20 – Ізотерми сорбції Co(II) сорбентами при $\text{pH} = 6,0$

На основі побудованих ізотерм сорбції для Co(II) , які наведені на рис. 4.20 видно, що ступінь його очищення зменшується у ряді Fe^0 – ОПГ > Fe^0 – ПГ > Fe^0 > ПГ > ОПГ. Максимальні значення вилучення Co^{2+} одержані для композиційного сорбенту Fe^0 -ОПГ (45 мг/г) та Fe^0 -ПГ (39 мг/г). Обидва залізовмісні сорбенти глинистих мінералів виявилися значно активнішими у

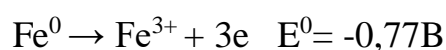
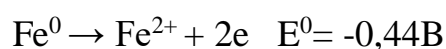
порівнянні з Fe^0 (34 мг/г). Зразок ОПГ практично не сорбує Co(II) (1 мг/г), а вилучення іону Co^{2+} вихідним палигорськітом складає 6 мг/г. Кращу ніж ОПГ сорбційну здатність по відношенню до іонів Co^{2+} проявив немодифікований ПГ, що пояснюється максимально доступною кількістю катіонообмінних центрів на його поверхні.

Отримані результати сорбційних досліджень свідчать, що використання поверхні ПГ та ОПГ дає можливість отримати частинки Fe^0 меншого розміру і менш агреговані, ніж у нанодисперсного нуль-валентного заліза, отриманого з чистих розчинів солі FeSO_4 .

Таким чином, підтверджено, що органопалигорськіт, модифікований нанорозмірним нуль-валентним залізом ефективно видаляє Co(II) із водного середовища при значеннях рН близьких до природних вод, що вказує на можливість його застосування при їх очищенні від катіонів важких металів.

4.4 Дослідження сорбційного видалення іонів U(VI) модифікованими глинами на основі палигорськіту

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^+ , $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ ін. [42]. Вилучення іонів урану з водних середовищ нанодисперсним Fe^0 , крім сорбційного механізму, може відбуватися і за відновним механізмом, що включає відновлення U(VI) до U(IV) за рахунок нуль-валентного заліза, яке складає ядро іммобілізованих наночастинок [261]:



В результаті реакцій відновлення утворюються практично нерозчинні сполуки чотиривалентного урану типу уранініту та ін., з подальшим їх осадженням на поверхні наночастинок заліза [42]. 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 [262]. Механізм сорбції іонів урану (VI) нанодисперсними частинками заліза також може включати утворення складних поверхневих комплексів.

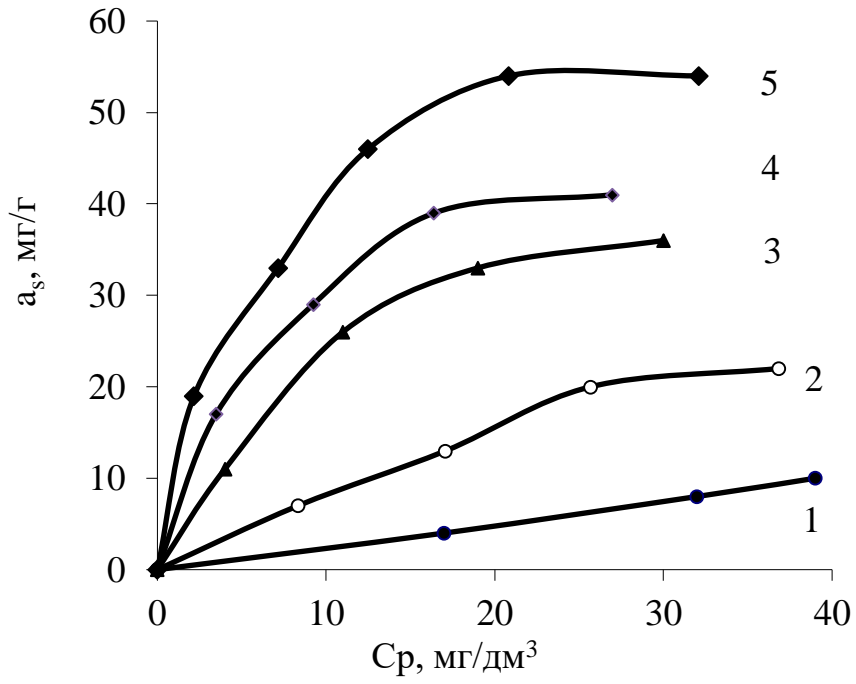
Ізотерми сорбції іонів урану (VI) на досліджених сорбентах, які одержані при $\text{pH} = 6$, свідчать про те, що сорбційні характеристики модифікованого наночастинками заліза ПГ та ОПГ значно вищі, ніж у вихідного мінералу і, навіть, ніж у чистого нанодисперсного заліза (рис. 4.21).

Результати досліджень адсорбції іонів урану (VI) свідчать що, максимальні значення, одержані для композиційних сорбентів Fe^0 -ОПГ (54 мг/г) та Fe^0 -ПГ (41 мг/г), що значно перевищують такі для нанорозмірного Fe^0 (36 мг/г), органопалигорськиту (22 мг/г) та палигорськиту (10 мг/г).

Криві залежності величин сорбції U(VI) від pH (рис. 4.22) мають характерний для процесів сорбції на глинистих мінералах куполоподібний вигляд з максимумом при нейтральних pH , що відповідає максимальній дисоціації гідроксильних $-\text{Si(Al)-OH}$ груп на бічних гранях силікатних частинок з утворенням в процесі сорбції поверхневих комплексів [42].

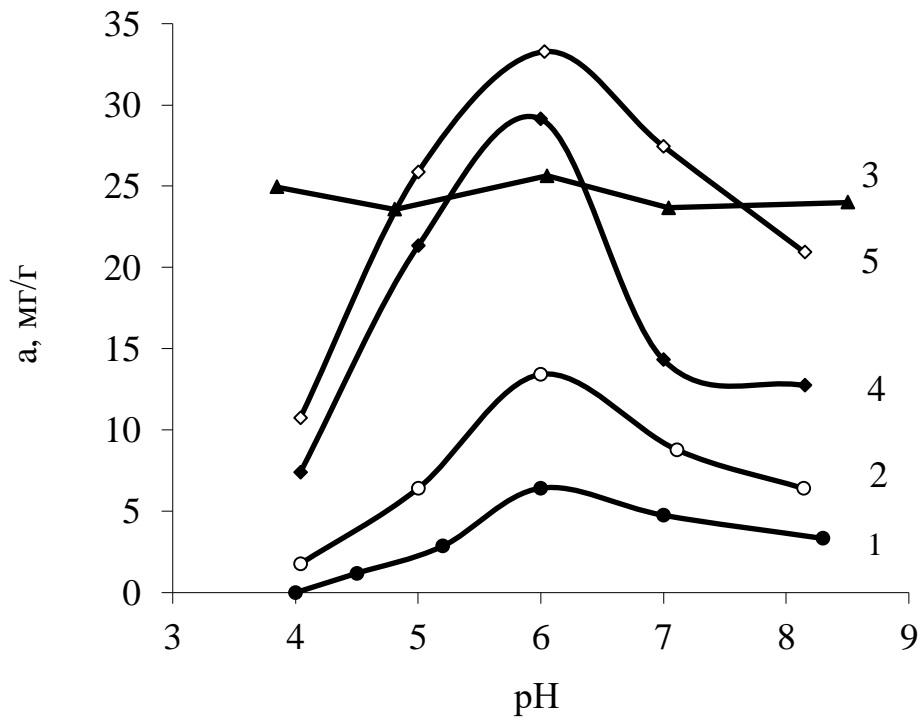
В той же час значення величин сорбції для зразка Fe^0 практично не залежить від pH середовища. Це є додатковим доказом суттєвої участі в процесах видалення урану модифікованими зразками, крім наночастинок заліза, активних центрів на поверхні мінералу.

Сорбційні дослідження підтвердили, що використання вихідного та органомодифікованого палигорськиту в якості підложки для іммобілізації наночастинок заліза показало їх перспективність для синтезу залізовмісних нанорозмірних сорбентів іонів U(VI) .



1 – ПГ, 2 – ОПГ, 3 – Fe⁰, 4 – Fe⁰-ПГ, 5 – Fe⁰-ОПГ

Рисунок 4.21 – Ізотерми сорбції U(VI)



1 – ПГ, 2 – ОПГ, 3 – Fe⁰, 4 – Fe⁰-ПГ, 5 – Fe⁰-ОПГ

Рисунок 4.22 – Вплив рН на сорбцію U(VI)

Висновки до Розділу 4

Одержано композиційний сорбент на основі органомодифікованого палигорськіту з нанесеним шаром нанорозмірного Fe^0 . Отриманий композит проявляє високу сорбційну здатність щодо катіонів та аніонів металів, а також радіонуклідів, порівняно з вихідними мінералами.

Встановлено, що для залізовмісного зразка на основі палигорськіту спостерігається значне підвищення величин сорбції щодо сполук Cr(VI) , Co(II) та U(VI) при значеннях рН близьких до природних вод, що вказує на можливість його застосування при їх очищенні від катіонів і аніонів важких металів та радіонуклідів.

Обґрунтовано механізм сорбційно-відновлювального вилучення важких металів та природних радіонуклідів з водних розчинів при застосуванні залізовмісних композиційних матеріалів на основі органопалигорськіту на основі пояснення фізико-хімічних процесів, які протікають на поверхні контакту нанорозмірного заліза Fe^0 з водним середовищем.

Результати досліджень підтверджують, що використання вихідного та органомодифікованого палигорськіту в якості підложки для іммобілізації наночастинок заліза показало їх перспективність для синтезу залізовмісних нанорозмірних сорбентів. При цьому органофілізація поверхні частинок мінералу з використанням катіонного ПАР ГДТМА дає змогу одержати матеріал з кращими сорбційними властивостями, завдяки утворенню на такій поверхні часточок Fe^0 значно меншого розміру.

РОЗДІЛ 5

ТЕХНОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАЛІЗОВМІСНИХ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ ОРГАНОГЛИН

5.1 Визначення оптимального вмісту ПАР та Fe⁰ у композитах

З метою вибору катіонної ПАР для модифікації поверхні силікатних мінералів були проведені дослідження структури дисперсій палигорськиту та їх сорбційні властивості по відношенню до іонів важких металів. Результати досліджень підтвердили закономірність зміни структури та сорбційних властивостей дисперсій палигорськиту модифікованого катіонними ПАР з різною довжиною алкільних ланцюгів [263].

При поступовому збільшенні вмісту ПАР в системі для ГДТМА, АБДМА та ДДТМА спочатку спостерігається флокуляція дисперсії внаслідок гідрофобізації поверхні та утворення геміміцел на поверхні мінералу. Проте, найвищу здатність до зміни поверхні мінералу та утворення геміміцел із розглянутих ПАР може забезпечити тільки ГДТМА. У випадку АБТМА та ДДТМА спостерігається часткова гідрофобізація поверхні, що унеможливорює іонообмінні реакції. Що стосується використання ТМА для синтезу органопалигорськиту, то можна стверджувати, що введення коротколанцюгових алкіламонійних солей при синтезі майже не впливає на флокуляцію суспензії, але додавання даного ПАР доцільне в якості стабілізатору дисперсій. Результати зміни структури дисперсій палигорськиту модифікованого катіонними ПАР з різною довжиною алкільних ланцюгів приведені у таблиці 5.1.

Дослідження сорбційних властивостей палигорськиту модифікованого катіонними ПАР з різною довжиною вуглеводневого ланцюга по відношенню до аніонів (Cr(VI)) та катіонів (Co(II)) важких металів показало, що зміна гідрофільної поверхні глинистих мінералів та гідрофобну дозволяє підвищити

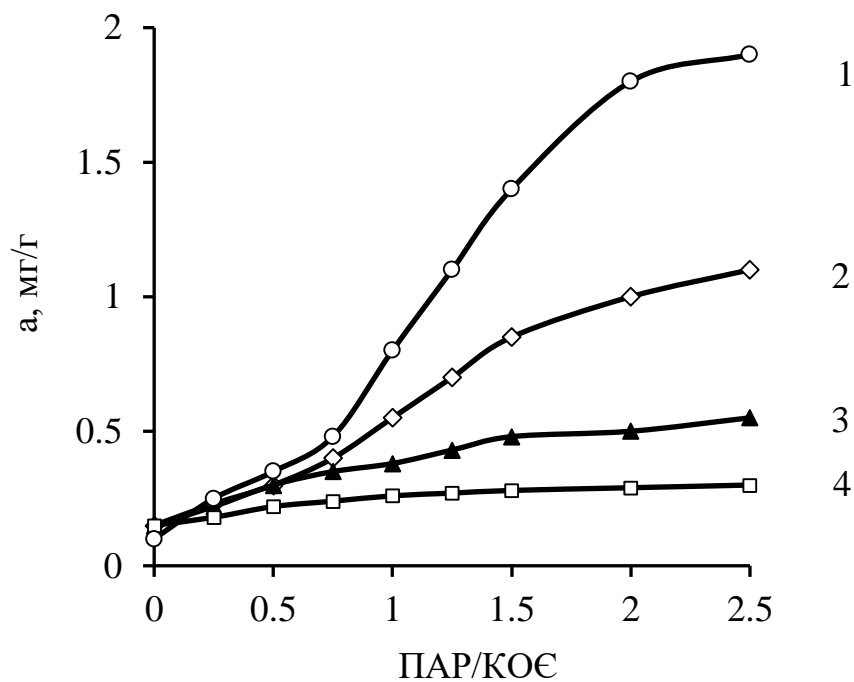
сорбційні властивості композиту по відношенню до аніонів важких металів. Результати сорбційних досліджень представлені на рис. 5.1. та 5.2. відповідно.

Таблиця 5.1 – Зведені дані зміни структури дисперсій палигорськіту модифікованого катіонними ПАР з різною довжиною алкільних ланцюгів

| ПАР/КОЄ | Висота осаду, % | | | |
|---------|-----------------|-------|-------|-----|
| | ГДТМА | АБДМА | ДДТМА | ТМА |
| 0 | 99 | 99 | 99 | 99 |
| 0,25 | 96 | 96 | 96 | 98 |
| 0,5 | 83 | 80 | 78 | 97 |
| 0,75 | 52 | 58 | 62 | 96 |
| 1 | 38 | 45 | 53 | 96 |
| 1,25 | 43 | 47 | 54 | 96 |
| 1,5 | 60 | 60 | 56 | 96 |
| 2 | 75 | 68 | 58 | 97 |
| 2,5 | 85 | 74 | 59 | 98 |

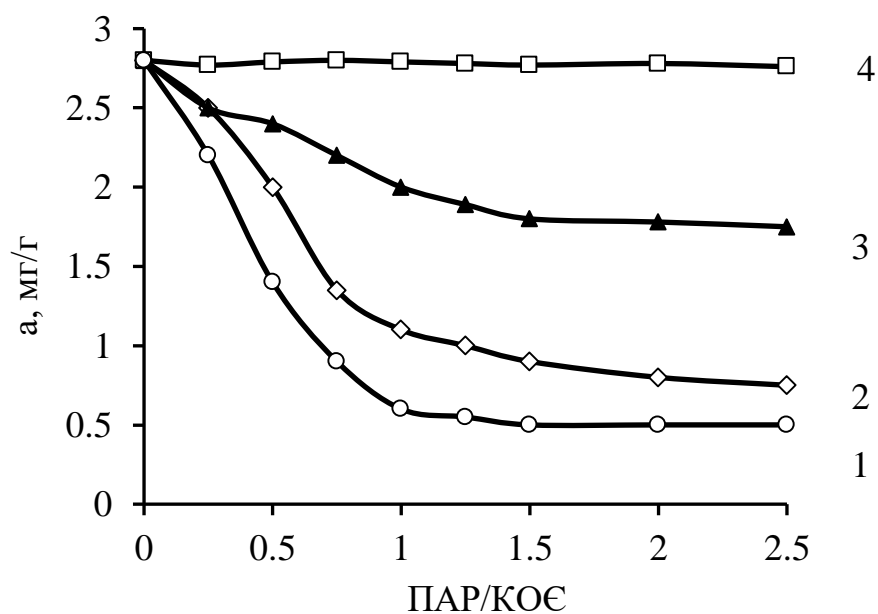
Поверхня глинистих мінералів є катіонообмінником, тому здатна вилучати катіони важких металів. В наслідок модифікації поверхні силікату катіонними ПАР спостерігаємо суттєве зниження адсорбції Co(II) , що пояснюється утворенням геміміцел, які починають зростати у розмірах та перекривають катіонообмінні центри на поверхні силікату.

Внаслідок адсорбції катіонного ПАР на поверхні мінералу відбувається поступове її перезарядження з негативної до позитивної. Для таких органоглин спостерігається підвищення адсорбції аніону Cr(VI) . Описані механізми характерні для довголанцюгових катіонних ПАР. При зменшенні довжини вуглеводневого ланцюга відбувається зниження адсорбційних властивостей відносно аніонів та низька сорбційна здатність відносно катіонів, що пояснюється нестійкістю другого шару геміміцел.



1- ГДТМА, 2 – АБТМА, 3 – ДДТМА, 4 – ТМА

Рисунок 5.1 – Адсорбція Cr(VI) палигорськітом модифікованим катіонними ПАР



1- ГДТМА, 2 – АБТМА, 3 – ДДТМА, 4 – ТМА

Рисунок 5.2 – Адсорбція Co(II) палигорськітом модифікованим катіонними ПАР

Проте, перший шар тримається досить міцно, і внаслідок своїх гідрофобних властивостей не має схильності до іонообмінної адсорбції. Адсорбція хрому і кобальту на палигорськіті, модифікованому ТМА, не зазнає значних змін порівняно з вихідним і виконує роль стабілізатора дисперсії.

Аналіз результатів проведених досліджень підтвердив, що модифікація поверхні глинистих мінералів з метою отримання органоглин з високими сорбційними властивостями по відношенню до аніонів важких металів та здатності змінювати поверхню мінералу з гідрофільної на гідрофобну найбільш ефективно відбувається у разі використання ГДТМА.

Також проведено додаткові дослідження сорбційних властивостей монтморилоніту модифікованого ГДТМА по відношенню до іонів Cr(VI) ($C_0=10$ мг/дм³, рН=7). Аналіз результатів сорбційних експериментів даними органоглинами, модифікованими при різних значеннях ПАР/КОЄ показав, що при збільшенні вмісту ПАР у композитах зростає ступінь вилучення Cr(VI) (рис. 5.3).

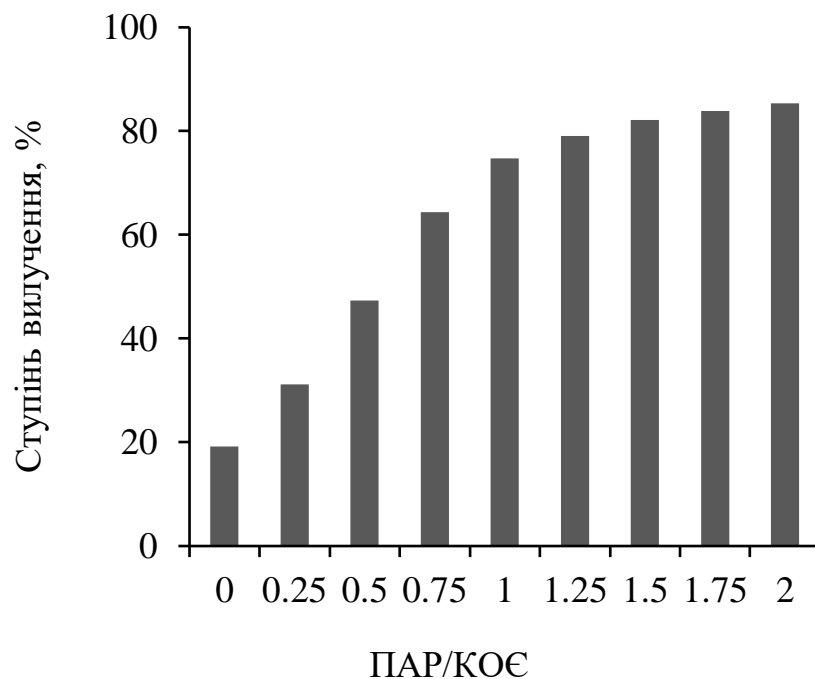
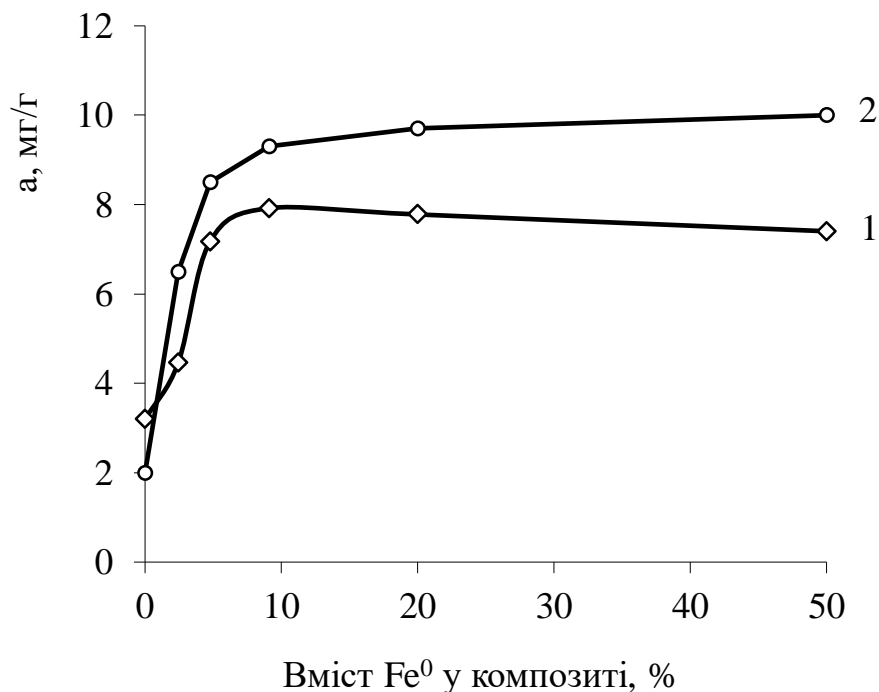


Рисунок 5.3 – Ступінь вилучення Cr(VI) палигорськітом модифікованим ГДТМА при різних значеннях ПАР/КОЄ

Дослідження показують, що при збільшенні ступеня модифікації поверхні мінералу (ПАР/КОЄ=1 та більше) молекули ГДТМА розміщуються не лише на бокових поверхнях, але і у міжшаровому просторі монтморилоніту та, ймовірно, лише частково доступні для реакції з забруднювачем [264]. Очевидно також, що частина ГДТМА, що не пов'язана з мінеральною поверхнею також бере участь у видаленні Cr(VI) з розчину осадженням алкіламмоній хромату. Таким чином, модифікацію поверхні монтморилоніта ПАР/КОЄ = 1 визначено як оптимальну [264]. Така орагноглина характеризується високими значеннями адсорбції по відношенню до аніонів важких металів та радіонуклідів, а також, завдяки своїй гідрофобності легко вилучаються з водних середовищ.

Для визначення впливу вмісту нанодисперсного Fe^0 у композиті на величини сорбції кобальту та урану були проведені сорбційні експерименти. Як видно з рисунку 5.4, ефективність вилучення іонів металів із водних середовищ



1 – сорбція $Co(II)$; 2 – сорбція $U(VI)$

Рисунок 5.4 – Вплив вмісту Fe^0 в зразках Fe^0 -ОПГ на сорбцію важких металів та радіонуклідів

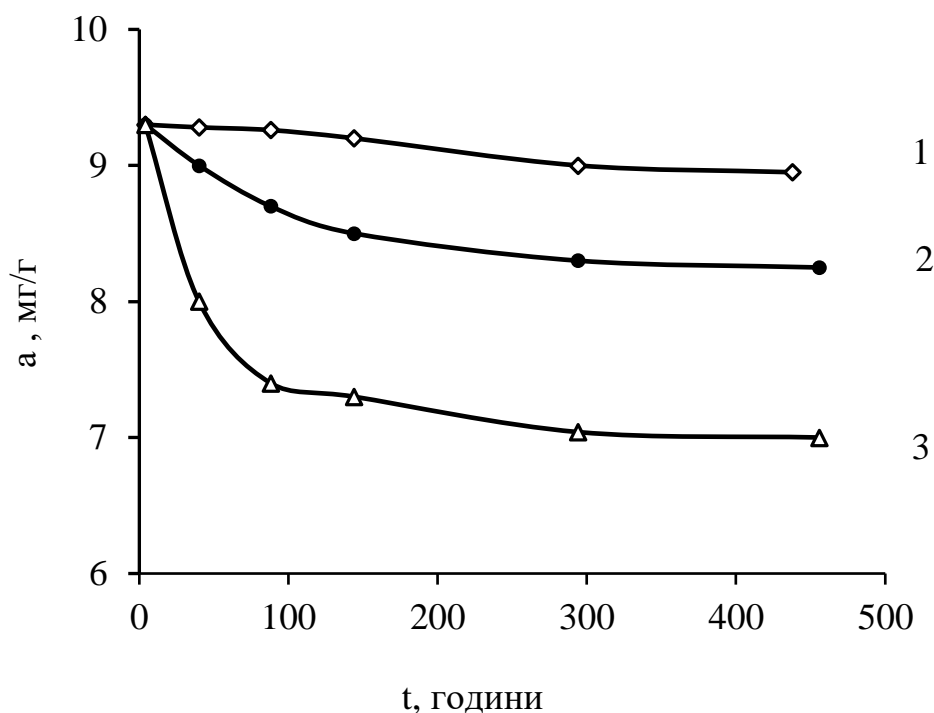
органопалигорськітом, модифікованими нанорозмірним залізом, суттєво залежить від масового співвідношення Fe^0 : мінерал.

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 $Co(II)$.

5.2 Вивчення стабільності отриманих залізовмісних композитів на основі палигорськіту

Важливим з практичної точки зору є питання про тривалість збереження сорбційної активності одержаних зразків. Визначено, що всі сорбенти при тривалому зберіганні 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. 5.5, крива 1), помітно не змінилися протягом достатньо тривалого часу (до 500 годин). В той же час, значне зниження сорбційних властивостей фіксується у зразків, що зберігалися в аеробних умовах, в ексікаторі над водою (рис. 5.5, крива 3). Незначне зниження сорбційних властивостей 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. 5.5, крива 2) [197].

Таким чином, можна стверджувати, що отримано стабілізоване Fe^0 на поверхні органопалигорськіту. Даний матеріал в анаеробних умовах і у вигляді водно-спиртової суспензії зберігає свої сорбційні властивості тривалий час та може бути використаний в якості ефективного сорбенту для вилучення неорганічних токсикантів як у вигляді порошку, так і у вигляді суспензії.



1 – анаеробні умови, 2 – водно-спиртова суспензія, 3 – аеробні умови

Рисунок 5.5 – Залежність сорбційних характеристик зразків Fe^0 -ОПГ від тривалості зберігання на прикладі видалення іонів $\text{Co}(\text{II})$

5.3 Структурно-механічні властивості дисперсій на основі монтморилоніту

Для встановлення можливості використання дисперсій залізовмісних матеріалів у новітніх природоохоронних технологіях *in situ* було досліджено їх реологічні властивості.

Відомо, що водні дисперсії монтморилоніту здатні утворювати стійкі колоїдні системи, що обумовлено взаємодією частинок мінералу між собою. Для монтморилоніту характерне утворення безперервної сітки типу «ребро-грань», що пов'язане з кардинальними відмінностями в хімії поверхні базальних і бічних граней їх частинок [265]. Для таких дисперсій характерна структура, в якій негативно заряджені базальні поверхні частинок взаємодіють з позитивно зарядженими бічними гранями інших частинок [266].

Для визначення умов модифікації монтморилоніту катіонними ПАР з метою отримання стійких суспензій проведено дослідження флокуляції систем ПАР-ММТ шляхом розшарування суспензій [267] та реологічні дослідження дисперсій ММТ та його органомодифікованих форм [264].

Результати досліджень розшарування суспензій органомонтморилоніту в залежності від ПАР/КОЄ підтверджують, що система залишається стійкою при модифікації ММТ катіонною ПАР у співвідношенні ПАР/КОЄ від 0 до 0,25 (таблиця 5.2).

Таблиця 5.2 - Ступінь розшарування суспензії на основі монтморилоніту

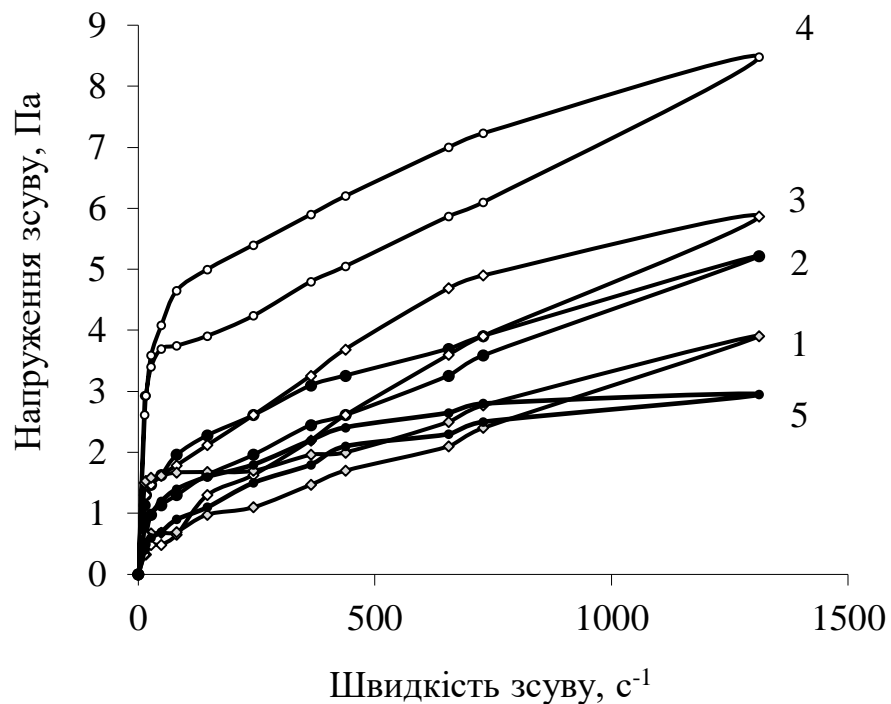
| ПАР/КОЄ | 0 | 0,05 | 0,1 | 0,25 | 0,5 | 0,75 | 1 | 1,25 | 1,5 | 1,75 | 2,0 |
|---------------------|----|------|-----|------|-----|------|----|------|-----|------|-----|
| Висота суспензії, % | 99 | 99 | 99 | 97 | 78 | 57 | 39 | 43 | 70 | 85 | 92 |

На основі даних результатів аналізу було проведено вивчення реологічних характеристик дисперсій ММТ у присутності ГДТМА. Для досліджень відібрані зразки із ступенем модифікації мінералу ПАР/КОЄ=0÷0,4 (таблиця 5.3).

Таблиця 5.3 – Назва і склад зразків на основі монтморилоніту для реологічних досліджень

| № зразка | Позначення | Метод синтезу сорбенту |
|----------|-------------------------|--|
| 1 | ММТ | Na – монтморилоніт |
| 2 | ОММТ _p -0,05 | ММТ модифікований ГДТМА при ПАР/КОЄ=0,05:1 |
| 3 | ОММТ _p -0,1 | ММТ модифікований ГДТМА при ПАР/КОЄ=0,1:1 |
| 4 | ОММТ _p -0,2 | ММТ модифікований ГДТМА при ПАР/КОЄ=0,2:1 |
| 5 | ОММТ _p -0,4 | ММТ модифікований ГДТМА при ПАР/КОЄ=0,4:1 |

Реологічні дослідження дисперсій монтморилоніту і його органомодифікованих форм підтверджують значний вплив ПАР на структурно-механічні властивості дисперсій. На рис. 5.6 представлено реологічні криві течії суспензій вихідного монтморилоніту та у присутності катіонної ПАР. Як видно з представлених даних, реологічні криві мають типовий для глинистих дисперсій вигляд з чітко вираженими граничними напруженнями зсуву та петлями гістерезису, що вказує на формування тиксотропних структур.



1 – ММТ; 2 – ОММТ_p-0,05; 3 – ОММТ_p-0,1;
4 – ОММТ_p-0,2; 5 – ОММТ_p-0,4.

Рисунок 5.6 – Залежність напруження зсуву від швидкості зсуву для дисперсій на основі монтморилоніту

При додаванні ГДТМА до суспензій монтморилоніту у кількостях до КОЄ/ПАР=0,2 не спостерігаємо втрати агрегативної стійкості дисперсії. Присутність ПАР у суспензії монтморилоніту у таких кількостях відіграє роль стабілізатора. Таке збільшення міцності структури в діапазоні концентрацій

ГДТМА від 0 до 1,8 г/дм³ відбувається завдяки гідрофобній взаємодії алкільних частин іонів ПАР, які адсорбовані на різних частинках монтморилоніту. У даному діапазоні концентрацій напруження зсуву і площа гістерезису збільшуються із підвищенням вмісту ПАР.

При збільшенні концентрації ГДТМА дані показники досягають практично нульових значень при концентрації ПАР [264]. При цьому ми спостерігаємо розшарування суспензії та утворення осаду. Це пов'язано з поступовою ліофобізацією поверхні частинок і, як наслідок, зменшенням термодинамічної стійкості колоїдної системи з полярним рідким середовищем [268, 269]. Відбувається руйнування безперервної структурної сітки, що призводить до утворення щільного осаду [270].

Параметри рівняння Шведова-Бінгама, отримані на основі реологічних кривих течії досліджених суспензій, наведено в табл. 5.4.

Таблиця 5.4 – Реологічні параметри зразків суспензій вихідного та органомодифікованих монтморилонітів

| Зразок | Граничне напруження зсуву, τ_0 , Па | Пластична в'язкість, η , Па·с |
|--------------------------|--|------------------------------------|
| ММТ _р | 1,8 | 0,026 |
| ОММТ _р (0,05) | 2,3 | 0,040 |
| ОММТ _р (0,1) | 4,0 | 0,045 |
| ОММТ _р (0,2) | 4,5 | 0,065 |
| ОММТ _р (0,4) | 1,9 | 0,030 |

Дослідження процесів структуроутворення в дисперсіях монтморилоніту показало, що характер залежності структурно-механічних характеристик від концентрації катіонних ПАР має екстремальний характер. Максимуми на кривих залежності граничного напруження зсуву від концентрації ПАР відповідають формуванню безперервної сітки між частинками монтморилоніту. При використанні в якості модифікатора поверхні ГДТМА граничне

напруження зсуву має чітко виражений максимум (4,5 Па) для зразка монтморилоніту модифікованого ГДТМА при умовах ПАР/КОЄ=0,2/1. Зразок ОММТ_p(0,01) також показали достатньо високі значення граничного напруження зсуву (4,0 Па) та пластичної в'язкості, що вказує на формування тиксотропних структур. Отримані результати є основою при визначенні оптимальних параметрів для синтезу сидементаційно стійких залізовмісних дисперсій на основі органомонтморилоніту. З метою встановлення можливості застосування композиційних матеріалів для захисту підземних вод від забруднення шляхом створення активних реакційних бар'єрів було досліджено особливості реологічної поведінки дисперсій органомонтморилоніту з нанесеним шаром нанорозмірного Fe⁰. Склад зразків, взятих для аналізу представлені у таблиці 5.5.

Таблиця 5.5 - Назва і склад зразків для реологічних досліджень залізовмісних зразків

| № зразка | Позначення | Метод синтезу сорбенту |
|----------|-------------------------------|--|
| 1 | ОММТ _p | ММТ модифікований ГДТМА при ПАР/КОЄ=0,1:1 |
| 2 | ОММТ _p /Fe (0,01) | ОММТ _p модифікований Fe ⁰ при m _{ОММТ} / m _{Fe} =1:0,01 |
| 3 | ОММТ _p /Fe (0,025) | ОММТ _p модифікований Fe ⁰ при m _{ОММТ} / m _{Fe} =1:0,025 |
| 4 | ОММТ _p /Fe (0,1) | ОММТ _p модифікований Fe ⁰ при m _{ОММТ} / m _{Fe} =1:0,1 |
| 5 | ОММТ _p /Fe (0,2) | ОММТ _p модифікований Fe ⁰ при m _{ОММТ} / m _{Fe} =1:0,2 |

Концентрація органомонтморилоніту взята в діапазоні, що забезпечує отримання стійких, придатних для закачування, суспензій з добре вираженими тиксотропними властивостями. Концентрація нанорозмірного нуль-валентного заліза відповідає інтервалу значень, необхідних для здійснення технологічного процесу очищення забруднених вод [266].

Реологічні дослідження дисперсій органоментморилоніту і його модифікованих форм підтверджують значний вплив Fe^0 на реологічні властивості дисперсії. Дані про вміст органоментморилоніту та заліза у використаних водних суспензіях наведено в табл. 5.6.

Таблиця 5.6 – Склад суспензій монтморилоніту (густина, $г/см^3$: монтморилоніту – 2,0; заліза – 7,8)

| Зразок | Концентрація масова, % | | Об'ємна частка, % | |
|-------------------------------|------------------------|------|-------------------|---------------------|
| | ОММТ | Fe | ОММТ | Fe |
| ОММТ _p | 2 | - | 1 | - |
| ОММТ _p /Fe (0,01) | 2 | 0,02 | 1 | $2,6 \cdot 10^{-2}$ |
| ОММТ _p /Fe (0,025) | 2 | 0,05 | 1 | $6,4 \cdot 10^{-2}$ |
| ОММТ _p /Fe (0,1) | 2 | 0,2 | 1 | $2,6 \cdot 10^{-1}$ |
| ОММТ _p /Fe (0,2) | 2 | 0,4 | 1 | $5,1 \cdot 10^{-1}$ |

На рис. 5.7. представлено реологічні криві течії дисперсій органоментморилоніту та отриманих залізовмісних наноматеріалів на його основі. Як видно з представлених даних, реологічні криві мають типовий для глинистих дисперсій вигляд з чітко вираженими граничними напруженнями зсуву та петлями гістерезису.

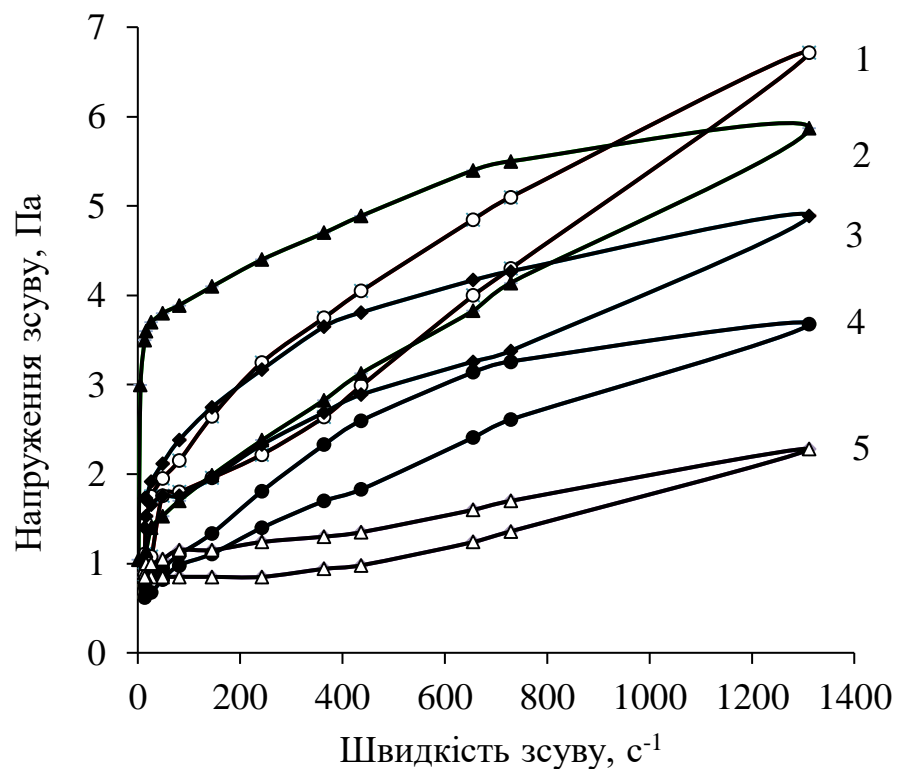
Для аналізу одержаних результатів була використана реологічна модель Шведова-Бінгама, яка характеризується двома параметрами: τ_0 – граничним напруженням зсуву і пластичною в'язкістю – η :

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot D,$$

де τ – напруження зсуву, Па; D – швидкість зсуву, $с^{-1}$.

Експериментальні дані реологічних досліджень показують, що зі збільшенням вмісту заліза в зразках граничне напруження та пластична

в'язкість зменшуються. Для зразка $\text{OMMT}_p/\text{Fe}(0,01)$ (крива 2, рис. 5.7) спостерігаємо підвищення граничного напруження зсуву у порівнянні з дисперсією органоментморилоніту. Але для наступних зразків з вищим вмістом заліза (криві 3-5, рис. 5.7) спостерігається зниження граничного напруження зсуву та зменшення площі петлі гістерезису кривих течії, що свідчить про зниження енергії руйнування тиксотропної структури суспензії та зниження міцності.



1 – OMMT_p , 2 – $\text{OMMT}_p/\text{Fe}(0,01)$, 3 – $\text{OMMT}_p/\text{Fe}(0,025)$,
4 – $\text{OMMT}_p/\text{Fe}(0,1)$, 5 – $\text{OMMT}_p/\text{Fe}(0,2)$

Рисунок 5.7 – Реологічні криві течії водних дисперсій композитів на основі монтморилоніту

На основі реологічних кривих течії досліджених суспензій було обраховано параметри рівняння Шведова-Бінгама (таблиця 5.7).

Таблиця 5.7 - Реологічні параметри суспензій монтморилоніту

| Зразок | Граничне напруження зсуву, τ_0 , Па | Пластична в'язкість, η , Па·с |
|------------------------------|--|------------------------------------|
| ОММТ _p | 2,2 | 0,0051 |
| ОММТ _p /Fe(0,01) | 3,8 | 0,0045 |
| ОММТ _p /Fe(0,025) | 2,4 | 0,0037 |
| ОММТ _p /Fe(0,1) | 1,6 | 0,0032 |

Аналіз одержаних реологічних даних показує, що так само як у дисперсіях органомонтморилоніту, так і в водних дисперсіях Fe⁰-ОММТ формуються тиксотропні коагуляційно-конденсаційні структури, котрі характеризуються достатньо високими значеннями структурно-механічних характеристик. Такі суспензії залишаються псевдопластичними, що забезпечує їх надійне закачування у стінові скважини проникних реакційних бар'єрів та дозволяє їх використовувати у новітніх природоохоронних технологіях, заснованих на знешкодженні забруднених небезпечними органічними та неорганічними токсикантами підземних вод *in situ* [160].

Схема очищення підземних вод стабілізованим Fe⁰ на поверхні ОММТ та принцип відбору проб забруднених природних вод показана на рис. 5.8.

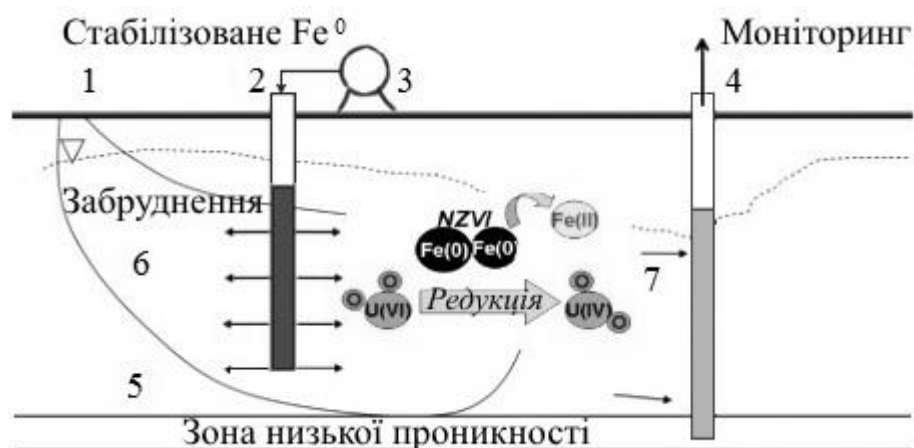


Рисунок 12 – Схема очищення підземних вод залізовмісними композитами на місці встановлення бар'єру у ґрунті

1 – джерело забруднення; 2 – свердловина для закачування суспензії залізовмісного композиту (стабілізованого Fe⁰); 3 – насос; 4 – свердловина для проведення моніторингу очищення підземних вод; 5 – зона низької проникності; 6 – забруднена вода; 7 – очищена вода.

5.4 Дослідна перевірка композиційних силікатних сорбентів для очищення вод від важких металів та радіонуклідів

Лабораторні дослідження сорбційних властивостей синтезованих залізовмісних сорбентів на основі органомодифікованих силікатів доводить їх значну ефективність по відношенню до іонів Cr(VI), Co(II) та U(VI) у порівнянні з вихідними матеріалами, їх органомодифікованими формами, нанорозмірним нуль-валентним залізом, а також залізовмісними композитами на основі вихідних глинистих мінералів.

Перевірка ефективності розробленого сорбенту на модельних водах з вмістом іонів Co(II), Cr(VI) та U(VI) 1 мг/дм³ при рН=7 свідчить, що у всіх випадках вилучення токсикантів досягає норм ГДК (рис. 5.9).

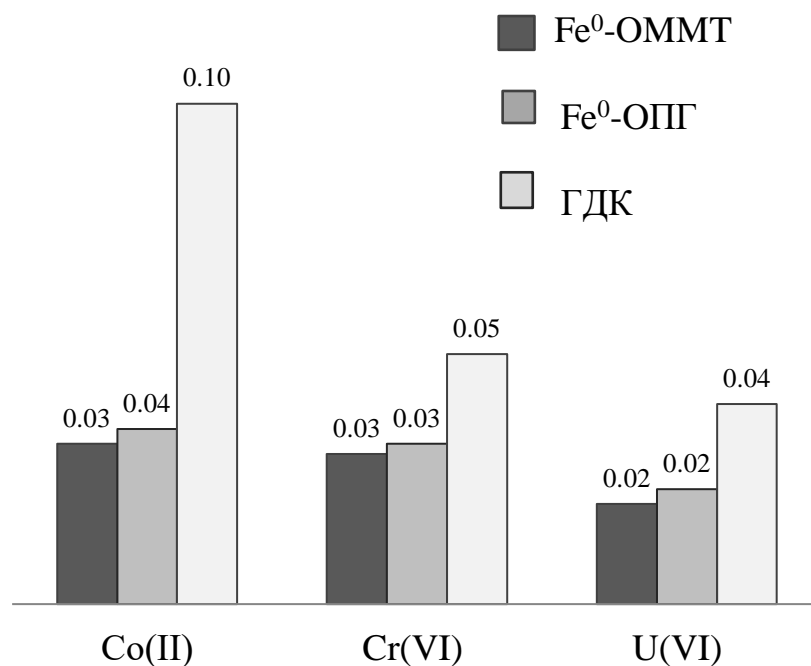


Рисунок 5.9 – Порівняння залишкових концентрацій іонів Co(II),Cr(VI) та U(VI) з ГДК, мг/дм³ після очищення вод синтезованими залізовмісними сорбентами

Дослідна перевірка ефективності композиційних сорбентів проведена Українським науково-дослідним та проектно-розвідувальним інститутом промислової технології (м. Жовті Води), акт випробування від 10.10.2016 р. Для досліджень використовували залізовмісні композиційні матеріали на основі органомонтморилоніту та проби підземних вод, відібраних в районі техногенного впливу сховища рідких відходів переробки уранових руд Східного гірничо-збагачувального комбінату (м. Жовті Води).

Дослідження проводили в статичному режимі за анаеробних умов в атмосфері азоту, тривалість процесу становила 24 год. Результати випробувань наведено в табл. 5.8.

Таблиця 5.8 – Результати очищення підземної води від U(VI)

| Сорбент | Концентрація до очищення / після очищення (мг/дм ³) | | | |
|-----------------------|---|------------------|----------------------------------|-----------|
| | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ + K ⁺ | U(VI) |
| Fe ⁰ -ОММТ | 410/405 | 148/142 | 401/387 | 0,21/0,02 |

Отримані результати свідчать, що використання запропонованих залізовмісних матеріалів на основі органомонтморилоніту в якості активного завантаження дозволяє зменшити вміст урану в очищених водах до значень менше 0,04 мг/дм³ в очищених водах, що відповідає вимогам норм радіаційної безпеки України (НРБУ-97/Д-2000) для джерел водопостачання (менше 1 Бк/дм³) та підтверджує ефективність використання одержаних матеріалів для вилучення урану (VI) із мінералізованих підземних вод в місцях видобування та переробки радіоактивних уранових руд.

Таким чином, дослідження підтвердили збільшення обсягів практичного використання природних силікатних матеріалів сприяє комплексному вирішенню питань екології, ресурсозбереження і технології виробництва сорбентів для вилучення іонів U(VI) з водних розчинів.

5.5 Технологічна схема виробництва залізовмісних наноматеріалів на основі органофілізованого монтморилоніту

На підставі результатів досліджень запропоновано технологічну схему (рис. 5.10) одержання залізовмісного сорбенту на основі монтморилоніту для очищення підземних вод від забруднення стічними водами переробки уранових руд Східного гірничо-збагачувального комбінату (м. Жовті Води). Одержання композиційного сорбенту базується на використанні дешевої силікатної сировини (природних глин) та доступних реагентів (ферум (II) сульфату), борогідриду натрію, ГДТМА) і не потребує складного технологічного обладнання. Крім того, розчин, який утворюється при промиванні сорбенту, містить, в основному, іони Na^+ і Cl^- , а тому для його знесолення запропоновано використовувати метод зворотного осмосу. Таке рішення дозволяє повторне використання очищеної води.

Концентрат хлориду натрію після висушування можна використовувати в якості технічної солі. Утилізація відпрацьованого сорбенту можлива за керамічною технологією.

Пояснення до технологічної схеми:

- 1 - бункер з бентонітовою глиною; 2 – бункер з катіонною ПАР (ГДТМА);
- 3 – бункер з реактивом $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 4 - бункер з реактивом NaBH_4 ;
- 5 – бак для підготовки розчину ПАР; 6 - бак підготовки суспензії бентоніту;
- 7 – бак для підготовки розчину феруму (II) сульфату; 8 - бак для підготовки розчину натрій борогідриду; 9 – реактор для синтезу залізовмісних сорбентів;
- 10 – накопичувальна ємність, 11 – накопичувальна ємність суспензії залізовмісного композиту; 12 - вагові дозатори; 13 – датчики температури;
- 14 – датчик рівня суспензії; 15 – фільтр; 16 – сушарка;
- 17 – вакуумний сепаратор; 18 – вакуумний насос; 19 – блок зворотного осмосу;
- 20, 21 – накопичувальні ємності; 22 – накопичувальний бункер сорбенту,
- 23, 24 - насоси.

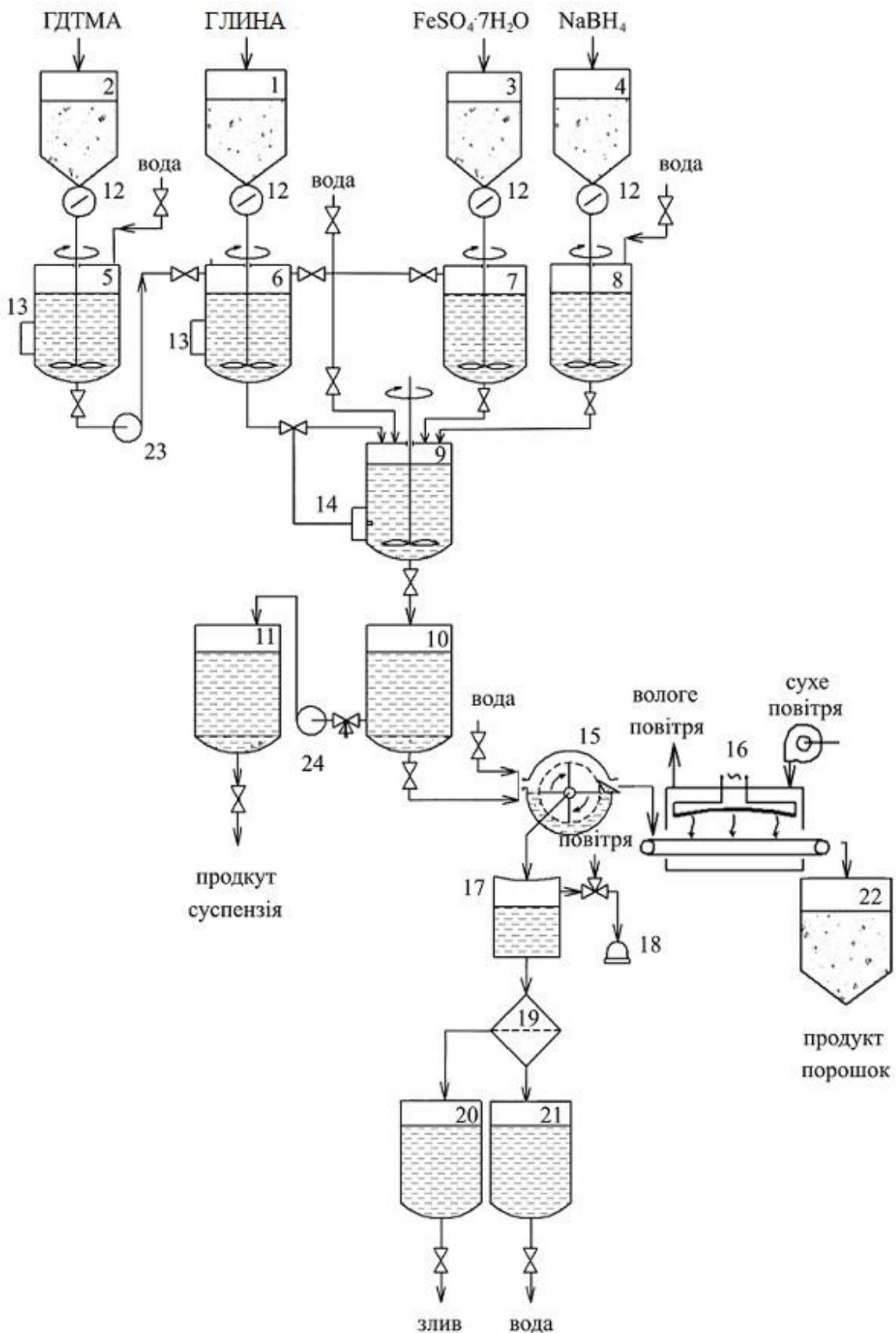


Рисунок 5.10 – Технологічна схема виробництва залізовмісного нанокompозиту для очищення вод від забруднення радіонуклідами та важкими металами

5.6. Визначення шляхів утилізації відходів сорбційного очищення вод від сполук хрому(VI), кобальту (II) та урану (VI) синтезованими сорбентами

Утилізація відходів сорбційного очищення забруднених вод від сполук хрому(VI), кобальту (II) та урану (VI) синтезованими сорбентами пропонується по керамічній технології.

Використання високотемпературних технологій для утилізації відходів залізовмісних сорбентів на основі глинистих мінералів таких, як монтморилоніт та палигорськіт, зумовлено властивостями глинистих складових, які надають формувальним керамічним масам пластичності, зберігають міцність у процесі сушки та випалу, а також при спіканні та не викликає зміни форми виробів.

При підвищенні температури в глинистих мінералах відбувається дегідратація сорбованих іонів і їх зближення з силікатною матрицею, що супроводжується їх структурною перебудовою та виникненням мікрокристалічних рентгеноаморфних фаз.

При досягненні температур 900-1100 °C швидкість дифузійних процесів різко зростає, що зумовлює можливість міграції іонів важких металів та радіонуклідів углиб силікатної матриці. Таким чином, термообробка відпрацьованих сорбентів або керамічних мас на їх основі дозволяє формувати міцні кристалізаційні структури.

Таким чином, відходи сорбційного очищення вод від сполук хрому(VI), кобальту (II) та урану (VI) синтезованими сорбентами закріплюються в утворених керамічних та скляних матрицях, що дає змогу міцно їх зафіксувати та не допустити вилугування навіть під дією достатньо агресивних середовищ і тим самим *унеможливити* повторне забруднення довкілля.

Термооброблені сорбенти підлягають ізоляції та зберіганню в спеціально відведених місцях.

Висновки до розділу 5

Дослідження впливу вмісту Fe^0 у порошкоподібному композиті на сорбційні властивості по відношенню до іонів важких металів та радіонуклідів показало, що оптимальний вміст Fe^0 складає до 10% маси сорбенту.

Дослідження процесів структуроутворення в дисперсіях монтморилоніту показало, що вони залишаються агрегативно і седиментаційно стійкими при ступені модифікації мінералу $PAR/KOC = 0,1 \div 0,2$. Отримані результати є основою при визначенні оптимальних параметрів синтезу залізовмісних сорбентів на основі глинистих мінералів та можливості використання їх у проникних бар'єрах з метою вилучення іонів важких металів та радіонуклідів із підземних вод.

Реологічні дослідження залізовмісного композиту на основі органомонтморилоніту доводять, що водні дисперсії одержаного матеріалу залишаються агрегативно і седиментаційно стійкими при вмісті заліза у твердій фазі до 1 %, що дає можливість використовувати його у новітніх природоохоронних технологіях, заснованих на знешкодженні забруднених небезпечними неорганічними токсикантами підземних вод *in situ*, шляхом закачуванні водних дисперсій наноматеріалу у забруднені шари ґрунту.

Дослідження залежності сорбційних характеристик зразків Fe^0 - ОПГ від тривалості їх зберігання на прикладі видалення іонів $Co(II)$ підтвердило, що отримано стабілізоване Fe^0 на поверхні органопалигорськіту. Даний матеріал в анаеробних умовах і у вигляді водно-спиртової суспензії зберігає свої сорбційні властивості тривалий час.

Дослідна перевірка залізовмісних сорбуючих матеріалів в якості активного завантаження підтвердила зменшення вмісту урану від 10 мг/дм^3 в забруднених підземних водах до значень менше $0,04 \text{ мг/дм}^3$ в очищених водах, що відповідає вимогам норм радіаційної безпеки України (НРБУ-97/Д-2000) для джерел водопостачання (менше 1 Бк/дм^3) та підтверджує ефективність використання одержаних високоефективних матеріалів для вилучення

урану (VI) із мінералізованих підземних вод в місцях видобування та переробки радіоактивних уранових руд.

Доведено, що зміна гідрофільно-гідрофобного балансу силікатної поверхні дозволяє підвищити сорбційні властивості композиту по відношенню до неорганічних токсикантів, а також стабілізувати суспензію.

При очищенні стічних вод від неорганічних забруднювачів (важких металів, радіонуклідів) іони-токсиканти при термообробці можуть мігрувати в матрицю сорбенту з утворенням стабільних структур [8].

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертації вирішене важливе науково-практичне завдання очищення водних середовищ від важких металів та радіонуклідів шляхом використання композиційних залізовмісних силікатних матеріалів на основі природних глинистих мінералів, що дозволяє підвищити екологічну безпеку гірничовидобувних та інших підприємств, *попередити* забруднення навколишнього природного середовища неорганічними токсикантами.

В роботі отримано такі наукові та практичні результати:

1. Отримано композиційні сорбенти на основі органомодифікованого монтморилоніту з нанесеним шаром нанорозмірного Fe^0 . Встановлено, що обробка органомонтморилоніту нанодисперсним залізом покращує сорбційні властивості природних силікатів по відношенню до сполук $Cr(VI)$, $Co(II)$ та $U(VI)$. Показано, що величина сорбції залізовмісних матеріалів на основі органомонтморилоніту становить біля 78 мг/г для урану(VI), 55 мг/г для кобальту(II) та 23 мг/г для хрому(VI), що значно перевищує значення для вихідного монтморилоніту, а також монтморилоніту із нанесеним шаром Fe^0 .

2. Синтезовано композиційні сорбенти на основі органомодифікованого палигорськіту. Встановлено підвищення сорбційних характеристик одержаних сорбентів відносно вихідних мінералів. Показано, що нанесення шару Fe^0 на поверхню органопалигорськіту приводить до підвищення сорбційних властивостей одержаних матеріалів – до 54 мг/г для $U(VI)$, 45 мг/г для $Co(II)$ та 18 мг/г для $Cr(VI)$, що значно перевищує значення для вихідного палигорськіту, а також палигорськіту із нанесеним нанорозмірним залізом Fe^0 .

3. Показано існування взаємозв'язку між фізико-хімічними властивостями отриманих сорбентів та їх кінетичними й ємнісними характеристиками у процесах видалення іонів $Cr(VI)$, $Co(II)$ та $U(VI)$. Встановлено, що сорбція синтезованими матеріалами іонів $Cr(VI)$ та $U(VI)$ з водних розчинів відбувається за сорбційно-відновлювальним механізмом, а вилучення іонів $Co(II)$ за сорбційним.

4. Встановлено, що для отримання стабільних сорбентів на основі органофілізованих глин з нанесеним шаром нанорозмірного нуль-валентного заліза оптимальний ступінь модифікації поверхні глин становить $\text{ПАР/КОЄ}=1$, а вміст Fe^0 у порошкоподібних залізовмісних сорбентах складає 10 %. Для отримання стійких водних суспензій залізовмісних сорбентів вміст Fe^0 повинен становити до 1,0 % в розрахунку на сухий сорбент, що обумовлює доцільність їх використання при створенні в підземних шарах ґрунту реакційних бар'єрів для захисту підземних вод від забруднення.

5. Проведено дослідну перевірку ефективності очищення вод від сполук хрому(VI), кобальту(II) та урану(VI) залізовмісними сорбентами на основі органоментморилоніту та палигорськїту та встановлено, що синтезовані сорбенти забезпечують очищення водних середовищ від токсикантів до значень ГДК. Дослідна перевірка реальних мінералізованих підземних вод (м. Жовті води) від сполук урану(VI) з використанням синтезованих композитів на основі органоментморилоніту підтвердила, що синтезовані сорбенти забезпечують очищення водних середовищ від U (VI) до ГДК.

6. Запропоновано технологічні схеми очищення підземних вод від сполук важких металів та радіонуклідів залізовмісними сорбентами та одержання композиційних сорбентів, що базується на використанні дешевої силікатної сировини – природних глин.

7. Обґрунтовано напрям утилізації відпрацьованих сорбентів за керамічною технологією. Даний метод дозволяє ефективно і надійно іммобілізувати іони важких металів та радіонуклідів у керамічних матрицях і попереджує вторинне вимивання токсичних елементів у водні середовища.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ:

1. Friberg L. Biological monitoring of toxic metals: review. New York and London: Plenum Press, 1988. P. 103–126.
2. Дудник С.В., Євтушенко М.Ю. Водна токсикологія: основні теоретичні положення та їхнє практичне застосування: монографія. Київ: Видавництво Українського фітосоціологічного центру, 2013. 297 с.
3. Кармазиненко С.П., Кураєва І.В., Самчук А.І., Войтюк Ю.Ю., Манічев В.Й. Важкі метали у компонентах навколишнього середовища м. Маріуполь (еколого-геохімічні аспекти): монографія. Київ: Інтерсервіс, 2014. 168 с.
4. Константинов А.С. Общая гидробиология: ученик. Москва: Высшая школа, 1986. 469 с.
5. Осадчий В.І., Кирничний В.В., Осадча Н.М. Форми міграції важких металів розчинених у воді дніпровських водосховищ. *Наук. праці УкрНДГМІ*. 1998. №. 246. С. 105–119.
6. Линник П.Н. Тяжелые металлы в поверхностных водах Украины: Содержание и формы миграции. *Гидробиол. журн.* 1999. Т. 35. № 1. С. 22–42.
7. Клименко М.О., Бедункова О.О. Кругообіг важких металів у водних екосистемах: монографія. Рівне: НУВГП, 2008. 216 с.
8. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах: монография. Ленинград: Гидрометеоиздат, 1986. 270 с.
9. Линник П.Н. Тяжелые металлы в поверхностных водах Украины: Содержание и формы миграции. *Гидробиол. журн.* 1999. Т. 35, № 1. С. 22–42.
10. Линник Р.П., Запорожец О.А. Сравнительная оценка расчетных и экспериментальных данных о сосуществующих формах железа, кобальта и никеля в пресных поверхностных водах. *Экологическая химия*. 2003. №12 (2). С. 79–92.

11. Osadchy V., Osadcha N., Nabyvanets Yu. Modelling of trace metal migration forms in water of the Dnieper reservoirs. *Ekologija, Vilnous*. 2003. №2. P. 63–67.
12. Осадчий В.І., Мостова Н.М. Закономірності формування хімічного складу і якості води водойми-охолоджувача Запорізької АЕС. *Наук. записки Тернопільського нац. пед. ун-ту ім. В.Гнатюка. Серія: біологія*. 2005. № 3(26). С. 330–332.
13. Пляцук Л.Д., Мельник О.С. Аналіз технологій очистки гальванічних стоків в Україні. *Вісник Сумського державного університету. Серія Технічні науки*. 2008. №2. С. 116–121.
14. Перепелиця О.П. Екохімія та ендоекологія елементів: довідник з екологічного захисту. Київ: НУХТ, Екохім, 2004. 736 с.
15. Notice of the first priority list of hazardous substances that will be the subject of toxicological profiles, in: USDHHS-USEPA, Vol. 52, Federal Register, 1987, P. 12866–12874.
16. Swarnkar V., Agrawal N., Tomar R. Sorption of chromate by HDTMA-exchanged zeolites. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. J. Chem. Pharm. Res.* 2011. Vol. 3, No 3. С. 520–529.
17. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища: підруч. для студ. природничих спец. вузів. Київ: Либідь, 1996. 304 с.
18. Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих вод: монографія. Київ: Наук. думка, 2007. 456 с.
19. Cranston R. E., Murray J. W. Chromium species in the Columbia River and estuary. *Limnol. Oceanogr.* 1980. Vol. 25, No 6, P. 1104–1112.
20. Микитюк О.М., Злотін О.З., Бровдій В.М. Екологія людини. Харків: ХДПУ «ОВС», 2000. 207 с.
21. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод: монография. Москва: Химия, 1989. 448 с.

22. Majdan M., Pikus S., Rzaczyn'ska Z., Mariola I., Maryuk O., Kwiatkowski R., Skrzypek H. Characteristics of chabazite modified by hexadecyltrimethylammonium bromide and of its affinity toward chromates. *Journal of Molecular Structure*. 2006. Vol. 791. P. 53–60.
23. Barceloux D.G. Cobalt. *J Toxicol Clin Toxicol*. 1999. Vol. 37. P. 201–206.
24. Пятницкий И.А. Аналитическая химия кобальта: монография. Москва: Наука, 1965. 261 с.
25. Упор Э., Мохай М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений / пер. с англ. Е.А. Краснучкиной: монография. Москва: Мир, 1985. 359 с.
26. Несмеянов А.Н. Радиохимия: учебник. Москва: Химия, 1978. 560 с.
27. Коваленко Г.Д., Волошин В.С. Основы радиационной экологии: учебник. Мариуполь: Рената, 2009. 298 с.
28. Бабенко С.П., Бадьин А.Б. Ингаляционное и перкутанное поступление в организм человека токсичных веществ в условиях повседневной производственной деятельности на предприятиях атомной промышленности. *Матем. Моделирование*. 2006, № 18 (3), С. 13–22.
29. Рудаков Д. В., Перкова Т.І. Радіогідрогеологія: навч. посіб. / Д. В. Рудаков, Т. І. Перкова. Дніпро: Держ. ВНЗ «Нац. Гірн. Ун-т», 2016. – 143 с.
30. Токарев А.Н., Щербаков А.В. Радиогидрогеология: монография. Москва: Госгеолтехиздат, 1956. 264 с.
31. Грінченко О.В., Курило М.М., Михайлов В.А. Металічні корисні копалини України: підручник. Київ: ВПЦ «Київський університет», 2006. 218 с.
32. Титаева Н. А. Ядерная геохимия: ученик. Москва: Изд-во МГУ, 2000. 336 с.
33. Сауков А.А. Геохимия: монография. Москва: Наука, 1975. 480 с.
34. Мосинец В.Н., Авдеев О.К., Мельниченко В.М. Безотходная технология добычи радиоактивных руд: монография. Москва: Энергоатомиздат, 1987. 240 с.

35. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана: ученик. Москва: Атомиздат, 1978. 336 с.
36. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов: монография. Москва: Энергоатомиздат, 1985. 184 с.
37. Корнилов А.Н., Рябчиков С.Г. Отходы уранодобывающей промышленности (радиационно-гигиенические аспекты): монография. Москва: Энергоатомиздат, 1992. 168 с.
38. Корнілович Б., Стрелко В., Кошик Ю., Павленко В. Еколого-хімічні проблеми при видобутку та переробці уранової сировини. *Вісник Національної академії наук України*. 2010. № 10. С.564 – 573.
39. Гродзинський Д.М. Радіобіологія: підручник. Київ: Либідь, 2001. 448 с.
40. Landa E.R. Uranium mill tailings: nuclear waste and natural laboratory for geochemical and radioecological investigations. *J. Environ. Radioactivity*. 2004. № 77. P. 1 27.
41. Смит Б., Макхиджани А. Новые факторы риска для здоровья от урана. *Экология и жизнь*. 2007. № 4. С. 48–52.
42. Корнілович Б.Ю., Сорокін О.Г., Павленко В.М., Кошик Ю.Й. Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості: монографія. Київ: Норма, 2011. 156 с.
43. Химия актиноидов Т.1: Пер. с англ. / под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса. Москва: Мир, 1991. 525 с.
44. Богданов Р.В., Батраков Ю.Ф., Пучкова Е.В., Сергеев А.С. Программа «Natural Analogues Studies» и проблема идентификации химического состояния урана в природных веществах. *Радиохимия*. 1999. № 41(5). С. 385–408.
45. Arnold P.L., Love J.D., Patel D. Pentavalent uranyl complexes. *Coordination Chem. Rev.* 2009. № 253. P. 1973–1978.
46. Шпак А.П., Трачевский В.В., Карбовский В.Л. Физико-химия актиноидов. Киев: Академперіодика, 2002. 258 с.

47. Боголепов А.А., Пшинко Г.Н., Корнилович Б.Ю. Влияние комплексообразователей на процессы сорбционной очистки вод, содержащих уран. *Химия и технология воды*. 2007. № 29 (1). С. 18–26.
48. IUPAC CHEMICAL DATA SERIES - № 22. Stability constants of Metal - Ion Complexes. Part B: Organic Ligands. Compiled by Perrin D.D. Oxford-New York-Toronto-Sydney-Paris-Frankfurt: Pergamon Press, 1979. 1263 p.
49. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в водных растворах: монография. Москва: Атомиздат, 1979. 192 с.
50. *Инцеди Я.* / пер. с англ. Петрухина О.М., Спивакова Б.Я. Применение комплексов в аналитической химии. Москва: Мир, 1979. 376 с.
51. IUPAC CHEMICAL DATA SERIES - № 21. Stability constants of Metal - Ion Complexes. Part A: Inorganic Ligands. Compiled by Högfeltdt E. Oxford-New York-Toronto-Sydney-Paris-Frankfurt: Pergamon Press, 1982. 310 p.
52. *Nguyen-Trung C., Begun G.M., Palmer D.A.* Aqueous uranium complexes. 2. Raman spectroscopic study of the complex formation of the dioxouranium (VI) ion with a variety of inorganic and organic ligands. *Inorg. Chem.* 1992. № 31. P. 5280 - 5287.
53. Kornilovich B.Yu., Pshinko G.N., Bogolepov A.A. Effect of EDTA and NTA on U (VI) sorption by soil clayey components. 2006. *Radiochemistry*. Vol. 48. No 6. P. 525–528.
54. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия: монография. Москва: Мир, 1968. 368 с.
55. Боголепов А.А., Пшинко Г.Н., Корнилович Б.Ю. Взаимодействие урана и кобальта с полиэтиленимином при очистке вод методом комплексообразования – ультрафильтрации. *Химия и технология воды*. 2005. Т. 27. № 4. С. 343 – 356.
56. Gavrilescu M., Pavel L.V., Cretescu I. Characterization and remediation of soils contaminated with uranium. *J. Hazard. Mater.* 2009. № 163. P. 475 510.
57. Кульский Л.А. Основы химии и химической технологии воды: монография. Київ: Наук. думка, 1991. 568 с.

58. Aieta E.M., Singley J.E., Trussell A.R., Thorbjarnarson K. W., McGuire M. J. Radionuclides in drinking water: an Overview. *Journal of American Water Works Association (J. AWWA)*. 1987. Vol. 79. № 4. P. 144–152.
59. Clifford D., Zhang Z. Modifying ion exchange for combined removal of uranium and radium. *Journal of American Water Works Association (J. AWWA)*. 1994. Vol. 86. № 4. P. 214–227.
60. Алыков Н.М., Павлова А.В., Нгуэн К.З. Сорбционное удаление из воды ионов тяжелых металлов. *Безопасность жизнедеятельности*. 2010. № 4. С. 17–20.
61. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Ленинград: Химия, 1982. 168 с.
62. Комаров В. С. Научные основы синтеза адсорбентов. Минск: Беларус. навука, 2013 181 с.
63. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. 470 с.
64. Джейкок М., Парфнт Дж. Химия поверхностей раздела фаз. Москва: Мир, 1984. С. 151.
65. Морозов Д.Ю., Шулаев М.В., Храмова И.А., Хабибуллина Л.И. Исследование адсорбции очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов. *Химическая промышленность*. 2007. Т. 84. № 3. С. 141–144.
66. Морозов Д.Ю., Шулаев М.В., Емельянов В.М., Нуруллина Е.Н. Исследование адсорбционной очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов. *Вестник Казанского технологического университета*. 2004. № 1. С. 95–98.
67. Нестеров А.В. Очистка нефтесодержащих сточных вод сочетанием экстракционных и адсорбционных методов: автореф. дис... канд. техн. наук: 03.00.16. Иваново, 2008. 16 с.
68. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические методы очистки промышленных сточных вод от поверхностно-активных веществ. Киев: Наукова думка, 1974. 158 с.

69. WHO. Guidelines for drinking water quality. Recommendations. World Health Organization. Geneva, Switzerland, 2004. 515 p.
70. ДСТУ 4808:2007. Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. [чинний від 2007-07-05]. Вид. офіц. Київ: Держспоживстандарт України, 2007.
71. E. Demirba, Adsorption of cobalt(II) ions from aqueous solution onto activated carbon prepared from hazelnut shells. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2003. № 21. С. 951–963.
72. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах / Под ред. В.В. Стрелко. Київ: Наук. думка, 2008. 304 с.
73. Філіпчук В.Л. Очищення багатокomпонентних металоміщуючих стічних вод промислових підприємств: Монографія. – Рівне: УДУВГП, 2004. 232 с.
74. Коломиец Д.Н., Трошкина И.Д., Шереметьев М.Ф., Коноплева Л.В. Сорбция урана сильноосновными анионитами из сернокислотных минерализованных растворов. *Журн. прикл. хим.* 2005. Т. 78. № 5. С. 736–740.
75. Rengaraj S., Moon S.H. Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins. *Water Res.* 2002. № 36. С. 1783–1793.
76. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов: монографія. Москва: Наука, 1988. 268 с.
77. Ласкорин Б.Н., Стрелко В.В., Стражеско Д.Н., Денисов В.И. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии: монографія. Москва: Атомиздат, 1977. 304 с.
78. Развитие физической химии на Украине / под ред. В.Д. Походенко. Київ: Наук. думка, 1989. 352 с.
79. Zhuravlev I., Zakutevsky O., Psareva T., Kanibolotsky V., Strelko V., Taffet M., Gallios G. Uranium sorption on amorphous titanium and zirconium phosphates modified by Al³⁺ or Fe³⁺ ions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2002. Vol. 254. № 1. P. 85–89.

80. Псарева Т.С., Закутевский О.И., Стрелко В.В. Сорбция урана фосфатами и фосфоросиликатами титана. *Доповіди НАН України*. 2003. № 12. С. 130–135.
81. Стрелко В.В., Псарева Т.С., Закутевский О.И., Каниболоцкий В.А., Мелешевич С.И. Сорбция урана титаносиликатными ионами. *Доповіди НАН України*. 2005. № 7. С. 142–147.
82. Misaelides P., Gallios G., Sarri S., Zamboulis D., Pavlidou E., Kantiranis N., Anousis I., Zhuravlev I., Strelko V.V. Separation of Uranium from Aqueous Solutions Using Al^{3+} - and Fe^{3+} - modified Titanium- and Zirconium Phosphates. *Separation Science and Technology*. 2006. Vol. 41. P. 97–110.
83. Zimeng Wang, Sung Woo Lee, Jeffrey G. Catalano, Juan S. Lezama-Pacheco, John R. Bargar, Bradley M. Tebo, Daniel E. Giammar. Adsorption of Uranium(VI) to Manganese Oxides: X -ray Absorption Spectroscopy and Surface Complexation Modeling. *Environ. Sci. Technol.* 2013. № 47. P. 850–858.
84. Hun Bok Jung, Maxim I. Boyanov, Hiromi Konishi, Yubing Sun, Bhoopesh Mishra, Kenneth M. Kemner, Eric E. Roden, Huifang Xu. Redox Behavior of Uranium at the Nanoporous Aluminum Oxide-Water Interface: Implications for Uranium Remediation. *Environ. Sci. Technol.* 2012. № 46. P. 7301 – 7309.
85. Wazne M., Meng X., Korfiatis G.P., Christodoulatos C. Carbonate effects on hexavalent uranium removal from water by nanocrystalline titanium dioxide. *J Hazard Mater.* 2006. Vol. 136, No 1. P. 47–52.
86. Noubactep C., Schoner A., Meinrath G. Mechanism of uranium removal from the aqueous solution by elemental iron. *J. Hazard. Mater.* 2006. Vol. B 132. P. 202–212.
87. Scott T.B., Poercu I.C., Crane R.A., Noubacter C. Nano-scale metallic iron for the treatment of solutions containing multiple inorganic contaminants. *J. Hazard. Mater.* 2011. № 186. P. 280–287.

88. Youngho Shin, Sungjun Bae, Woojin Lee. Formation of surface mediated iron colloids during U(VI) and nZVI interaction. *Advances in Environmental Research*. 2013. Vol. 2. № 3. P.167–177.
89. Duff M.C., Coughlin J.U., Hunter D.B. Uranium co-precipitation with iron oxide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2002. № 66. P. 3533–3547.
90. Jeon Byong – Hun, Dempsey B., Burgos W.D., Barnett M. Chemical Reduction of U(VI) by Fe(II) at the Solid-Water Interface Using Natural and Synthetic Fe(III) Oxides. *Environ. Sci. Technol.* 2005. Vol. 39. P. 5642–5649.
91. Ioannis A. Carbonate effects and pH-dependence of uranium sorption onto bacteriogenic iron oxides: Kinetic and equilibrium studies Katsoyiannis. *J. Hazard. Mater.* 2007. Vol. 139. P. 31–37.
92. O'Loughlin Edward J., Kelly Shelly D., Cook Russell E., Csencsits Roseann, Kemner Kenneth M. Reduction of Uranium(VI) by Mixed Iron(II)/Iron(III) Hydroxide (Green Rust): Formation of UO₂ Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 2003. Vol. 37. P. 721–727.
93. Duff M.C., Amrhein C. Uranium (VI) Adsorption on Goethite and Soil in Carbonate Solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1996. Vol. 60. P. 1393 – 1400.
94. Mahmoud W., George P. Korfiatis, Xiaoguang Meng. Carbonate Effects on Hexavalent Uranium Adsorption by Iron Oxyhydroxide. *Environ. Sci. Technol.* 2003. Vol. 37. No 16. P. 3619–3624.
95. Database John J., Mahoney Sonya A., Jakubowski Cadle. Uranyl Adsorption onto Hydrous Ferric Oxide - A Re-Evaluation for the Diffuse Layer Model. *Environ. Sci. Technol.* 2009. Vol. 43 (24). P. 9260–9266.
96. Hui Zeng H., Singh A., Basak S., Ulrich Kai-Uwe, Sahu M., Biswas P., Catalano J.G., Giammar D. E. Nanoscale size effects on uranium(VI) adsorption to hematite. *Environ. Sci. Technol.* 2009. Vol. 43, No 5. P. 1373–1378.
97. Gustafsson J.P., Dassman E., Backstrom M. Towards a consistent model for prediction of uranium (VI) removal from groundwater by ferrihydrite. *Appl. Geochem.* 2009. Vol. 24. P. 454–462.

98. Tjisse H., Willem H. Riemsdijk V., Rossberg A. A surface structural model for ferrihydrite II: Adsorption of uranyl and carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2009. Vol. 73. P. 4437–4451.
99. Xiao-qin Li, Wei-xian Zhang. Iron Nanoparticles: the Core-Shell Structure and Unique Properties for Ni (II) Sequestration. *Langmuir*. 2006. Vol. 22. P. 4638–4642.
100. Hardiljeet K. Boparai, Meera J., Denis M., O'Carroll. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *J. Hazard. Mater.* 2011. № 186. P.458–465.
101. Arnold T., Zorn T., Bernhard G., Nitsche H. Sorption of Uranium(VI) onto Phillite. *Chemical Geology*. 1998. Vol. 151, No 1 - 4. P. 129–141.
102. Konstantinou M., Demetriou A., Pashalidis I. Adsorption of Hexavalent Uranium on Dunite. *Global NEST Journal*. 2007. Vol. 9, No 3. P. 229 – 236.
103. Smiciklas I., Dimovic S., Plecas I., Mitric M. Removal of Co^{2+} from aqueous solutions by hydroxyapatite. *Water Res.* 2006. № 40. P. 2267–2274.
104. Pathak P.N., Choppin R. Gregory Kinetics and thermodynamics of uranium (VI) sorption on hydrous silica. *Radiochimica Acta*. 2007. Vol. 95, No 9. P. 507–512.
105. Venkatesan K., Sukumaran V., Antony M., Vasudeva Rao P. Extraction of uranium by amine, amide and benzamide grafted covalently on silica gel. *J. Radional. Nucl. Chem.* - 2004, Vol. 260, № 3, p. 443–450.
106. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Київ: Наук. думка, 1981. 208 с.
107. Ликлема Я. Адсорбция малых ионов. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. Москва: Мир, 1986. С. 261–288.
108. Fonseca M., Oliveira M., Arakaki L., Espinola J., Airoidi C. Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. Vol. 285, No. 1. P. 50–55.

109. Erdem E., Karapinar N., Donat R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004. Vol. 280. P. 309–314.
110. Al-Seweilem M.S. Characteristics of Lead Sorption by Zeolite Minerals. *Journal of Applied Sciences*. 2007. Vol. 7, № 13. P. 1718–1725.
111. Olmez Aytas S., Akyil S., Eral M. Adsorption and thermodynamic behavior of uranium on natural zeolite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2004. Vol. 260. № 1. P. 119–125.
112. Херблат К., Клейн К. Минералогия по системе Дэна: монография. Москва: Недра, 1982. 728 с.
113. Kornilovich B.Yu., Pshinko G.N., Kosorukov A.A., Mas'ko A.N., Spasenova L.N. Water purification from cesium-137 and strontium-90 using natural and activated laminar and laminar-band silicates. *Химия и технология воды*. 1991. Т. 13 № 11, С. 1025 – 1029.
114. Kornilovich B.Yu., Pshinko G.N., Spasenova L.N. Effect of humics on sorption of Cs-137 by mineral components of soils. *Radiochemistry*. 2000. Vol. 42, №1. P. 98–102.
115. Krishna G. Bhattacharyya, Susmita Sen Gupta. Adsorption of Chromium (VI) from Water by Clays. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. № 45, P. 7232 – 7240.
116. Krishna G. Bhattacharyya, Susmita Sen Gupta. Adsorption of Co(II) from aqueous medium on natural and acid activated kaolinite and montmorillonite separation science and technology. 2007. № 42. P. 3391–3418.
117. Cheng Gu, Hanzhong Jia, Hui Li, Brian J. Teppen, Stephen A. Boyd. Cheng Gu Synthesis of highly reactive subnano-sized zero-valent iron using smectite clay templates. *Environmental Science & Technology*. 2010. Vol. 44. P. 4258–4263.
118. Петрус Р., Мальований М., Сакалова Г., Бунько В. Застосування природних сорбентів у природоохоронних цілях. *Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. Сер. : Лісівництво та декоративне садівництво*. 2012. Вип. 171(1). С. 139–144.

119. Дудар Т.В., Бугера С.П., Кадошніков В.М., Злобенко Б.П. Бар'єрні властивості природних глинистих мінералів. *Вісник НАУ*. 2009. № 1. С. 56–60.
120. Niu Zhiweia, Fan Qiaohua, Wang Wenhuaa, Xu Junzhenga, Chen Leib, Wu Wangsuoa. Effect of pH, ionic strength and humic acid on the sorption of uranium(VI) to attapulgite. *Applied Radiation and Isotopes*. 2009. № 67. P. 1582–1590.
121. Arcolya A., Gonzalez J. A., Travienco N., Seoane X. L. Physicochemical and Catalytic Properties of a Modified Natural Clinoptilolite. *Clay Minerals*. 1994. Vol. 29. P. 123–131.
122. Lukač P., Foldesova M. Sorption properties of chemically treated clinoptilolites with respect to Cs and Co. *J. Radioanl. Nucl. Chem. Lett.* 1994. Vol. 188. P. 427–437.
123. Oliveira Luiz C.A., Petkowicz Diego I., Smaniotto A. Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water. *Water Research*. 2004. Vol. 38. P. 3699–3704.
124. Псарёва Т.С., Закутевский О.И., Кобулей О.П. Сорбция ионов U(VI) цеолитом, импрегнированным альгинатом натрия. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2011. № 1. С. 60–63.
125. Kosorukov A.A., Kornilovich B.Yu., Nadel L.G., Pshinko G.N., Spasenova L.N. Purification of radioactive waters with the use of natural and mechanically activated saponite and glauconite clays. *Химия и технология воды*. 1998. Т. 20 № 5. С. 27–32.
126. Фізична хімія дисперсних мінералів / під ред. Ф.Д. Овчаренко. Київ, 1997. 128 с.
127. Корнилович Б.Ю. Структура и поверхностные свойства механохимически активированных силикатов и карбонатов. Киев: Наук. Думка. 1994. 128 с.
128. Хелаль А.А., Ахмад М.И., Халифа С.М., Али Х.Ф. Сорбция радионуклидов из водных растворов на керамике. *Радиохимия*. 2006. Т. 48, № 4. С. 352–356.

129. Пилипенко А.Т., Гороновский И.Т., Гребенюк В.Д. Комплексная переработка шахтных вод. Київ: Техніка. 1985. 183 с.
130. Sherman M., Darab J.G., Mallouk T.E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-valent Iron. *Envir. Sci. & Technol.* 2000. V. 34. P. 2564–2569.
131. Kuen-Song Lin, Ni-Bin Chang, Tien-Deng Chuang. Fine structure characterization of zero-valent iron nanoparticles for decontamination of nitrites and nitrates in wastewater and groundwater. *Sci. Technol. Advan. Mater.* 2008. Vol. 9. P. 1–9.
132. Yunfei Xi, Megharaj Mallavarapu, Ravendra Naidu. Reduction and adsorption of Pb²⁺ in aqueous solution by nano-zero-valent iron – A SEM, TEM and XPS study. *Materials Research Bulletin.* 2010. Vol. 45. P. 1361–1367.
133. Rahmani A.R., Samadi M.T., Noroozi R. Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions by Adsorption onto Synthetic Nano Size ZeroValent Iron (nZVI). *World Academy of Science, Engineering and Technology.* 2011. Vol. 74. P. 80–83.
134. Yin W., Wu J., Li P., Wan X., Zhu N., Wu P., Yang B. Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: the effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions. *Chem. Eng. J.* 2012. № 184. P. 198–204.
135. Ахмадеев В.Я., Савина Н.В. Физико-химические методы и основные теоретические принципы адсорбционной очистки сточных вод от органических соединений. Москва: ЦНИИ «Электроника», 1975. 60 с.
136. Когановский А.М., Левченко Т.М., Рода И.Г., Марутовский Р.М. Адсорбционная технология очистки сточных вод. Киев: Техника, 1981. 175 с.
137. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Ленинград: Химия, 1990. 256 с.
138. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. Москва: Химия, 1984. 591с.

139. Орлов В.О. Водоочисні фільтри з зернистою засипкою. Рівне: НУВГП, 2005. 163с.
140. Глазкова, Е. А., Стрельникова Е.Б., Иванов В.Г. Применение природных цеолитов месторождения Хонгуру (Якутия) для очистки нефтесодержащих сточных вод. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2003. № 6. С. 849–854.
141. Водні режими теплових и атомних електростанцій: навч. посіб. / О.О. Кардасевич. Одесса: Наука і техніка, 2005. 129 с.
142. Кардасевич О. А., Брагарь О.А. Перспективы совершенствования водно-химического режима второго контура АЭС с ВВЭР. *Труды Одесского политехнического университета*. 2009. № 2. С. 41–45.
143. Farrell J., Bostick W.D., Jarabek R.J., Fiedor J.N. Uranium Removal from Ground Water Using Zero-Valent Iron Media. *Ground Water*. 1999. Vol. 37. No 4. P. 618–624.
144. Interstate Technology & Regulatory Council. Permeable reactive barriers: Technology update. PRB-5. Washington, 2011. 179 p.
145. Корнілович Б.Ю., Павленко В.М., Яценко А.П. Застосування прониклих хімічно активних бар'єрів для захисту водного середовища від техногенного забруднення в Україні та Грузії. *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення*: зб. наук. ст. V міжнар. наук.-прак. конф. м. Харків, 2009 р., Харків, 2009. Т. 2. С. 138–41.
146. Kornilovych B., Wireman M., Caruso B., Y. Koshik Y. The use of permeable reactive barrier against contaminated groundwater in Ukraine. *Centr. Europ. J. Occup. Environ. Medicine*. 2009. Vol. 15. P. 73–85.
147. Tosco T., Papini M.P., Viggli C.C., Sethi R. Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review. *Journal of Cleaner Production*. 2014. № 77. С 10–21.
148. Xiao Zhao, Wen Liu, Zhengqing Cai, Bing Han, Tianwei Qian, Dongye Zhao. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron

- nanoparticles for soil and groundwater remediation: review. *Water Research*. 2016. № 100. P. 245–266.
149. Mystrioti C., Toli A., Papasiopi N., Xenidis A., Dermatas D. Evaluation of chromate removal by green iron nanoparticles in a pilot scale application 15th International Conference on Environmental Science and Technology Rhodes, Greece, 31 August to 2 September 2017. CEST 2017_00759.
150. Kornilovych B., Wireman M., Ubaldini S., Guglietta D., Koshik Y., Caruso B., Kovalchuk I. Uranium removal from groundwater by permeable reactive barrier with zero-valent iron and organic carbon mixtures: laboratory and field studies. *Metals*. 2018. Vol. 8, No 408.
151. Gu B. Reductive precipitation of uranium (VI) by zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 1998. № 32. P. 3366 – 3373.
152. Waybrant K.R., Blowes D.W., Ptacek C.J. Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage. *Environ.Sci.Technol.* 1998. Vol. 32. № 13. 1972–1979.
153. Natale F.D., Natale M.D., Greco R., Lancia A., Laudante C., Musmarra D. Groundwater protection from cadmium contamination by permeable reactive barriers. *J. Hazard. Mater.* 2008. 160. P. 428–434.
154. Thorsten Permien, Gerhard Lagaly. The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds v. bentonite and sodium montmorillonite and surfactants. *Clays and Clay Minerals*. 1995. № 43. P. 229–236
155. Galan E. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Minerals*. 1996. Vol. 31. P. 443–453.
156. Nuria Marcos. Bentonite-iron interactions in natural occurrences and in laboratory - the effects of the Interactions on the properties of bentonite: a literature Survey, 2003. 28 p.
157. Frost R.L., Xi Y., He H. Synthesis, characterization of palygorskite supported zerovalent iron and its application for methylene blue adsorption. *J. Colloid and Inter. Sci.* 2010. Vol. 341. P. 153–161.

158. Dewu B. B. M, Arabi S. A., Oladipo M. O. A. Funtua I. I., Mohammed-Dabo I. A., Muhammad, A. M. Improvement of Rheological Properties of Bentonitic Clays Using Sodium Carbonate and a Synthetic Viscosifier. *International Archive of Applied Sciences and Technology*. 2011. Vol. 2, No. 2, p. 43–52.
159. Тобілко В.Ю., Корнілович Б.Ю. Синтез та сорбційні властивості композиційних матеріалів на основі нанорозмірного Fe^0 . *Східно-європейський журнал передових технологій*. 2015. № 4/5(76). С. 22–27.
160. Zhdanyuk N., Kovalchuk I., Kornilovyich V. Obtaining stabilized nanodispersed iron based on organofilized montmorillonite. *Східно-європейський журнал передових технологій*. 2016. №. 5/6. С. 23—28.
161. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Київ: Наук. думка, 1975. 352 с.
162. Булах А.Г. Общая минералогия: монография. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 1999. 356 с.
163. Бетехтин А.Г. Курс минералогии: монография. Москва: КДУ, 2007. 721 с.
164. Васильев Н.Г., Гончарук В.В. Природные силикаты: строение свойства, реакционная способность: монография. Киев: Наук. думка, 1992. 176 с.
165. Bergaya F., Theng B. K .G., Lagaly G. Developments in clay science. V. 1. Handbook of clay science. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2006. 1224 p.
166. Mittal V., Herle V. Physical adsorption of organic molecules on the surface of layered silicate clay platelets: A thermogravimetric study. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008. Vol. 327, No 2. P. 295–301.
167. He H.P., Frost R.L., Bostrom T., Yuan P., Duong L., Yang D., Yunfel X.F., Klopogge J.T. Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading. *Appl. Clay Sci*. 2006. Vol. 31, No 3-4. P. 262–271.
168. Голембіовський А. О., Ковальчук І. А., Корнілович Б. Ю., Жданюк Н. В. Вилучення сполук U(VI) з вод із використанням органоглини. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2011. № 6. С. 154–158.

169. Singla P., Mehta R., Upadhyay S.N. Clay Modification by the Use of Organic Cations. *Green and Sustainable Chemistry*. 2012. № 2. P. 21–25
170. Hu Z., He G., Liu Y., Dong C., Wu X., Zhao W. Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 2013. Vol. 75-76. P. 134–140.
171. Anderson M.A., Trouw F. R., Tam C. N. Properties of water in calcium- and hexadecyltrimethylammoniumexchanged bentonite. *Clays and Clay Minerals*. 1999. Vol. 47, No 1. P. 28–35.
172. Shihe Xu, Stephen A. Boyd, 1995. Cationic surfactant sorption to a vermiculitic subsoil via hydrophobic bonding. *Environmental Science and Technology*. 1995. Vol. 29, № 2. P. 312–320.
173. Li Z., Willms C.A., Kniola K. Removal of anionic contaminants using surfactant- modified palygorskite and sepiolite. *Clays and Clay Minerals*. 2003 Vol 51, № 4. P. 445–451
174. Ковальчук І.А., Голембіовський А.О., Корнілович Б.Ю. Сорбція іонів Cr (VI) і U (VI) палигорськітом, модифікованим катіонними поверхнево-активними речовинами. *Доповіді НАН України*. 2011. № 11. С. 131–136.
175. Жданюк Н. В., Биков О.І. Характеристика органофілізованого палигорскіту та його спорідненість до хроматів. *Вісник НТУ «ХПІ». Механіко-технологічні системи та комплекси*. 2017. № 19 (1241). С. 11–16.
176. LiuYun, ShenXing, XianQiming, ChenHaidong, ZouHuixian, Gao Shixiang. Adsorption of copper and lead in aqueous solution ontobentonite modified by 4-methylbenzo-15-crown-5. *J. Hazard. Mater.* 2006. № 137. P. 1149–1155.
177. Stathi P., Litina K., Gournis D., Giannopoulos T.S. Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation. *J. Colloid Interface Sci.* 2007. № 316. P. 298–309.
178. Yun H., Xiaoyan M., Guozheng L., Yongxia Y., Shuhui W. Adsorption behavior of Cr(VI) on organic-modified rectorite. *Chemical Engineering Journal*. 2008. № 138. P. 187–193.

179. Vazquez A., López M., Kortaberria G., Martín L., Mondragon I. Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination. *Appl. Clay Sci.* 2008. 41. P. 24–36.
180. 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.
181. Xi Y., Mallavarapu M., Naidu R. Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption. *Appl. Clay Sci.* 2010. № 48. P. 92–96.
182. Majdan M., Pikus S., Rzączyńska Z., Iwan M., Maryuk O., Kwiatkowski R., Skrzypek H. Characteristics of chabazite modified by hexadecyltrimethylammonium bromide and of its affinity toward chromates. *Journal of Molecular Structure.* 2006. Vol. 791, No. 1–3. P. 53–60.
183. Sprynsky 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.
184. Голембіовський, А. О. Зміна структури поверхні монтморилоніту при адсорбції катіонних поверхнево активних речовин. *Східно-Європейський журнал передових технологій.* 2014. Т. 1, № 6 (67). С. 4–7.
185. Голембіовський А.О., Брезицька А.М., Спасьонова Л.М. Зміна структури поверхні монтморилоніту при адсорбції катіонних поверхнево активних речовин. *Східно-Європейський журнал передових технологій.* 2014. № 4(6). С. 53–57.
186. Fu F., Dionysiou D., Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. *J. Hazard. Mater.* 2014. Vol. 267. P. 194–205.
187. Celebi O., Uzum C., Shahwan T., Erten H.N. A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba²⁺ ions on nanoparticles of zero-valent iron. *J. Hazard. Mater.* 2007. Vol. 148. P. 761–767.

188. Snyder J.E. Remediation of mine tailings by nano-scale zero valent iron. A thesis submitted to the Robert M. Buchan Department of Mining In conformity with the requirements for the degree of Master of Applied Science Queen's University Kingston, Ontario, Canada August 2011, 2011. 139 c.
189. Shuzhen Li, Pingxiao Wu, Hailing Li, Nengwu Zhu, Ping Li, Jinhua Wu, Xiangde Wang, Zhi Dang. Synthesis and characterization of organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. *Appl. Clay Sci.* 2010. Vol. 50. P. 330–336.
190. Pang Z., Yan M., Jia X., Wang Z. Chen J. Debromination of decabromodiphenyl ether by organomontmorillonite supported nanoscale zero-valent iron: Preparation, characterization and influence factors. *J. Environ. Sci.* 2014. № 26. P. 483–491.
191. Hoag G.E., Collins J.B., Jennifer L. Holcomb J.L., Hoag G.R., Nadagouda M.N., Varma R.S. Degradation of bromothymol blue by «greener» nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. *J. Mater. Chem.*, 2009, №19, P. 8671–8677.
192. Yan W., Herzing A.A., Kiely C.J., Zhang W.X. Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water. *Journal of Contaminant Hydrology.* 2010. Vol. 18. P. 96–104.
193. Yi Mu, Falong Jia, Zhihui Ai, Lizhi Zhang. Iron oxide shell mediated environmental remediation properties of nano zero-valent iron. *Environ. Sci.: Nano.* 2017. № 4. P. 27–45
194. Yuan-Pang Sun, Xiao-qin Li, Jiasheng Ca, Wei-xian Zhang, H. Paul Wang b Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science.* 2006. Vol. 120. P. 47–56.
195. Zhang X., Lin S., Lu X.-Q., Yool-Jin Park, Patrick J. Shea. Removal of Pb(II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron. *Chem. Eng. J.* 2010. № 163. P. 243–248.

196. Riba O., Scott B., Ragnarsdottir V., Allen G.C. Reaction mechanism of uranyl in the presence of zero-valent iron nanoparticles. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 2008. Vol. 72(16). P. 4047 – 4057.
197. Ponder S. Darab J., Mallouk T. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solution using supported, nanoscale zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 2000. № 34. P. 2564-2569.
198. 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. P. 487–503.
199. Yuan-Pang Sun, Xiao-Qin Li, Wei-Xian Zhang, H. Paul Wang. A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles. *Colloids and Surfaces.* 2007. № 308. P. 60–66.
200. Lv X. S., Xu J., Jiang G. M., Xu X. H. Removal of chromium (VI) from wastewater by nanoscale zero-valent iron particles supported on multiwalled carbon nanotubes. *Chemosphere.* 2011. № 85. 1204–1209.
201. 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. P. 3261–3267.
202. Qiu X.Q., Fang Z.Q., Liang B., Gu F.L., Xu Z.C. Degradation of decabromodiphenyl ether by nano zero-valent iron immobilized in mesoporous silica microspheres. *J. Hazard. Mater.* 2011. № 193 P. 70–81.
203. Uzum C., Shahwan T., Eroglu A.E., 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.* 2008. № 43. P. 172–181.
204. Shahwan T., Uzum C., Eroğlu A.E., I. Lieberwirth. Synthesis and characterization of bentonite/iron nanoparticles and their application as adsorbent of cobalt ions. *Appl. Clay Sci.* 2010. № 47. P.257–262.

205. Gudong Sheng, Xiaoyu Shao, Yimin Li, Jianfa Li, Huaping Dong, Wei Cheng, Xing Gao, Yuying Huang. Enhanced removal of uranium(VI) by nanoscale zerovalent iron supported on Na-bentonite and an investigation of mechanism. *J. Phys. Chem. A* 2014, Vol. 118, P. 2952–2958.
206. Zhaohui Li, H. Kirk Jones, Robert S. Bowman. Enhanced reduction of chromate and PCE by pelletized surfactant-modified zeolite / zerovalent iron. *Environ. Sci. & Technol.* 1999. Vol. 33. P. 4326–4330.
207. Li, P. Wu, H. Li, N. Zhu, P. Li, J. Wu, X. Wang, Z. Dang. Mechanism of the reduction of hexavalent chromium by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 2012. Vol. 219–220. P. 283–288.
208. Caixia Ren, Yimin Li, Jianfa Li, Guodong Sheng, Liujiang Hu, Xuming Zheng. Immobilization of nanoscale zero valent iron on organobentonite for accelerated reduction of nitrobenzene. *J Chem Technol Biotechnol.* 2013. Vol. 89, No 12. P. 1961–1966.
209. Montesinos V. N., Quici N., Halac E. B., Leyva A. G., Custo G., Bengio S., Zampieri G., Litter M. I. Highly efficient removal of Cr(VI) from water with nanoparticulated zerovalent iron: understanding the Fe(III)-Cr(III) passive outer layer structure. *Chem. Eng. J.* 2014. № 244. 569–575.
210. Lv X. S., Xu J., Jiang G. M., Tang J., Xu X. H. Highly active nanoscale zero-valent iron (nZVI)-Fe₃O₄ nanocomposites for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 2012. № 369. P. 460–469.
211. Sharma A. K., Kumar R., Mittal S., Hussain S., Arora M., Sharma R. C., Babu J. N. In situ reductive regeneration of zerovalent iron nanoparticles immobilized on cellulose for atom efficient Cr(VI) adsorption. *RSC Adv.* 2015. № 5, 89441–89446.
212. Zhou X. B., Lv B. H., Zhou Z. M., Li W. X., Jing G. H. Evaluation of highly active nanoscale zero-valent iron coupled with ultrasound for chromium (VI) removal. *Chem. Eng. J.* 2015, № 281, 155–163.

213. Wang Q., Qian H., Yang Y. P., Zhang Z., Naman C., Xu X. H. Reduction of hexavalent chromium by carboxymethyl cellulosestabilized zero-valent iron nanoparticles. *J. Contam. Hydrol.* 2010. № 114. P. 35–42.
214. Jabeen H., Chandra V., Jung S., Lee J. W., Kim, K. S., Kim, S. B. Enhanced Cr(VI) removal using iron nanoparticle decorated graphene. *Nanoscale.* 2011. № 3, P. 3583–3585.
215. Li, J.; Chen, C. L.; Zhang, R.; Wang, X. K. Nanoscale zero-valent iron particles supported on reduced graphene oxides by using a plasma technique and their application for removal of heavy-metal ions. *Chem. - Asian J.* 2015. № 10. P. 1410–1417.
216. Li X. Y., Ai L. H., Jiang, J. Nanoscale zerovalent iron decorated on graphene nanosheets for Cr(VI) removal from aqueous solution: surface corrosion retard induced the enhanced performance. *Chem. Eng. J.* 2016. № 288. P. 789–797.
217. Shi Li-na, Zhang Xin, Chen Zuliang. Removal of Chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Water research.* 2011. № 45. P. 886–892.
218. Fu R. B., Yang Y. P., Xu Z., Zhang X., Guo X. P., Bi D. S. The removal of chromium(VI) and lead(II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron (S-NZVI). *Chemosphere* 2015. № 138. P. 72–734.
219. Prus V., Zhdanyuk N. Investigation of removal of hexavalent chromium and divalent cobalt from aqueous solutions by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. *Eureka: Physics and Engineering.* 2016. №5. С. 81–88.
220. Uzum C., Shahwan T., Eroglu A. E., Lieberwirth I., Scott T. B., Hallam K. R. Application of zero-valent iron nanoparticles for the removal of aqueous Co^{2+} ions under various experimental conditions. *Chem. Eng. J.* 2009. № 144. P. 213–220.
221. Жданюк Н. В., Ковальчук І.А., Корнілович Б.Ю. Сорбція іонів урану(VI) залізовмісними нанокompозитами на основі монтморилоніту. *Доповіді Національної академії наук України.* 2018. №4. С. 88–93.
222. 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. P. 26–33.
223. Sayak Mitra, Avipsha Sarkar, Shampa Sen. Removal of chromium from industrial effluents using nanotechnology: a review. *Nanotechnol. Environ. Eng.* 2017. № 2:11. P. 3–11.
224. Subhamoy Bhowmick, Sudipta Chakraborty, Priyanka Mondal, Wouter Van Renterghem, Sven Van den Berghe, Gabriela Roman-Ross, Debashis Chatterjee, Mónica Iglesias. Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism *Chemical Engineering Journal.* 2014. № 243. P. 14–23.
225. 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. P. 7290–7304.
226. Lv X. S., Xue X. Q., Jiang G. M., Wu D. L., Sheng T. T., Zhou H. Y., Xu X. H. Nanoscale zero-valent iron (nZVI) assembled on magnetic Fe₃O₄ / graphene for chromium (VI) removal from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 2014. № 417. P. 51–59.
227. Zhang Y., Douglas G.B., Puc L., Zhao Q., Tang Y., Xuc W., Luo B., Hong W., Cui L., Ye Z. Zero-valent iron - facilitated reduction of nitrate: chemical kinetics and reaction pathways. *Science of the Total Environment.* 2017. № 598. 1140–1150.
228. Zhdanyuk N. Mechanism of the reduction of U (VI) by organoclay supported nZVI. *Danish Scientific Journal.* 2017. №4. C. 88–92.
229. Review review on nano zerovalent iron (nZVI): from synthesis to environmental applications. *Chemical Engineering Journal.* 2015. № 287. P. 618– 632.
230. Su Y., Adeleye A.S., Keller A.A., Huang Y., Dai C., Zhou X., Zhang Y. Magnetic sulfide-modified nanoscale zerovalent iron (S-nZVI) for dissolved

- metal ion removal. *Water res.* 2015. № 74. P. 47–57.
231. Тобілко В.Ю., Маковецький О.Л., Ковальчук І.А., Корнілович Б.Ю. Очищення вод від хрому (VI) та урану (VI) з використанням іммобілізованого нанодисперсного Fe^0 . *Східно-Європейський журнал передових технологій.* 2015. № 5 (10). С. 34–40.
232. Groza T.N., Radulescu R., Panturu E., Filcenco-Olteanu A., Panturu R.I. Zero-valent iron used for radioactive waste water. *Bull. «Politehnica»: Seria Chimie si ingineria mediului. Univ. (Timișoara).* 2009. Vol. 54. P. 21-25.
233. Сидоренко Г.А. Методические основы фазового анализа минерального сырья: монография. Москва: ВИМС, 1999. 182 с.
234. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ: монография. Москва: Изд. Моск. Ун-та, 1976. 232 с.
235. Brindley G.W., Brown G. Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification: monograph. London: Miner. Soc., 1980. 518 p.
236. G Brown. The X-Ray Identification And Crystal Structures Of Clay Minerals. London: Mineralogical Society; 2r.e. edition (1961). 544 p.
237. Уэллс А. Структурная неорганическая химия: монография. Москва: Мир, 1988. Т. 3. 564 с.
238. Dixon J. B., Weed S.B. Minerals in soil environments. Wisconsin: Soil Science Society of America, 1989. 1244 p.
239. Shmeide K., Sachs S., Bubner M. , Bernhard G., Nitsche H. Interaction of uranium (VI) with various modified and unmodified natural and synthetic humic substances studied by EXAFS and FTIR spectroscopy. *Inorg. Chim. Acta.* 2003. № 35. P. 133–140.
240. Немодрук А.А., Пирсова Л.П. Взаимодействие шестивалентного урана с арсеназо(III) в сильноокислых растворах. *Журн. аналит. химии.* 1963. Т. 18, вып.1. С. 93–97.
241. Лазарев А.И. Органические реактивы в анализе металлов: монография. Москва: Металлургия, 1980. 232 с.
242. Марченко З. Фотометрическое определение элементов: монография.

- Москва: Мир, 1971. 547 с.
243. Лазарев А.И. Органические реактивы в анализе металлов: справочник. Москва: Metallurgy, 1980. 232 с.
244. Чумак В.Л., Иванов С.В., Максимюк М.Р. Основы научных исследований: учебник. Київ: НАУ-друк, 2012. 360 с.
245. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты) / под ред. В.А. Франк-Каменского. Ленинград: Недра, 1983. 359 с.
246. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород: монография. Ленинград: Недра, 1974. 399 с.
247. Yariv S., Cross H. Organo-Clay Complexes and Interactions. New York: CRC Press, 2001. 680 p.
248. Коршунов А.В. Влияние дисперсности порошков железа на закономерности их окисления при нагревании в воздухе. *Журнал Известия Томского политехнического университета*. 2011. Т. 318, № 3. С 5 – 11.
249. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов / перевод с англ. В. А. Алексеева. 2-е изд. Москва: Metallurgy, 1965. 428 с.
250. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций: монография. Москва: Химия, 1974. 224 с.
251. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные нано-частицы: методы получения, строение и свойства. *Успехи химии*. 2005. № 74(6). С. 539–574.
252. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов: в 2-х кн. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. Т. 2. 670 с.
253. Ponmani, S., and Udayasoorian, C. Zero Valent Iron (ZVI) nanocomposite for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution. *International Journal of Scientific and Engineering Research*. 2013. № 11, P. 588.

254. Корнілович, Б. Ю., Андрієвська О.Р., Племянніков М. М., Спасьонова Л. М. Фізична хімія кремнезему та нанодисперсних силікатів: навч. П осібник. Київ: Освіта України, 2013. 178 с.
255. Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.І., Глазкова О.М., Єльцов С.В., Дубина О.М., Панченко В.Г. Онови колоїдної хімії: фізико-хімія поверхневих явищ і дисперсних систем. Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2004. 300 с.
256. Taylor A. Detection and monitoring of disorders of essential trace elements. *Ann. Clin. Biochem.* 1996. Vol. 33. P. 486–510.
257. Shin Y., Bae S., Lee W. Formation of surface mediated iron colloids during U(VI) and nZVI interaction. *Advances in Environmental Research.* 2013. Vol. 2, No 3. P. 167–177.
258. Suarez M., Garcia-Romero E. FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet. *Appl. Clay Sci.* 2006. Vol. 31. P. 154–163.
259. Guo H., Jing X., Zhang L., Wang J. Preparation of inorganic–organic pillared montmorillonite using ultrasonic treatmentю *J. Mater .Sci.* 2007. Vol. 42. P. 6951–6955.
260. Zhdanyuk N. Study of the structure of organo-modified palygorskite. *Технологічний аудит та резерви виробництва.* 2017. №5-3(37). С. 4–8.
261. Cao J., Zhang W.X. Stabilization of chromium ore processing residue (COPR) with nanoscale iron particles. *J. Hazard. Mater.* 2006. № 132. P. 213–219.
262. Filip J., Karlický F., Marusak Z., Lazar P., Cernik M., Отыерка М., Zbořil R., Anaerobic Reaction of Nanoscale Zerovalent Iron with Water: Mechanism and Kinetics. *J. Phys. Chem. C.* 2014. Vol. 118. P. 13817–13825.
263. Жданюк Н. В. Адсорбція іонів Cr(VI) та Со(II) палигорськітом модифікованим катіонними поверхнево-активним речовинами. *Вісник Одеського національного університету.* 2017. Том. 22, № 3 (63). С. 73– 8.
264. Жданюк Н. В. Вплив температури на адсорбцію Cr(VI) органомонтморилонітом з водних розчинів та реологічна поведінка суспензій монтморилоніту у присутності катіонних ПАР. *Сучасні*

- проблеми фізичного матеріалознавства. Праці ІПМ ім. І.М. Францевича НАНУ: Серія «Фізико-хімічні основи технології порошкових матеріалів».* 2016. №1. С. 43–51.
265. Пилипенко І., Маковецький О., Корнілович Б. Структуроутворення в дисперсіях монтморилоніту за наявності четвертинних амонієвих солей. *Наукові вісті НТУУ «КПІ».* 2013. №3. С. 140–144.
266. Luckham P., S. Rossi. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1999. №82. С. 43–92.
267. Zhdanyuk N. Research of chromium (VI) ion adsorption by montmorillonite modified by cationic surfactants. *Технологічний аудит і резерви виробництва.* 2016. №5. С. 11–15.
268. Janek M., G. Lagaly. Interaction of a cationic surfactant with bentonite: a colloid chemistry study. *Colloid Polym. Sci.* 2003. №281. С. 293–301.
269. Ничипоренко С.П., Панасевич В.В., В.В. Минченко, Э.А. Костенко, М.А. Бедношея, Р.М. Воронкова, Л.Я. Лях, С.Ф. Мищенко, Г.К. Слепышева. Структурообразование в дисперсиях слоистых силикатов. Под общ. Ред. С.П. Ничипоренко. Київ: «Наукова думка».1978. 204 с.
270. Круглицкий Н.Н., Круглицкая В.Я. Дисперсные структуры в органических и кремнийорганических средах. Киев: Наук, думка, 1981. – 316 с.

Додаток А

Акт випробування сорбційних матеріалів для очищення підземних вод
від важких металів та радіонуклідів

Затверджую
В.о. директора Українського науково-
дослідного та проектно-розвідувального
інституту промислової технології


Чередниченко А.Ю.
10 жовтня 2016 р.



АКТ

випробування високоефективних силікатних матеріалів для очищення підземних вод
від радіоактивного забруднення

м. Жовті Води

жовтень-листопад 2016 р.

Національним технічним університетом України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» одержано високоефективні силікатні матеріали для захисту водного басейну від радіоактивного забруднення. На основі шаруватих та шарувато-стрічкових глинистих мінералів отримано високоефективні матеріали з підвищеними сорбційною ємністю та селективністю, які запропоновано для використання при очищенні підземних вод від забруднення сполуками урану.

В результаті досліджень, проведених в НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського» згідно з бюджетною темою № 2865 п «Одержання високоефективних силікатних матеріалів для захисту водного басейну від радіоактивного забруднення», запропоновано ефективні сорбуючі матеріали на основі модифікованого монтморилоніту для очищення підземних вод від радіонуклідів (урану).

Перевірка ефективності зазначених сорбентів проведена УкрНДПРІ промтехнології. Для випробувань використовували запропоновані сорбційні матеріали та проби підземних вод зі свердловин біля сховища рідких відходів переробки уранових руд Східного гірничо-збагачувального комбінату (м. Жовті Води). Хімічний склад підземних вод наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад підземних вод, мг/дм³ (рН = 7,4)

| Складова | U _{заг} | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ +K ⁺ | HCO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Загальна твердість, мг-екв/дм ³ | Загальна мініралізація |
|----------|------------------|------------------|------------------|---------------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|--|---------------------------|
| Значення | 0,21 | 410 | 148 | 401 | 456 | 352 | 3658 | 30,5 | 6490 |

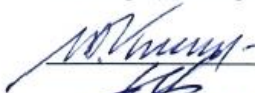


Для матеріалів вивчали ефективність очищення підземних вод від урану, для чого вміст U в пробах збільшували до значень 10 мг/дм³. Випробування проводили в статичному режимі в анаеробних (експерименти з нанорозмірним залізом) та аеробних (всі інші експерименти) умовах, тривалість процесу становила 24 год. Результати випробувань наведено в табл. 2.

Таблиця 2 - Результати очищення води від урану(VI)



| Сорбуючий матеріал | Концентрація до очищення / після очищення (мг/дм ³) | | | |
|--|---|------------------|---------------------------------|---------------|
| | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ +K ⁺ | U(VI) |
| Органофілізований монтморилоніт, модифікований катіонною поверхнево-активною речовиною - гексадецилтриметиламоній бромідом | 410 / 395 | 148 / 145 | 401 / 395 | 10,0 / < 0,04 |
| Органофілізований монтморилоніт з нанесеним шаром нанорозмірного заліза | 410 / 405 | 148 / 139 | 401 / 387 | 10,0 / < 0,04 |
| Пілар-монтморилоніт на основі змішаних полігідроксикомплексів Zr/Al | 410 / 398 | 148 / 143 | 401 / 390 | 10,0 / < 0,04 |
| Пілар-монтморилоніт на основі змішаних полігідроксикомплексів Fe/Al | 410 / 401 | 148 / 138 | 401 / 382 | 10,0 / < 0,04 |
| Пілар-монтморилоніт на основі змішаних полігідроксикомплексів Ti/Al | 410 / 396 | 148 / 142 | 401 / 398 | 10,0 / < 0,04 |

Отримані результати свідчать, що використання сорбуючих матеріалів на основі модифікованого монтморилоніту в процесах очищення підземних вод від забруднення сполуками урану дозволяє зменшити їх вміст від 10 мг/дм³ у водах до значень менших 0,04 мг/дм³. Це відповідає вимогам НРБУ-97 для джерел водопостачання (менше 1 Бк/дм³) та підтверджує ефективність використання одержаних високоєфективних матеріалів для вилучення урану(VI) із мінералізованих підземних вод в місцях видобування та переробки радіоактивних уранових руд.

Від УкрНДПІПромтехнології:

 Ю.І. Кошик
 В.О. Кривчиков
 Д.В. Філіпов

Від НТУУ «КПІ»:

 Б.Ю. Корнілович
 А.О. Голембіовський
 Н.В. Жданюк
 І.А. Ковальчук
 І.В. Пилипенко

Додаток Б

Список опублікованих праць за темою дисертації

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ
ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Голембіовський А.О., Ковальчук І.А., Корнілович Б.Ю., **Жданюк Н. В.** Вилучення сполук U(VI) з вод із використанням органоглин. Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2011. №6. С. 154–158. (Наукове фахове видання України. Входить до наукометричних баз даних WorldCat та Google Scholar). *Особистий внесок здобувача*: синтез композиційних матеріалів на основі монтморилоніту, визначення оптичної густини дисперсій органомодифікованих композитів.

2. **Zhdanyuk N.**, Kovalchuk I., Kornilovyich B. Obtaining stabilized nanodispersed iron based on organofilized montmorillonite. Eastern European Journal of Enterprise Technologies. 2016. 35 (6). С. 23–28. (Наукове фахове видання України. Входить до наукометричних баз даних Scopus, Index Copernicus, WorldCat та ін.). *Особистий внесок здобувача*: планування, синтез сорбентів на основі шарувато-стрічкових силікатів, вивчення їх сорбційної здатності щодо сполук Cr(VI), аналіз результатів ІЧ спектроскопії та рентгенівських досліджень, проведення реологічних досліджень та їх аналіз.

3. **Zhdanyuk N.** Research of chromium (VI) ion adsorption by montmorillonite modified by cationic surfactants. Технологічний аудит та резерви виробництва. 2016. №5. С. 11–15. (Наукове фахове видання України. Входить до наукометричних баз даних Index Copernicus, WorldCat, Ulrich's Periodicals Directory та ін.).

4. **Жданюк Н. В.** Вплив температури на адсорбцію Cr(VI) органомонтморилонітом з водних розчинів та реологічна поведінка суспензій монтморилоніту у присутності катіонних ПАВ. Сучасні проблеми фізичного матеріалознавства. Праці ПІМ ім. І.М. Францевича НАНУ. Серія: «Фізико-хімічні основи технології порошкових матеріалів». 2016. №1. С. 43–51. (Наукове фахове видання України. Входить до наукометричної бази даних Google Scholar).

5. **Zhdanyuk N.** Study of the structure of organo-modified palygorskite. *Технологічний аудит та резерви виробництва*. 2017. №5-3(37). С. 4–8. (Наукове фахове видання України. Входить до наукометричних баз даних Index Copernicus, WorldCat, Ulrich's Periodicals Directory та ін.).

6. **Жданюк Н. В.** Характеристика органофілізованого палигорськита та його спорідненість до хроматів. *Вісник НТУ «ХП»*. Серія: Механіко-технологічні системи та комплекси. 2017. №19 (1241). С. 11–16. (Наукове фахове видання України. Входить до наукометричних баз даних WorldCat, Scientific Indexing Services та ін.).

7. **Zhdanyuk N.** Mechanism of the reduction of U (VI) by organoclay supported nZVI. *Danish Scientific Journal*. 2017. №4. С. 88–92. (Іноземне видання. Входить до наукометричних баз International Innovative Journal Impact Factor, Scientific Indexing Services та ін.).

8. **Жданюк Н. В.,** Ковальчук І.А., Корнілович Б.Ю. Сорбція іонів урану(VI) залізовмісними наноккомпозитами на основі монтморилоніту. *Доповіді Національної академії наук України*. 2018. №4. С. 88–93. (Наукове фахове видання України). *Особистий внесок здобувача:* планування, синтез залізовмісних сорбентів на основі монтморилоніту, аналіз рентгенівських досліджень.

9. Prus V., **Zhdanyuk N.** Investigation of removal of hexavalent chromium and divalent cobalt from aqueous solutions by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. *EUREKA: Physics and Engineering*. 2016. №5. С. 81–88. (Іноземне видання. Входить до наукометричних баз Index Copernicus, WorldCat, Google Scholar та ін.). *Особистий внесок здобувача:* планування, синтез залізовмісних сорбентів на основі монтморилоніту та вивчення їх сорбційних властивостей щодо іоні Co(II) та Cr(VI), аналіз результатів ІЧ спектроскопії та рентгенівських досліджень.

10. **Жданюк Н. В.** Адсорбція іонів Cr(VI) та Co(II) палигорськітом модифікованим катіонними поверхнево-активним речовинами. *Вісник*

Одеського національного університету. 2017. Том. 22, № 3 (63). С. 73–78. (Входить до наукометричних баз даних Index Copernicus, Google Scholar).

Тези доповідей

11. **Жданюк Н. В.**, Тобілко В. Ю. Золь-гель технології одержання силікатних неорганічних іонообмінників. Збірка тез доповідей XIV Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство». (Київ, 18-22 травня 2011). Київ, 2011. С. 55.

12. Голембіовський А. О., **Жданюк Н. В.** Синтез сорбентів на основі шарувато-стрічкових силікатів для видалення хрому з води. Хімія та хімічні технології : матеріали II Міжнародної конференції молодих вчених. (Львів, 24-26 листопада 2011). Львів, 2011. С. 224-225.

13. **Жданюк Н. В.** Очищення вод органічними від сполук Cr(VI). Збірка тез доповідей XVI Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство». (Київ, 17-19 травня 2013). Київ, 2013. С. 39.

14. Гайдук О. В., **Жданюк Н. В.** Вилучення важких металів з водного середовища залізовмісними сорбентами на основі органічними. Матеріали всеукраїнської конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» спільно з семінаром «Наноструктуровані біосумісні/біоактивні матеріали». (Київ, 13-15 травня 2015). Київ, 2015. С. 101.

15. **Zhdanyuk N.**, Prus V. Removal of ions heavy metals from aqueous solutions by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матер. III Міжнар. наук.-практ. конф. (Київ, 28-30 жовтня 2015). Київ, 2015. С.50-54.

16. **Жданюк Н. В.**, Прус В.В. Синтез наноматеріалів Fe⁰-шаруватий силікат. Збірка тез доповідей учасників VI Міжнародної конференції студентів,

аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. (Київ, 20-22 квітня 2016). Київ, 2016. С.157.

17. **Zdanyuk N., Prus V.** Investigation of removal of U(VI) from aqueous solutions by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. VI Міжнародний молодіжний форум «Litteris ye artibus». Матеріали. (Львів, 24-26 лист., 2016). Львів, 2016. С.438-441.

18. **Жданюк Н. В.,** Костюк А.В. Синтез і характеристика залізовмісних сорбентів на основі органомонтморилоніту. Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матер. IV Міжнар. наук.-практ. конф. (Київ, 26-28 жовтня, 2016). Київ, 2016. С.86-88.

19. **Zhdanyuk Nataliya.** Effect of pH on removal of U(VI) from aqueous solutions by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. IXth International Conference in Chemistry Kyiv-Toulouse: Materials of reports and performances. (Kyiv, June 5 - 9, 2017). Kyiv, 2017. P. 57.

20. **Nataliya Zhdanyuk.** Mechanism of the reduction of U(VI) by organoclay supported nZVI. Chemical Technology and Engineering (Хімічна технологія та інженерія): збірник тез доповідей Міжнародної науково-практичної конференції. (Львів, 26–30 червня 2017). Львів, 2017. С. 393.

21. **Zhdanyuk N.** Protection of groundwater from compounds of uranium. The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO – 2017). Abstract Book of participants of the International Summer School and International research and practice conference. (Chernivtsi, 23-26 August, 2017). Chernivtsi, 2017. P. 268.

22. **N. V. Zhdanyuk, V. Yu Tobilko, I. A. Kovalchuk.** Sorption of U (VI) ions by montmorillonite and organomontmorillonite modified by nanosized zero-valent iron. Proceedings of Ukrainian Conference with International participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface». (Kyiv, 23-24 may 2018). Kyiv, 2018. P. 176.

23. **Zhdanyuk N. V.** Protection of groundwater from compounds of uranium. The international research and practical conference «The development of nature

sciences: problems and solutions». Proceedings of the Conference. (Brno, 27-28 April, 2018). Brno, Czech Republic, 2018. P. 268.

24. **N. V. Zhdanyuk.** Application of organo-montmorillonite supported iron nanoparticles for removal of Co (II) and Cr (VI) ions from aqueous solutions. XVI Polish — Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interface Phenomena and their Technological Applications. Abstracts. (Lublin, 28-31 August, 2018). Lublin, Poland, 2018. P. 193.

25. **Zhdanyuk N. V.** Synthesis and characterization of organo-montmorillonite supported nZVI. VI International Conference «Nanotechnologies and Nanomaterials» (NANO-2018). Abstract Book of participants of the International Summer School and International research and practice conference. (Kyiv, 27-30 August, 2018). Kyiv, 2018. P. 320.