

УДК 544.723.21;541.183

*І.В. Пилипенко, Л.М. Спасьонова***ВИЛУЧЕННЯ ХРОМУ(VI) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ КОМПОЗИТАМИ НА ОСНОВІ МОНТМОРИЛОНІТУ ТА ОКСИДУ ЗАЛІЗА****Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ, Україна**

Охарактеризовано метод синтезу неорганічних композиційних матеріалів на основі оксидів заліза та монтморилоніту шляхом термічного розкладу частинок оксалату заліза(II) у міжшаровому просторі монтморилоніту. Структуру синтезованих матеріалів досліджено за допомогою рентгенофазового аналізу та методу низькотемпературної адсорбції азоту. Показано, що одержаний композит має підвищений вміст мезопор, що підтверджується більшою величиною сумарного об'єму пор (до 0,313 см<sup>3</sup>/г), на відміну від вихідного монтморилоніту (до 0,078 см<sup>3</sup>/г). За допомогою рентгенофлюоресцентного аналізу визначено вміст оксиду заліза у зразках, який змінюється з 9,4 до 51%. Встановлено, що збільшення вмісту оксиду заліза у зразках приводить до зсуву точки нульового заряду в більш лужну область до рН 9,4 для зразка з 40% оксиду заліза. Визначено ефективність синтезованих матеріалів щодо сорбційного вилучення хрому(VI) з водних розчинів. Доведено, що підвищення вмісту оксиду заліза покращує сорбційні властивості матеріалів, а саме збільшує величини граничної адсорбції в 9 разів та селективності майже в 6,5 разів у порівнянні з вихідним монтморилонітом та зразками композитів. Встановлено, що оптимальний вміст оксиду заліза в композиті складає 40,2%, при цьому величина граничної адсорбції шестивалентного хрому складає 62,8 мкмоль/г, а величина адсорбційної константи у рівнянні Ленгмюра 0,01832 дм<sup>3</sup>/мкмоль. Результати роботи показують, що синтезовані композити можуть бути використані як перспективні сорбційні матеріали для вилучення аніонних форм забрудників з водних розчинів.

**Ключові слова:** композит, оксид заліза, монтморилоніт, адсорбент, хром(VI), адсорбція.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2020-131-4-121-127

**Вступ**

Дослідження щодо синтезу нових типів адсорбційних матеріалів залишаються актуальними у зв'язку зі зростанням рівнів забруднення поверхневих вод та ґрунтів. Серед небезпечних забруднювачів, таких як пестициди, радіонукліди та важкі метали, особливо гостро стоїть проблема вилучення тих, що перебувають у вигляді аніонів або аніонних комплексів. Природні системи, які включають глинисті мінерали, мають переважно катіонообмінні властивості, що не дозволяє ефективно затримувати такі небезпечні токсиканти як хром(VI), арсен(V), аніонні форми урану(VI), тощо. Це призводить до подальшої міграції таких забруднювачів до підземних

вод та водойм [1].

На сьогоднішній день розроблені та використовуються різні методи для видалення шестивалентного хрому зі стічних вод. Серед них такі методи, як відновлення хрому(VI) до хрому(III), електро- та гальванокоагуляція, іонний обмін та багато інших. Однак майже всі вони пов'язані з використанням різних хімічних реагентів, після застосування яких солевміст очищених вод зростає, і часто вони стають непридатними для скидання в навколишнє середовище та потребують додаткових технологій очищення. Одним з перспективних способів вилучення Cr(VI) з водних розчинів є сорбційний метод, який позбавлений більшості наведених

вище недоліків.

Окрім добре відомих неорганічних сорбційних матеріалів останніми роками перспективним напрямком стало модифікування глинистих мінералів різними методами для покращення їх фізико-механічних, сорбційних та інших властивостей. Зміна характеру поверхні природних мінералів дає можливість одержувати матеріали з різними властивостями [2].

Класичні методи одержання неорганічних сорбентів на основі глинистих мінералів, наприклад, пілар-глин, шляхом інтеркаляції поліядерних комплексів металів (Ti, Zr, Fe, тощо) у міжпаquetний простір мінералу, дають змогу отримувати переважно мікропористі матеріали. При цьому, як відомо, у процесах сорбційного очищення більш ефективними є мезопористі матеріали. Окремим напрямом синтезу таких матеріалів є інтеркаляція в міжпаquetний простір набагато більших за розміром наночастинок оксидів металів [3–5].

Серед різних методів синтезу наночастинок металів та їх оксидів добре відомий метод термічного розкладу відповідних оксалатів металів. Такий метод дозволяє одержувати наночастинок оксидів або металів різного розміру, ступеня кристалічності та морфології [6]. Інтеркаляція наночастинок оксалатів металів та їх подальший термічний розклад в міжпаquetному просторі шаруватих силікатів може бути перспективним напрямком синтезу композиційних неорганічних сорбційних матеріалів.

Дослідження нового підходу до синтезу неорганічних композиційних матеріалів, а також вивчення їх структури та сорбційних властивостей складає мету даної роботи.

#### **Експериментальна частина**

В дослідженні було використано гептагідрат сульфату заліза (II) ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), оксалат натрію ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) та монтморилоніт Черкаського родовища (Україна) (повна обмінна ємність (ПОЄ) 0,7 ммоль/г). Для приготування розчинів різної концентрації хрому(VI) було використано біхромат калію ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

Для дослідження було синтезовано зразки композитів з різним вмістом заліза стосовно ПОЄ монтморилоніту: 0,5; 1; 2,5; 5; 10 ПОЄ. Відповідну наважку гептагідрату сульфату заліза(II) розчиняли у 50 см<sup>3</sup> дистильованої води при інтенсивному перемішуванні до одержання прозорого розчину. Суспензію монтморилоніту одержували шляхом диспергування порошку Na-форми монтморилоніту у дистильованій воді при інтенсивному перемішуванні та додатково

обробляли на ультразвуковому диспергаторі УЗДН-2Т при потужності 0,5 Вт/см<sup>2</sup> протягом 10 хв. Після цього до суспензії додавали відповідний об'єм розчину заліза(II) та додатково піддавали ультразвуковій обробці протягом 10 хв. Відповідний об'єм розчину оксалату натрію додавали до одержаної суспензії та залишали при постійному перемішуванні протягом 60 хв. Після цього тверду фазу відділяли центрифугуванням, промивали дистильованою водою та висушували при 80°C. Після висушування матеріал розтирали, просіювали до фракції  $d < 0,2$  мм та витримували при 300°C протягом 2 год для проходження реакцій розкладу оксалату заліза(II). Синтезовані зразки  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -монтморилоніту позначені як  $\text{FexM}$ , де «x» – кількість внесеного заліза(II) відносно ПОЄ мінералу.

Фізико-хімічні властивості зразків вивчено за допомогою різних методів. Рентгенофазовий аналіз зразків проведено за допомогою приладу ДРОН-4-0-7 з монохроматизованим  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванням (1,54156 Å) при швидкості обертання гоніометра 0,3°/хв (2–40° 2 $\theta$ ).

Дані щодо структури пор зразків вихідного та модифікованого монтморилоніту визначали за результатами низькотемпературної ад(де)сорбції азоту з використанням приладу NOVA-2200 (Quantachrome, США). Перед проведенням дослідження зразки проходили стадію дегазації при температурі 140°C (0,0134 Па) протягом 20 год. Питому поверхню зразків ( $S_{\text{пнт}}$ ) розраховували за методом, розробленим Брунауером, Емметом та Теллером (БЕТ). Розподіл пор за розмірами визначали за методом Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Для оцінки об'єму мікропор ( $V_{\mu,t}$ ) використовували t-Plot-метод. Сумарний об'єм пор ( $V_{\Sigma}$ ) розраховували при максимальному об'ємі азоту, що поглинений при відносному тиску  $p/p_0 \approx 0,99$ , в об'єм рідкого азоту. Вміст мікропор ( $V_{\mu, \%}$ ) розраховували за формулою  $V_{\mu} = (V_{\mu,t} / V_{\Sigma}) \cdot 100\%$ .

Хімічний (оксидний) склад зразків проаналізовано за допомогою рентгенофлуоресцентного методу на спектрометрі Elva X (Елватех, Україна).

Потенціометричне титрування зразків з метою визначення рН точки нульового заряду ( $\text{pH}_{\text{тнз}}$ ) матеріалів проведено у відповідності зі стандартною методикою [7].

Адсорбційні властивості матеріалів визначено шляхом приведення у контакт наважки матеріалу 0,1 г та 50 см<sup>3</sup> розчину хрому(VI) з відповідними концентраціями та рН розчину. Тривалість контакту твердої та рідкої фаз склав 120 хв при постійному струшуванні на орбі-

тальному шейкері. рН розчинів змінювали шляхом додавання розчинів HCl або NaOH різної концентрації. Для дослідження залежності величини сорбції від рН розчину використовували вихідну концентрацію хрому(VI) 100 мкмоль/дм<sup>3</sup>. Після встановлення адсорбційної рівноваги рідку фазу відділяли центрифугуванням або фільтруванням та аналізували на залишковий вміст хрому(VI) спектрофотометрично на спектрофотометрі UNICO-UV 2100 (United Products & Instruments, США) за допомогою стандартної методики з використанням дифенілкарбазиду при довжині хвилі 540 нм [8].

#### Результати та обговорення

З літературних даних відомо, що термічний розклад оксалату заліза(II), в залежності від умов, може проходити з утворенням різних продуктів реакції [9]. За температури 300°C утворюється переважно фаза  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та оксиди вуглецю(II) і (IV) [10].

Як свідчать дані рентгенофазового аналізу (рис. 1), вихідний зразок монтморилоніту (Na-MMT) має характерний базальний рефлекс з величиною 1,26 нм, що характерно для повітряно-сухого зразка даного мінералу. При цьому дифрактограми композитів мають практично повну відсутність базальних рефлексів та є рентгеноаморфними. Такі результати пов'язані, перш за все, з порушенням паралельного орієнтування частинок та структурних пакетів монтморилоніту при проходженні реакцій розкладу оксалату заліза з виділенням газів (CO, CO<sub>2</sub>). З іншого боку, збільшення вмісту оксиду заліза в зразках призводить до розбавлення, що знижує інтенсивність рефлексів монтморилоніту.

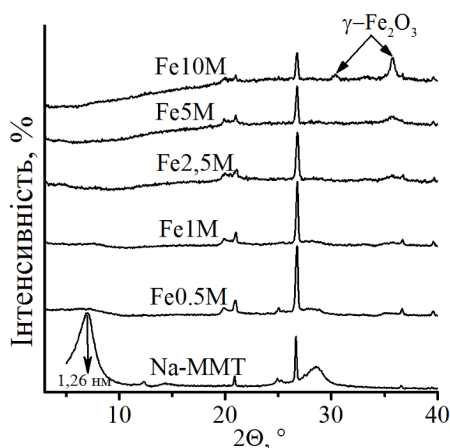


Рис. 1. Дифрактограми зразків вихідного монтморилоніту та композитів

Крім того, виходячи з аналізу дифрактограм, утворені оксиди заліза мають досить низький ступінь впорядкованості структури, що характерно для аморфних матеріалів. Тільки для зразків Fe5M та Fe10M спостерігаються характерні рефлекси низької інтенсивності, що належать фазі  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9].

Ізотерми низькотемпературної сорбції азоту на зразках вихідного та модифікованого монтморилоніту (рис. 2) свідчать про зміну характеристик поруватої структури монтморилоніту після модифікування. Форми ізотерм як для вихідного мінералу, так і для композиту (Fe5M) за класифікацією IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) відносяться до II типу з формою гістерезисних петель типу H3. Такий вигляд ізотерм характерний для багатьох вихідних та модифікованих глинистих мінералів зі щілиноподібними порами [11].

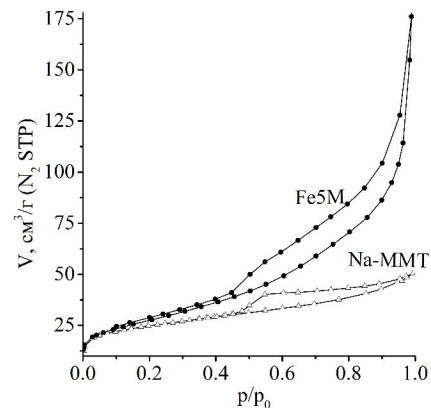


Рис. 2. Ізотерми низькотемпературної адсорбції азоту зразками вихідного та модифікованого монтморилоніту

На основі аналізу одержаних ізотерм розраховані величини питомої поверхні (за методом БЕТ), що складають 89 та 98 м<sup>2</sup>/г для вихідного монтморилоніту та зразка Fe5M, відповідно (табл. 1). Незначна різниця пов'язана перш за все з тим, що основний внесок у величину питомої поверхні надають саме мікропори. Для зразка композиту спостерігається значне збільшення сумарного об'єму пор (до 0,313 см<sup>3</sup>/г) у порівнянні з вихідним мінералом (0,078 см<sup>3</sup>/г) саме за рахунок збільшення об'єму мезопор, що також візуально спостерігається при порівнянні площ петель гістерезису двох зразків. Крім того, для зразка композиту спостерігається значне зменшення вмісту мікропор ( $V_{\mu}$ ) до 3,1% та зміщення максимуму для розподілу пор за ра-

діусами за методом ВЖН до 2,16 нм. Такі зміни характеристик поруватої структури можуть бути пов'язані з формуванням наночастинок  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при розкладі оксалату заліза в міжшаровому просторі мінералу та на його зовнішній поверхні. Утворені частинки оксиду заліза разом зі структурними пакетами монтморилоніту утворюють порувату структуру з переважним вмістом мезо- та макропор.

Таблиця 1

**Характеристики пористої структури зразків вихідного монтморилоніту та композиту**

Зразок	$S_{\text{пит.}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{м.т}}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{м.}}$ , %	Розподіл пор за радіусами (ВЖН), нм	
					$r_1$	$r_2$
Na-MMT	89	0,078	0,0099	12,7	1,98	–
Fe5M	98	0,313	0,0096	3,1	2,16	–

Результати потенціометричного титрування (табл. 2) зразків вихідного монтморилоніту та композитів вказують на значну зміну властивостей поверхні при збільшенні вмісту оксиду заліза у зразках. Експериментальні дані свідчать, що величина точки нульового заряду зростає при збільшенні вмісту оксиду заліза. Відомо, що  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  для  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  знаходиться у межах  $\text{pH}$  8–9 [12]. При цьому для вихідного монтморилоніту ця величина складає  $\text{pH} \approx 7$ , що характерно для мінералів групи монтморилоніту [13]. Для зразка Fe10M спостерігається дещо нижча величина  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ , ніж для зразка Fe5M, що, вірогідно, пов'язано з практично повним перекриванням міжпакетного простору монтморилоніту частин-

ками  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , що знижує доступність поверхні міжпакетного простору мінералу.

Таблиця 2

**Вміст оксиду заліза та  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  зразків**

Зразок	Вміст $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , мас.%	$\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$
Na-MMT	4,0	7,0
Fe0,5M	9,4	5,7
Fe1M	15,1	6,0
Fe2,5M	29,8	6,4
Fe5M	40,2	9,4
Fe10M	51,5	7,5

Хром(VI) у водних розчинах перебуває виключно у аніонних формах, серед яких основні – це  $\text{HCrO}_4^-$  та  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Вихідний монтморилоніт, завдяки особливостям структури, має незначні аніонообмінні властивості (рис 3,а). При цьому, сорбція аніонів хрому(VI) може відбуватись переважно на гідроксильних групах бічної поверхні мінералу, а саме  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  та  $\equiv\text{Al}-\text{OH}$ , які можуть іонізуватись з приєднанням або відщепленням протону в залежності від  $\text{pH}$  середовища.

Зразки композитів мають значно вищі величини сорбції хрому(VI) у досліджуваному діапазоні  $\text{pH}$ . Така відмінність пов'язана з наявністю окрім гідроксильних груп бічної поверхні монтморилоніту додаткових груп  $\equiv\text{Fe}-\text{OH}$ , які розміщені на поверхні частинок оксиду заліза. Такі групи мають покращені сорбційні властивості щодо вилучення аніонів. Так, комплексоутворення аніонів хрому(VI) з гідроксильними групами на поверхні, схематично позначених як

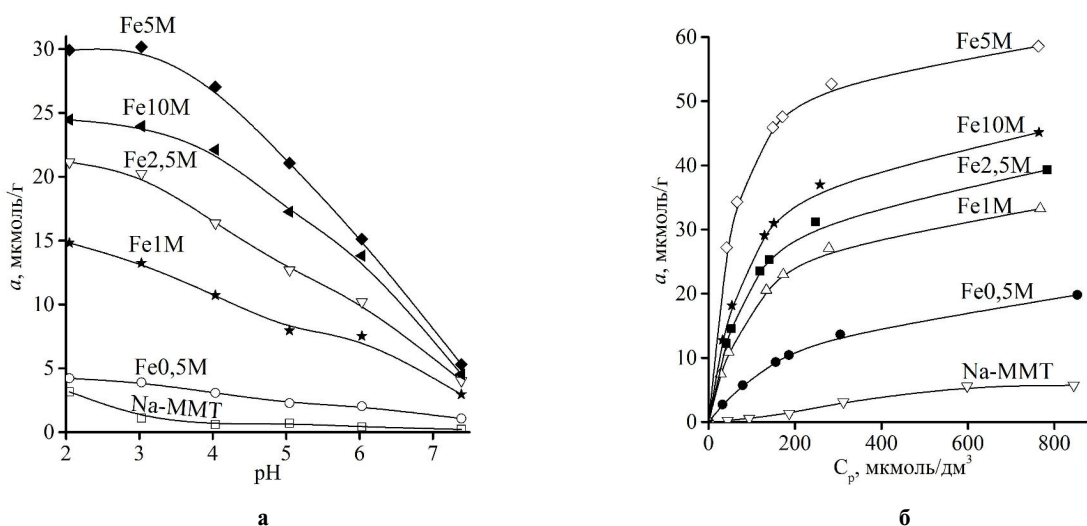


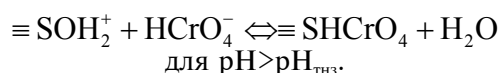
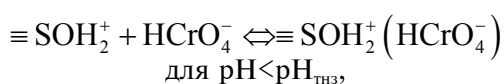
Рис. 3. Залежність адсорбції хрому(VI) від  $\text{pH}$  вихідного розчину (а) та ізотерми адсорбції хрому(VI) ( $\text{pH}$  6,0 та  $I=0,01$ ) зразками вихідного монтморилоніту та композитів (б)

Таблиця 3

Коефіцієнти рівнянь Фрейндліха та Ленгмюра для ізотерм сорбції іонів хрому(VI) (рН 6,0 та I=0,01)

Зразок	За Фрейндліхом			За Ленгмюром		
	$K_F, \text{дм}^3/\text{мкмоль}$	$n$	$R^2$	$K_L \cdot 10^3, \text{дм}^3/\text{мкмоль}$	$a_{\infty}, \text{мкмоль/г}$	$R^2$
Na-MMT	0,02	1,18	0,952	2,85	6,9	0,975
Fe0,5M	0,77	2,06	0,981	3,51	26,4	0,994
Fe1M	3,23	2,78	0,960	8,71	38,2	0,990
Fe2,5M	4,48	3,01	0,967	9,31	44,7	0,997
Fe5M	13,80	4,41	0,971	18,32	62,8	0,991
Fe10M	5,54	3,08	0,962	10,38	50,9	0,989

$\equiv\text{SOH}$ , можна описати наступними механізмами реакцій [14]:



Аналіз ізотерм сорбції хрому(VI) зразками досліджуваних матеріалів (рис. 3,б) свідчить про істотну зміну сорбційних властивостей при збільшенні вмісту оксиду заліза в зразках.

Розраховані коефіцієнти рівнянь Фрейндліха та Ленгмюра (табл. 3) для ізотерм сорбції іонів хрому зразками композитів, наданих на рис. 3,б, вказують на збільшення граничної адсорбції більше ніж у 9 разів з 6,9 мкмоль/г для вихідного монтморилоніту до 62,8 мкмоль/г для зразка Fe5M.

Більші величини коефіцієнта кореляції  $R^2$  вказують на те, що ізотерми сорбції краще описуються рівнянням Ленгмюра. За величинами констант Ленгмюра ( $K_L$ ) можна оцінити спорідненість (селективність) матеріалу до досліджуваного адсорбату. Результати показують, що збільшення вмісту оксиду заліза приводить до збільшення спорідненості майже в 6,5 разів якщо порівнювати вихідний монтморилоніт та зразок Fe5M (40,2%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Подальше збільшення вмісту оксиду заліза призводить до деякого зниження величини граничної адсорбції та константи  $K_L$ , що може бути пов'язано з надлишком оксиду заліза, який більш щільно вкриває поверхню мінералу та знижує дифузію хромат-аніонів в міжпакетний простір монтморилоніту.

Синтезовані композити мають достатньо високі сорбційні властивості та можуть бути використані як перспективні матеріали для вилучення забрудників, які перебувають у водних

середовищах переважно в аніонних формах. Зокрема, актуальним може бути вивчення ефективності вилучення фторидів подібними матеріалами з питної води в регіонах з перевищенням нормативних концентрацій фтору (Полтавська область) з можливістю впровадження технології додаткового сорбційного очищення.

#### Висновки

Встановлено, що запропонований метод дозволяє синтезувати мезопористі зразки композитів на основі оксиду заліза та монтморилоніту. Показано, що одержані матеріали мають значно кращі сорбційні властивості, ніж вихідний монтморилоніт щодо вилучення аніонів хрому (VI) з водних середовищ. Проведені дослідження показують, що найбільш ефективним є зразок зі співвідношенням заліза до ємності обміну мінералу 5:1 (40% оксиду заліза), а подальше збільшення вмісту заліза практично не впливає на адсорбційні властивості матеріалів. Синтезовані композити можуть бути використані як перспективні адсорбенти для вилучення аніонних форм забруднень з водних розчинів.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review / Xu P., Zeng G.M., Huang D.L., Feng C.L., Hu S., Zhao M.H., Lai C., Wei Z., Huang C., Xie G.X., Liu Z.F. // *Sci. Total Environ.* – 2012. – Vol.424. – P.1-10.
2. Пилипенко І.В., Ковальчук І.А., Корнілович Б.Ю. Синтез і сорбційні властивості монтморилоніту, інтеркальованого полігідроксикомплексами алюмінію і титану // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2015. – Т.6. – № 3. – С.336-342.
3. Preparation of nanostructured materials by heterocoagulation-interaction of montmorillonite with synthetic hematite particles / Ji Y.Q., Black L., Weidler P.G., Janek M. // *Langmuir.* – 2004. – Vol.20. – No. 22. – P.9796-9806.
4. Synthesis of new NiO-SiO<sub>2</sub>-sol pillared montmorillonite

and its catalytic activity in the hydrogenation of benzene / Zhang A., Zhang R., Zhang N., Hong S., Zhang M. // *Kinet. Catal.* – 2010. – Vol.51. – No. 5. – P.710-713.

5. *Heterocoagulated* clay-derived adsorbents for phosphate decontamination from aqueous solution / Gan F., Luo Y., Hang X., Zhao H. // *J. Environ. Manage.* – 2016. – Vol.166. – P.23-30.

6. *Nanorods* of transition metal oxalates: A versatile route to the oxide nanoparticles / Ahmad T., Ganguly A., Ahmed J., Ganguli A.K., Alharty O.A.A. // *Arab. J. Chem.* – 2011. – Vol.4. – No. 2. – P.125-134.

7. *Rapid* adsorption removal of arsenate by hydrous cerium oxide-graphene composite / Yu L., Ma Y., Ong C.N., Xie J., Liu Y. // *RSC Adv.* – 2015. – Vol.5. – No. 80. – P.64983-64990.

8. *Method* of analysis for determination of the chromium (Cr) species in water samples by spectrophotometry with diphenylcarbazine / Wiryawan A., Retnowati R., Burhan P., Syekhfanani S. // *J. Environ. Eng. Sustainable Technol.* – 2018. – Vol.5. – No. 1. – P.37-46.

9. *Angermann A., Topfer J.* Synthesis of magnetite nanoparticles by thermal decomposition of ferrous oxalate hydrate // *J. Mater. Sci.* – 2008. – Vol.43. – No. 15. – P.5123-5130.

10. *Dhal J.P., Mishra B.G., Hota G.* Ferrous oxalate, maghemite and hematite nanorods as efficient adsorbents for decontamination of Congo red dye from aqueous system // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* – 2015. – Vol.12. – No. 6. – P.1845-1856.

11. *Adsorption* by powders and porous solids: principles, methodology and applications / Rouquerol J., Rouquerol F., Llewellyn P., Maurin G., Sing K.S. – London: Academic Press, 2013. – 646 p.

12. *Fluoride* adsorption on  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles / Jayarathna L., Bandara A., Ng W.J., Weerasooriya R. // *J. Environ. Health Sci. Eng.* – 2015. – Vol.13. – Article No. 54.

13. *Solution* chemistry effects on sorption behavior of <sup>109</sup>Cd(II) on Ca-montmorillonite / Guo Z., Zhao D., Li Y., Chen Z., Niu H., Xu J. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2011. – Vol.288. – No. 3. – P.829-837.

14. *Sorption* of Cr(VI) onto natural iron and aluminum (oxy)hydroxides: effects of pH, ionic strength and initial concentration / Ajouyed O., Hurel C., Ammari M., Allal L.B., Marmier N. // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol.174. – No. 1-3. – P.616-622.

## REMOVAL OF CHROMIUM (VI) FROM WATER SOLUTIONS BY MEANS OF COMPOSITES BASED ON MONTMORILLONITE AND IRON OXIDE

*I.V. Pylypenko* \*, *L.M. Spasonova*

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine

\* e-mail: [i.pylypenko@kpi.ua](mailto:i.pylypenko@kpi.ua)

*The work reports the method of the synthesis of inorganic composite materials based on iron oxides and montmorillonite via thermal decomposition of iron oxalate (II) particles in the interlayer space of montmorillonite. The structure of the synthesized materials was investigated by X-ray diffraction analysis and low temperature nitrogen adsorption. It is shown that the fabricated composite exhibited a high content of mesopores, which was confirmed by a larger total pore volume (up to 0.313 cm<sup>3</sup>/g), unlike the original montmorillonite (up to 0.078 cm<sup>3</sup>/g). By using X-ray fluorescence analysis, the content of iron oxide in the samples was determined which varied from 9.4 to 51%. It was found that an increase in the content of iron oxide in the samples led to the shift of the point of zero charge to a more alkaline region (pH 9.4 for the sample with the content of iron oxide of 40%). The efficiency of the synthesized materials with respect to the sorption extraction of chromium (VI) from aqueous solutions was estimated. It was shown that an increase of the iron oxide content improved the sorption properties of the materials: we observed an increase of the maximum adsorption capacity by 9 times and the selectivity by almost 6.5 times as compared with both initial montmorillonite and the samples of composites. The optimal content of iron oxide in the composite was found to be 40.2%, which provided the maximum adsorption capacity of hexavalent chromium of 62.8 μmol g<sup>-1</sup> and the value of the equilibrium constant in the Langmuir equation of 0.01832 dm<sup>3</sup> μmol<sup>-1</sup>. The results of the work show that the synthesized composites can be used as promising sorption materials for removal of anionic forms of contaminants from aqueous solutions.*

**Keywords:** composite; iron oxide; montmorillonite; adsorbent; chromium (VI); adsorption.

### REFERENCES

1. Xu P., Zeng G.M., Huang D.L., Feng C.L., Hu S., Zhao M.H., Lai C., Wei Z., Huang C., Xie G.X., Liu Z.F. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. *Science of the Total Environment*, 2012, vol. 424, pp. 1-10.

2. Pylypenko I.V., Kornilovych B.Y., Kovalchuk I.A. Syntez i sorbtsiini vlastyivosti montmorylonitu interkalovanogo poligidroksokompleksamy aliuminii i tytanu [Synthesis and sorption properties of montmorillonite intercalated by polyhydroxocomplexes of aluminium and titanium]. *Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, 2015, vol. 6, no. 3, pp. 336-342. (in Ukrainian).

3. Ji Y.Q., Black L., Weidler P.G., Janek M. Preparation of nanostructured materials by heterocoagulation-interaction of montmorillonite with synthetic hematite particles. *Langmuir*, 2004, vol. 20, pp. 9796-9806.

Надійшла до редакції 13.03.2020

4. Zhang A., Zhang R., Zhang N., Hong S., Zhang M. Synthesis of new NiO-SiO<sub>2</sub>-sol pillared montmorillonite and its catalytic activity in the hydrogenation of benzene. *Kinetics and Catalysis*, 2010, vol. 51, pp. 710-713.
5. Gan F., Luo Y., Hang X., Zhao H. Heterocoagulated clay-derived adsorbents for phosphate decontamination from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, 2016, vol. 166, pp. 23-30.
6. Ahmad T., Ganguly A., Ahmed J., Ganguli A.K., Alhartomy O.A.A. Nanorods of transition metal oxalates: a versatile route to the oxide nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, 2011, vol. 4, pp. 125-134.
7. Yu L., Ma Y., Ong C.N., Xie J., Liu Y. Rapid adsorption removal of arsenate by hydrous cerium oxide-graphene composite. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, pp. 64983-64990.
8. Wiryawan A., Retnowati R., Burhan P., Syekhfani S. Method of analysis for determination of the chromium (Cr) species in water samples by spectrophotometry with diphenylcarbazide. *Journal of Environmental Engineering and Sustainable Technology*, 2018, vol. 5, no. 1, pp. 37-46.
9. Angermann A., Topfer J. Synthesis of magnetite nanoparticles by thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate. *Journal of Materials Science*, 2008, vol. 43, pp. 5123-5130.
10. Dhal J.P., Mishra B.G., Hota G. Ferrous oxalate, maghemite and hematite nanorods as efficient adsorbents for decontamination of Congo red dye from aqueous system. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, vol. 12, pp. 1845-1856.
11. Rouquerol J., Rouquerol F., Llewellyn P., Maurin G., Sing K.S., *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic Press, London, 2013. 646 p.
12. Jayarathna L., Bandara A., Ng W.J., Weerasooriya R. Fluoride adsorption on  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 2015, vol. 13, article no. 54.
13. Guo Z., Zhao D., Li Y., Chen Z., Niu H., Xu J. Solution chemistry effects on sorption behavior of <sup>109</sup>Cd(II) on Ca-montmorillonite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2011, vol. 288, pp. 829-837.
14. Ajouyed O., Hurel C., Ammari M., Allal L.B., Marmier N. Sorption of Cr(VI) onto natural iron and aluminum (oxy)hydroxides: effects of pH, ionic strength and initial concentration. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 174, pp. 616-622.