

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.11.096>

УДК 628.161.2:546.3/.9](045)

**І.А. Ковальчук¹, В.Ю. Тобілко²,
А.І. Бондарєва², Ю.М. Холодько²,
Б.Ю. Корнілович^{1,2}**

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ

² НТУ України “Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського”

E-mail: a.i.bondariewa@gmail.com

Очищення вод від іонів важких металів із використанням нанорозмірних Fe⁰/каолінит композитів

Представлено членом-кореспондентом НАН України Б.Ю.Корніловичем

Досліджено фізико-хімічні особливості очищення складних за вмістом стічних вод, що містять суміш іонів важких металів (Cu(II), Cd(II), Zn(II), Co(II), Cr(VI)). Вивчено фазовий склад і структурно-сорбційні характеристики синтезованих нанорозмірних Fe⁰/каолінит композитів. Встановлено, що одержані матеріали мають значно кращі сорбційні властивості щодо вилучення важких металів із водних розчинів порівняно з природним каолінитом. Проведено обрахунки ізотерм сорбції за рівнянням Фрейндліха. Показано, що композиційні сорбенти на основі нанорозмірного нульвалентного заліза і дисперсного силікату каолініту є ефективними сорбційними матеріалами для очищення забруднених вод від токсичних іонів важких металів, що входять до складу відходів гальванічних виробництв, а також гідрометалургійної галузі.

Ключові слова: важкі метали, очищення вод, нанорозмірне нульвалентне залізо, композитні силікатні сорбенти.

Забруднення водного басейну та ґрунтів важкими металами залишається однією з найбільших загроз для екологічного стану довкілля [1]. Беручи до уваги значну токсичність деяких важких металів відповідними міжнародними (World Health Organization, 2017; United State Environmental Protection Agency, 2018; Council of the European Union, 1998) та вітчизняним (ДСанПіН 2.2.4-171-10, 2010) стандартами встановлені достатньо жорсткі норми щодо їх допустимого вмісту в різних за призначенням водах. Так, вміст Cd нормується на рівні 1–5 мкг/дм³, а Pb – на рівні 10–15 мкг/дм³.

У зв'язку з необхідністю очищення дедалі більших об'ємів забруднених вод застосування сорбційних методів потребує використання достатньо дешевих сорбційних мате-

Цитування: Ковальчук І.А., Тобілко В.Ю., Бондарєва А.І., Холодько Ю.М., Корнілович Б.Ю. Очищення вод від іонів важких металів із використанням нанорозмірних Fe⁰/каолінит композитів. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. № 11. С. 96–103. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.11.096>

ріалів. Тому велика увага останнім часом приділяється розробці сорбентів на основі переробки відходів агропромислового комплексу, а також харчової промисловості та природної сировини [2, 3].

Одним з ефективних сорбентів, що широко використовується останнім часом у природоохоронній практиці, є нанорозмірне нульвалентне залізо, яке є ефективним щодо різних за природою органічних та неорганічних забруднювачів. Крім того, їх видалення із вод може відбуватися як за виключно сорбційним, так і окисно-відновлювальним механізмами [4]. Однак нанорозмірне нульвалентне залізо має велику схильність до агрегації і його застосування в сорбційних процесах становить значні труднощі [5]. Для стабілізації нанорозмірного нульвалентного заліза запропоновано його іммобілізацію на поверхні органічних або неорганічних дисперсних носіїв, що дає змогу істотно підвищити ефективність його використання в технологічних процесах [6].

Як зручні і недорогі носії, крім активованого вугілля, силікагелю та інших матеріалів, були запропоновані і глинисті мінерали, які є дешевою природною сировиною [6]. Серед них значні переваги має каоолініт, який є складовою каоолінових глин і відрізняється чистотою, постійністю хімічного складу і має істотну сорбційну здатність щодо неорганічних токсикантів і в тому числі до іонів важких металів [7, 8].

Композити нанорозмірне нульвалентне залізо/каоолініт показали високі сорбційні характеристики щодо окремих іонів важких металів [9, 10]. Однак вивченню особливостей очищення об'єктів навколишнього середовища від суміші іонів важких металів, що присутні в реальних забруднених водах, присвячені лише окремі роботи [11]. Тому ми ставили за мету дослідження закономірностей видалення основних компонентів стічних вод гальванічних виробництв та гідрометалургійної галузі (іонів $Cu(II)$, $Cd(II)$, $Zn(II)$, $Co(II)$, $Cr(VI)$), що є, безумовно, актуальним завданням.

Об'єктом дослідження вибраний каоолініт $(Al_4Si_4O_{10}(OH)_8)$ Глуховецького родовища, який серед каоолінітів з інших численних родовищ України відрізняється найбільш досконалою кристалічною структурою [12]. Перед сорбційними експериментами каоолініт очищали від домішок кварцу, польових шпатів, карбонатів, оксидів алюмінію та заліза багаторазовим відмиванням дистильованою водою. Для одержання композиційних сорбентів "Fe⁰/глинистий мінерал" з масовим співвідношенням (0,2 : 1) наважку вихідного каоолініту заливали розчином $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ необхідної концентрації та перемішували протягом 30 хв на магнітній мішалці. Отриману суспензію (рН 2) кількісно переносили в тригорлу колбу і проводили процес відновлення іонів Fe^{3+} розчином борогідриду натрію $NaBH_4$. Після чого отриманий композиційний сорбент відділяли від рідкої фази центрифугуванням і тричі промивали спиртом. Одержаний осад висушували під вакуумом при температурі 60 °C і подрібнювали до отримання фракції $\leq 0,2$ мм [13].

Мономінеральність очищених зразків каоолініту та фазовий склад композиційних матеріалів контролювались рентгенографічно на дифрактометрі ДРОН-4-07 з використанням відфільтрованого CuK_{α} -випромінювання в діапазоні 2–40° (2 θ).

Характеристики пористої структури зразків визначали на приладі Quantachrome Autosorb Station 4 (US) за низькотемпературною адсорбцією азоту. Величини питомої поверхні та розподілу пор за розмірами розраховували за допомогою спеціалізованого програмного забезпечення ASiQwin V 3.0 з використанням моделі DFT.

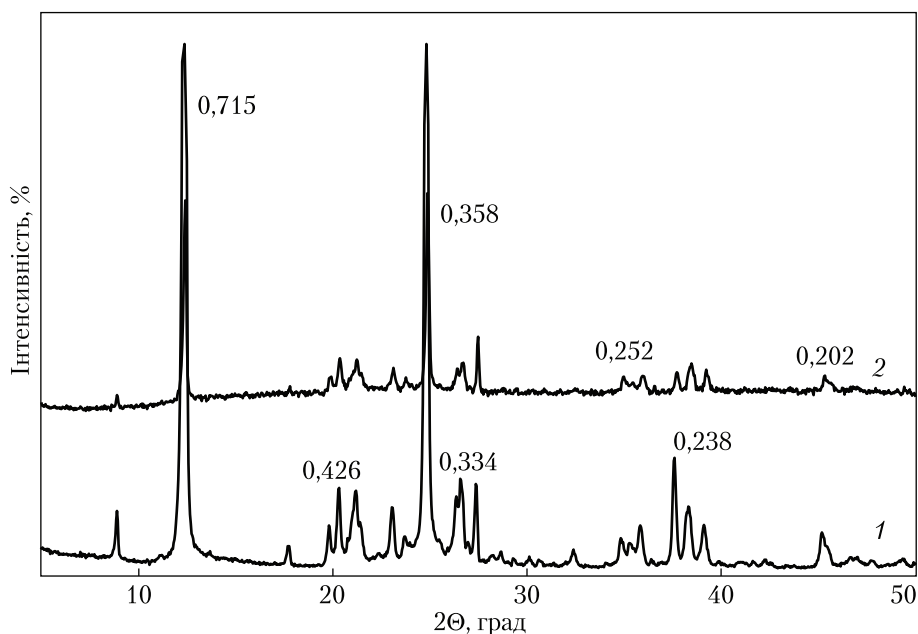


Рис. 1. Дифрактограми вихідного (1) і модифікованого (2) каолініту

Очищення вод від забруднення іонами важких металів (Cu(II), Cd(II), Zn(II), Co(II), Cr(VI)) із застосуванням каолініту і композиційного сорбенту вивчали на модельних розчинах, які готували на дистильованій воді з використанням їх азотнокислих солей та 1 М розчину KNO_3 для створення іонної сили. Хром вносили у вигляді біхромату калію.

Сорбційні експерименти проводили в статичних умовах при 25 °С за умов безперервного струшування зразків впродовж 2 год (об'єм водної фази – 50 cm^3 , наважка сорбенту – 0,5 г). Після встановлення адсорбційної рівноваги водну фазу відділяли центрифугуванням і визначали в ній рівноважні концентрації кожного з металів методом атомно-емісійної

спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (Thermo Scientific iCAP 7400 ICP-OES, США).

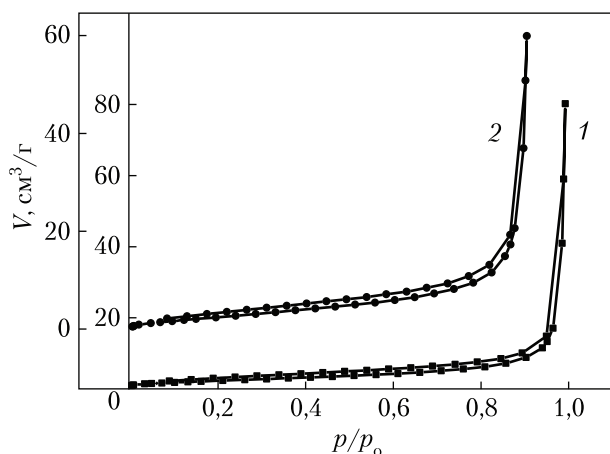


Рис. 2. Ізотерми адсорбції та десорбції азоту на зразках вихідного (1) і модифікованого (2) каолініту

Рентгенографічний аналіз зразків (рис. 1) свідчить про практичну мономінеральність вихідного каолініту (див. криву 1, рефлекси 0,715; 0,358; 0,238 нм) лише з невеликими домішками кварцу (рефлекси 0,426; 0,334 нм). На дифрактограмах модифікованого мінералу (крива 2) з'являються слабкі рефлекси при 0,252 та 0,202 нм, що відповідають кристалічним фазам нульвалентного заліза ($\alpha\text{-Fe}$), оксиду заліза (FeO), а також у рази менших кількостей гетиту (FeOOH). Кількість нанесеного на

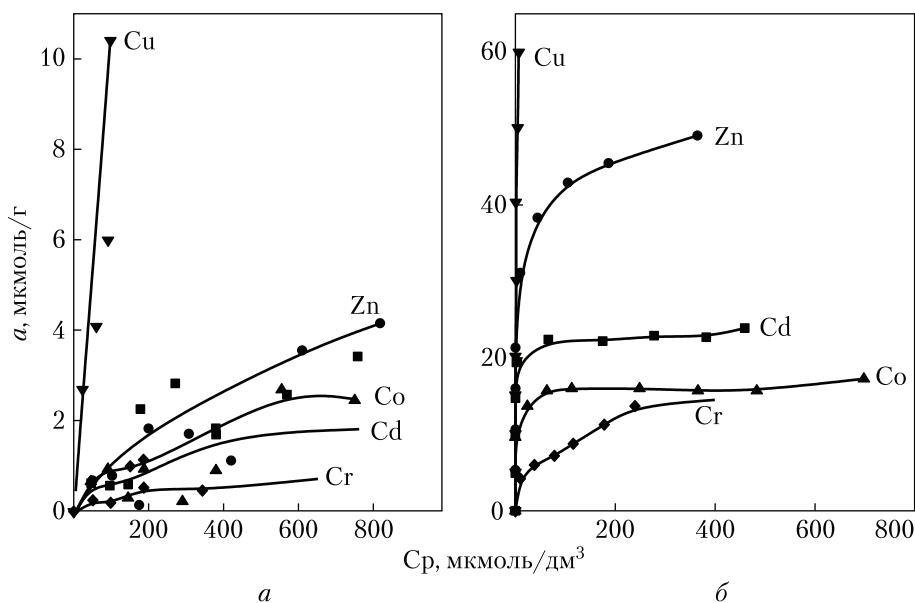


Рис. 3. Ізотерми сорбції іонів важких металів на вихідному (а) і модифікованому (б) каоолініті

поверхню заліза становить, за даними хімічного аналізу розчину після обробки модифікованих зразків 12 М азотною кислотою, 0,17 г/г каоолініту.

За характером ізотерми сорбції азоту на каоолініті (рис. 2), згідно з модифікованою класифікацією де Бура [14], належать до II(b) типу ізотерм і є типовими для непористих сорбентів з незначною макропористою складовою.

Вузька гістерезисна петля типу НЗ на ізотермах є результатом капілярної конденсації в структурних агрегатах каоолініту між плоскими слабо зв'язаними між собою елементарними пакетами мінералу. Обраховані характеристики пористої структури зразків наведені в табл. 1. Нанесення на поверхню частинок нанодисперсного заліза істотно не змінює ці величини.

Ізотерми сорбції іонів важких металів на вихідних і модифікованих зразках наведені на рис. 3. На каоолінітовій поверхні сорбція може відбуватися на активних центрах двох типів: дитригональних силосанових лунках на базальних поверхнях каоолінітових частинок і

Таблиця 1. Характеристика пористої структури вихідного та модифікованого каоолініту

Зразок	$S, m^2/g$	$V_{\Sigma}, cm^3/g$	$V_{\mu}, cm^3/g$	Розподіл пор за розміром, нм	
				DFT $dV(r)$	
				r_1	r_2
Каоолініт	8,98	0,124	0,0027	2,36	4,9–8,6
Fe^0 /каоолініт	11,72	0,093	0,0029	2,5	2,6–3,5

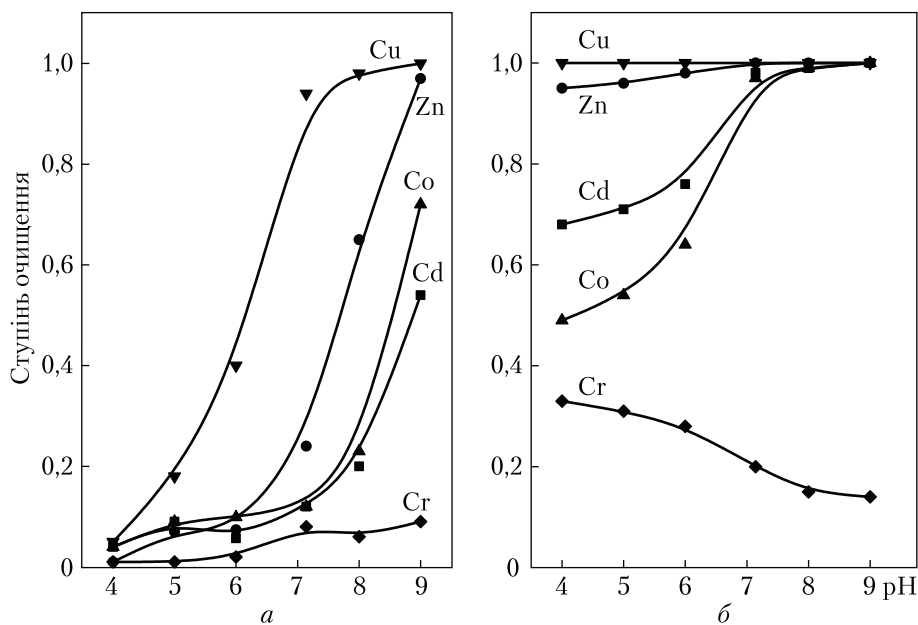


Рис. 4. Залежність ступеня очищення вод від рН на вихідному (а) і модифікованому (б) каолініті

Таблиця 2. Коефіцієнти рівнянь Фрейндліха для ізотерм сорбції іонів важких металів вихідним та модифікованим каолінітом

Зразок	Метал	За Фрейндліхом			$A_{\text{штг}}$, мкмоль/г
		$1/n$	K_F	R^2	
Каолініт	Cu(II)	0,754	0,233	0,998	17,1
	Zn(II)	0,776	0,028	0,996	2,28
	Co(II)	0,824	0,027	0,999	1,55
	Cd(II)	0,908	0,016	0,942	1,25
	Cr(VI)	0,599	0,014	0,909	0,42
Fe ⁰ /каолініт	Cu(II)	0,226	22,118	0,937	80,27
	Zn(II)	0,295	18,883	0,946	47,7
	Co(II)	0,130	9,691	0,977	15,8
	Cd(II)	0,124	14,612	0,986	22,7
	Cr(VI)	0,263	2,295	0,992	13,8

гідроксильних групах по розірваних зв'язках у тетраедричній (Si—O—Si) та октаедричній (Al—O—Al) сітках на бічних гранях частинок.

Однак для вихідного глуховецького каолініту, внаслідок його досконалої будови і відсутності гетеровалентних ізоморфних заміщень у структурі мінералу, заряд структурних пакетів близький до нуля, і тому сорбція при малих концентраціях іонів важких металів у розчині має місце переважно на гідроксильних групах, що розташовані на бічних гранях частинок. Такі сорбційні центри на бічних гранях залежно від рН середовища можуть

мати склад $> Si-OH$ та $> Si-O^-$ по розірваних тетраедричних сітках мінералу і $> Al-OH_2^+$; $> Al-OH$ та $> Al-OH^-$ по розірваних октаедричних сітках мінералу. За здатністю сорбуватися на каоолініті іони важких металів утворюють ряд $Cu > Zn > Co > Cd > Cr$, який відповідає ряду Ірвінг—Вільямса стабільності відповідних комплексів у розчинах, що свідчить про утворення на поверхні за участі іонів важких металів міцних внутрішньосферних поверхневих комплексів [15].

Отримані результати для модифікованих зразків свідчать про те, що величини сорбції всіх іонів важких металів при рН 6 на них у кілька разів перевищують такі для вихідного каоолініту. Результати обрахунків ізотерм сорбції згідно з рівнянням Фрейндліха наведені в табл. 2. Внаслідок значної неоднорідності сорбційних центрів на поверхні каоолініту для опису процесів сорбції не вдалося застосувати рівняння Ленгмюра, що широко використовується з цією метою.

На основі ізотерм сорбції були визначені усереднені величини питомої сорбції на одиницю активної поверхні мінералу ($A_{\text{пит}}$), коли вміст іонів важких металів у вихідних розчинах становить 300 мкмоль/дм^3 . Вони складають від 0,42 до 17,1 мкмоль/г для іонів від Cr(VI) до Cu(II) (див. табл. 2). Аналогічні величини для модифікованих зразків значно більші і становлять від 13,8 до 80,27 мкмоль/г для іонів від Cr(VI) до Cu(II).

Вплив рН водного середовища на ступінь очищення вод від іонів важких металів каоолінітом (при 100 мкмоль/дм^3) наведено на рис. 4, а. Відповідні криві мають типовий S-подібний вигляд, характерний для залежностей величин сорбції іонів металів від рН на гідроксидних поверхнях.

Навіть при рН 4 для модифікованого каоолініту спостерігається практично повна сорбція всіх іонів, окрім іонів хрому (при 100 мкмоль/дм^3). Тільки у разі збільшення вихідної концентрації іонів важких металів у вихідних розчинах до 400 мкмоль/дм^3 має місце їх часткова сорбція на модифікованих зразках. Характер залежності сорбції від рН для останніх практично збігається з таким для вихідного каоолініту (див. рис. 4, б).

Таким чином, композиційні сорбенти на основі нанорозмірного нульвалентного заліза і дисперсного силікату каоолініту є ефективними сорбційними матеріалами для очищення забруднених вод від токсичних іонів важких металів, що входять до складу відходів гальванічних виробництв, а також гідрометалургійної галузі. Їх перевагою порівняно із залізовмісними сорбентами на основі інших глинистих мінералів (бентоніту, палигорськиту) [5, 6] поряд з надійною стабілізацією активних наночастинок нульвалентного заліза і дешевизною кінцевого продукту є легкість відділення твердої фази від розчину внаслідок меншої дисперсності каоолініту.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Varela J.P., Valente A.J.M., Duraes L. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. *J. Environ. Manag.* 2019. **246**. P. 101–118. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.126>
2. Kurniawan T.A., Chan G.Y., Lo W.H., Babel S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Sci. Total Environ.* 2006. **366**. P. 409–426. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.10.001>

3. Jawed A., Saxena V., Pandey L.M. Engineered nanomaterials and their surface functionalization for the removal of heavy metals: A review. *J. Water Process Eng.* 2020. **33**. 101009. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101009>.
4. Fu F., Dionysiou D.D., Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. *J. Hazard. Mater.* 2014. **267**. P. 194–205. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.062>
5. Trujillo-Reyes J., Peralta-Videa J.R., Gardea-Torresdey J.L. Supported and unsupported nanomaterials for water and soil remediation: Are they a useful solution for worldwide pollution? *J. Hazard. Mater.* 2014. **280**. P. 487–503. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.029>
6. 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. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01897>
7. Bhattacharyya K.G., Gupta S.S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. **140**. P. 114-131. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.12.008>
8. Yavuz Ö., Altunkaynak Y., Güzel F. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Res.* 2003. **37**. P. 948–952. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00409-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00409-8)
9. Üzümlü Ç., Shahwan T., Eroğlu 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.* 2009. **43**. P. 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.030>
10. Zhang X., Lin S., Lu X.Q., Chen Z.L. Removal of Pb(II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron. *Chem. Eng. J.* 2010. **163**. P. 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.056>
11. Genç-Fuhrman H., Mikkelsen P.S., Ledin A. Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater using high-efficiency industrial sorbents: Effect of pH, contact time and humic acid. *Sci. Total Environ.* 2016. **566-567**. P. 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.210>
12. Каолины Украины: справочник: Овчаренко Ф.Д. (ред). Киев: Наук. думка, 1982. 367 с.
13. Тобілко В.Ю., Корнілович Б.Ю. Синтез та сорбційні властивості композиційних матеріалів на основі нанорозмірного Fe⁰. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий.* 2015. № 4/5. С. 22–27. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.46580>
14. Карнаухова А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
15. Langmuir D. Aqueous environmental geochemistry. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1997. 600 p.

Надійшло до редакції 04.09.2020

REFERENCES

1. Vareda, J. P., Valente, A. & Duraes, L. (2019). Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. *J. Environ. Manag.*, 246, pp. 101-118. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.126>
2. Kurniawan, T. A., Chan, G. Y., Lo, W. H. & Babel, S. (2006). Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Sci. Total Environ.*, 366, pp. 409-426. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.10.001>
3. Jawed, A., Saxena, V. & Pandey, L. M. (2020). Engineered nanomaterials and their surface functionalization for the removal of heavy metals: A review. *J. Water Process Eng.*, 33, 101009. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101009>
4. Fu, F., Dionysiou, D. D. & Liu, H. (2014). The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. *J. Hazard. Mater.*, 267, pp. 194-205. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.062>
5. Trujillo-Reyes, J., Peralta-Videa, J. R. & Gardea-Torresdey, J. L. (2014). Supported and unsupported nanomaterials for water and soil remediation: are they a useful solution for worldwide pollution? *J. Hazard. Mater.*, 280, pp. 487-503. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.029>
6. Zou, Y., Wang, X., Khan, A., Wang, P., Liu, Y., Alsaedi, A., Hayat T. & Wang, X. (2016). Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: a review. *Environ. Sci. Technol.*, 50, pp. 7290-7304. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01897>

7. Bhattacharyya, K. G. & Gupta, S. S. (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 140, pp. 114-131. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.12.008>
8. Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y. & Güzel, F. (2003). Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Res.*, 37, pp. 948-952. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00409-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00409-8)
9. Üzüüm, Ç., Shahwan, T., Eroğlu, A. E., Hallam, K. R., Scott, T. B. & Lieberwirth, I. (2009). 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.*, 43, pp. 172-181. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.030>
10. Zhang, X., Lin, S., Lu, X. Q. & Chen, Z. L. (2010). Removal of Pb (II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron. *Chem. Eng. J.*, 163, pp. 243-248. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.056>
11. Genç-Fuhrman, H., Mikkelsen, P. S. & Ledin, A. (2016). Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater using high-efficiency industrial sorbents: Effect of pH, contact time and humic acid. *Sci. Total Environ.*, 566, pp. 76-85. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.210>
12. Ovcharenko, F. D. (Ed.). (1982). *Kaolin of Ukraine: reference book*. Kyiv: Naukova Dumka (in Russian).
13. Tobilko, V. Yu. & Kornilovych, B. Yu. (2015). Synthesis and sorption properties of composite materials based on nanoscale Fe⁰. *Vostochno-Evropeyskiy zhurnal peredoviyih tekhnologiy*, No. 4/5, pp. 22-27 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.46580>
14. Karnaukhov, A. P. (1999). *Adsorption: Texture of disperse and porous materials*. Novosibirsk: Nauka (in Russian).
15. Langmuir, D. (1997). *Aqueous environmental geochemistry*. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.

Received 04.09.2020

I.A. Kovalchuk¹, V.Yu. Tobilko², A.I. Bondarievva²,
Yu.M. Kholodko², B.Yu. Kornilovych^{1,2}

¹ Institute for Sorption and Problems of Endoecology of the NAS of Ukraine, Kyiv

² NTU of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

E-mail: a.i.bondarievva@gmail.com

WATER PURIFICATION FROM HEAVY METAL IONS BY NANO-SIZED Fe⁰/KAOLINITE COMPOSITES

We have investigated the physicochemical features of the purification of wastewater that are complex on its content and include a mixture of heavy metal ions (Cu(II), Cd(II), Zn(II), Co(II), Cr(VI)). The phase of a composition and structural-sorption characteristics of synthesized nano-sized Fe⁰/kaolinite composites were studied. It was found that the obtained materials have much better sorption properties for the extraction of heavy metals from aqueous solutions in comparison with natural kaolinite. Calculations of sorption isotherms according to the Freundlich equation are done. Based on isotherms, the average values of specific sorption per unit of an active surface of the mineral at the content of heavy metal ions in the initial solutions of 300 μmol/dm³ were determined. They range from 0.42 to 17.1 μmol/g for Cr(VI) to Cu(II) ions. It has also been found that similar values for the modified samples are much larger and range from 13.8 to 80.27 μmol/g for ions from Cr(VI) to Cu(II). It is shown that composite sorbents based on nano-sized zero-valent iron and dispersed kaolinite silicate are effective sorbent materials for the purification of water contaminated with toxic heavy metal ions that are commonly found in wastewater of the galvanic and hydrometallurgical industries.

Keywords: heavy metals, water treatment, nanoscale zero-valent iron, composite silicate sorbents.