

DOI: 10.20535/kpissn.2021.1.217279

УДК 628.161+502.17

Ю.М. Холодько¹, А.І. Бондарєва^{1*}, В.Ю. Тобілко¹, І.А. Ковальчук², Б.Ю. Корнілович¹

¹КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна

²Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ, Україна

*corresponding author: a.i.bondarieva@gmail.com

ОЧИЩЕННЯ ВОД ВІД ІОНІВ Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Cr(VI) ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ СТАБІЛІЗОВАНОГО НАНОРОЗМІРНОГО НУЛЬВАЛЕНТНОГО ЗАЛІЗА

Проблематика. Одержання сорбційних матеріалів на основі природної сировини для очищення вод від забруднення іонами важких металів є актуальним завданням сьогодення. Композити з іммобілізованими на поверхні глинистих мінералів наночастинками нульвалентного заліза демонструють достатньо високі сорбційні властивості щодо іонів деяких важких металів. Однак є тільки окремі роботи, присвячені фізико-хімічному обґрунтуванню процесів очищення стічних вод, які містять складну суміш таких забруднювачів.

Мета дослідження. Вивчити фізико-хімічні закономірності очищення стічних вод від суміші іонів важких металів Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Cr(VI) із використанням стабілізованих нанодисперсних порошків нульвалентного заліза.

Методика реалізації. Дослідження фазового складу та структурно-сорбційних характеристик палигорськіту й композитів проводили методами рентгенофазового аналізу та низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Ефективність видалення іонів металів силікатними матеріалами досліджували з використанням сорбційного методу. Рівноважні концентрації кожного з металів визначали методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою.

Результати дослідження. Досліджено фізико-хімічні особливості очищення стічних вод, що містять складну суміш іонів важких металів (Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Cr(VI)). Вивчено фазовий склад і структурно-сорбційні характеристики стабілізованих нанодисперсних порошків нульвалентного заліза. Експериментально підтверджено, що одержані матеріали мають значно кращі сорбційні властивості щодо вилучення важких металів із водних розчинів у порівнянні з природним палигорськітом. Проведено розрахунки ізотерм сорбції згідно з рівняннями Ленгмюра та Фрейндліха.

Висновки. Встановлено, що стабілізовані нанодисперсні порошки нульвалентного заліза можуть бути успішно використані для очищення стічних вод, що містять суміш токсичних іонів Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II) і Cr(VI). Показано, що ступінь очищення вод одержаними сорбентами в 3–5 разів перевищує таку для немодифікованого мінералу. Визначено суттєве підвищення величин сорбції аніонних форм Cr(VI), які важко видаляються з забруднених вод природними іонообмінниками.

Ключові слова: іони важких металів; глинисті мінерали; стабілізоване нанорозмірне нульвалентне залізо; очищення вод.

Вступ

До найбільш небезпечних забруднювачів водного басейну належать сполуки важких металів (ВМ), що є компонентами стічних вод гальванічних і гідрометалургійних виробництв. Унаслідок своєї токсичності вони навіть за невеликої концентрації у водах можуть призводити до ураження різних функціональних систем організму людини [1]. Складнощі з їх видаленням із вод зростають, коли в стоках є декілька забруднювачів із різними хімічними властивостями.

З відомих методів очищення вод найнижчі рівні залишкових концентрацій забруднювачів у водах забезпечують сорбційні методи. Це обумовлює їх широке використання у водо-

очисних технологіях, особливо на завершальних стадіях доочищення вод [2].

Останнім часом у природоохоронній практиці набувають широкого застосування матеріали на основі нанорозмірних порошків, що мають ряд унікальних властивостей, зокрема високі сорбційні та каталітичні характеристики [3]. Перспективними новими матеріалами для очищення поверхневих і підземних вод від органічних і неорганічних забруднювачів різних класів є нанорозмірні порошки нульвалентного заліза (НВЗ), що мають високі сорбційні властивості та низьку вартість [4–6].

У зв'язку з надзвичайно високою реакційною здатністю та схильністю до швидкого окислення й агрегації під час використання

в процесах очищення вод нанодисперсні порошки НВЗ стабілізували за допомогою поверхнево-активних речовин [7, 8] або введенням під час синтезу НВЗ у реакційну систему твердих органічних або неорганічних матриць, на поверхні яких закріплюються наночастинки НВЗ [9, 10]. Як матриці успішно використовували різноманітні дисперсні речовини: силікагелі [11, 12], активоване вугілля [13], шаруваті подвійні гідроксиди [14], карбонізовану біомасу [15], графен і композити на його основі [16, 17] тощо.

Серед дисперсних неорганічних матриць увагу привертають глинисті мінерали, які мають високу реакційну здатність розвиненої поверхні частинок і низьку вартість [18, 19]. Під час синтезу композитів НВЗ використовували глини основних структурних типів: із шаруватим алюмосилікатним пакетом 1:1 – каолініти, з шаруватим алюмосилікатним пакетом 2:1 – смектити та шарувато-стрічкового типу – палигорськіти (ПГ) і сепіюліти [9].

Відомо, що композити з іммобілізованими на поверхні дисперсних матриць наночастинками НВЗ мають досить високі сорбційні властивості щодо іонів деяких важливих токсикантів: кобальту та міді [20, 21], арсену [22], урану [23], хрому [24, 25]. Однак є тільки окремі роботи, присвячені фізико-хімічному обґрунтуванню процесів очищення стічних вод, які містять складну суміш іонів важких металів (див., наприклад, [26]).

Постановка задачі

Дослідити фізико-хімічні закономірності очищення стічних вод гальванічних і гідрометалургійних виробництв від типової для них суміші іонів важких металів Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Cr(VI) із використанням стабілізованих нанодисперсних порошків НВЗ.

Методика експерименту

Об'єктом дослідження обрано ПГ Черкаського родовища із загальною формулою $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ та катіонною обмінною ємністю 0,25 ммоль/г.

Очищення ПГ від грубодисперсних мінеральних домішок – кварцу, карбонатів, польових шпатів тощо – проводили седиментацією з водно-глиняної суспензії та центрифугуванням. Отриманий мінерал висушували за 105 °С, подрібнювали, а для модифікування застосовували фракцію $\leq 0,2$ мм.

Для одержання композиційного сорбенту палигорськіт/ Fe^0 (ПГ- Fe^0) наважку вихідного мінералу заливали розчином $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ необхідної концентрації та перемішували впродовж 30 хв на магнітній мішалці. Отриману суспензію (рН = 2) кількісно перенесли в тригорлу колбу та проводили відновлення іонів Fe^{3+} розчином борогідриду натрію $NaBH_4$. Після цього отриманий композиційний сорбент відділяли від рідкої фази центрифугуванням і тричі промивали етиловим спиртом. Одержаний осад висушували під вакуумом за температури 60 °С і подрібнювали до отримання фракції $\leq 0,2$ мм [25]. Вміст заліза в отриманих зразках після вилугування азотною кислотою за даними хімічного аналізу становив 0,17 г на 1 г ПГ.

Мономінеральність очищених зразків ПГ і фазовий склад отриманих композиційних матеріалів контролювали рентгенофазовим методом на дифрактометрі ДРОН-4-07 із використанням відфільтрованою $CuK\alpha$ -випромінювання в діапазоні 2–60° (2 θ).

Визначення параметрів поруватої структури ПГ і композиційного матеріалу ПГ- Fe^0 проводили методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту на приладі Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyzer, США. Розрахунки величин питомої поверхні та розподілу пор за розмірами проводили за допомогою програмного забезпечення ASiQwin V 3.0 із використанням моделей VJH і DFT [27].

Для вивчення процесів сорбції на зразках вихідного та модифікованого ПГ використовували модельні розчини ВМ, які готували на дистильованій воді з використанням біхромату калію та азотнокислих солей міді, кадмію, цинку, кобальту. Іонну силу створювали 1 М розчином KNO_3 . Значення рН водних систем корегували 0,1 М розчинами HNO_3 та KOH і контролювали рН-метром рН-150М. Вплив рН на процеси сорбції вивчали за вихідної концентрації 100 мкмоль/дм³ для зразків ПГ і 400 мкмоль/дм³ для ПГ- Fe^0 . Ізотерми сорбції були одержані за рН = 6.

Сорбційні експерименти проводили в статичних умовах за 25 °С і за безперервного струшування зразків протягом 2 год (об'єм водної фази 50 см³, наважка сорбенту 0,1 г). Після встановлення адсорбційної рівноваги рідку фазу відділяли центрифугуванням (6000 об/хв) та визначали в ній рівноважні концентрації кожного з металів методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (Thermo Scientific iCAP 7400 ICP-OES, США).

Значення величин сорбції іонів важких металів (Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Cr(VI)) a (мкмоль/г) розраховували за формулою

$$a = \frac{(C_{\text{вих}} - C_{\text{рівн}}) \cdot V}{m},$$

де $C_{\text{вих}}$, $C_{\text{рівн}}$ – вихідна та рівноважна концентрації металу, мкмоль/дм³;
 V – об'єм розчину, дм³;
 m – маса наважки сорбенту, г.

Експериментальні ізотерми сорбції іонів важких металів (Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Cr(VI)) обробляли згідно з рівняннями Ленгмюра та Фрейндліха.

Результати дослідження

За даними рентгенофазового аналізу (рис. 1) зразки вихідного ПГ після очищення є практично мономінеральними (крива 1, рефлекси 1,046 нм; 0,639 нм; 0,537 нм; 0,447 нм; 0,255 нм) лише з незначними домішками кварцу (рефлекси 0,425 нм; 0,333 нм). На дифрактограмах зразків із нанесеним нанорозмірним НВЗ (крива 2), окрім рефлексів ПГ, фіксуються також слабкі рефлекси за 0,252 нм і 0,202 нм, що відповідають кристалічній фазі α -заліза.

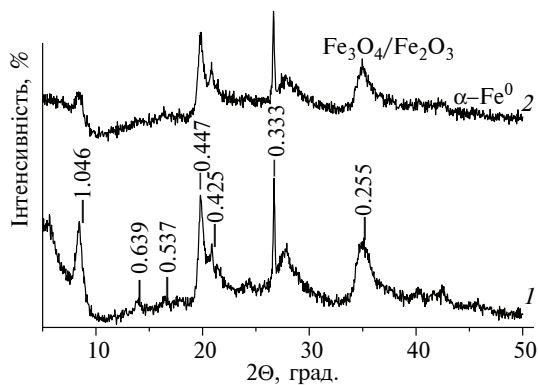


Рис. 1. Дифрактограми вихідного (1) та модифікованого (2) палигорськітів

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту на вихідному та модифікованому ПГ (рис. 2) свідчать про їхню належність до II типу ізотерм за класифікацією IUPAC із гістерезисною петлею типу H3 [27], що обумовлено мезопоруваною структурою цього сорбенту.

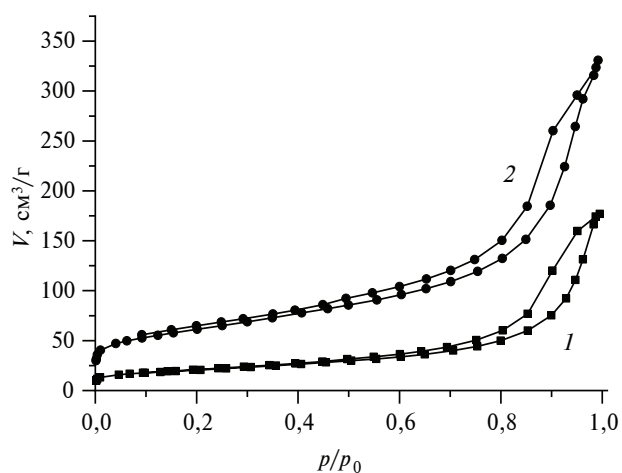


Рис. 2. Ізотерми адсорбції та десорбції азоту на зразках вихідного (1) та модифікованого (2) палигорськітів

Початкові ділянки ізотерм вказують на моношарову-мультишарову адсорбцію азоту, водночас за високих значень відносного тиску p/p_0 відбувається конденсація парів азоту в плоскопаралельних порах між видовженими агрегатами з шарувато-стрічкових частинок ПГ [28]. Розрахункові характеристики пористої структури зразків наведені в табл. 1.

Результати експериментів із сорбції важких металів представлені на рис. 3. Палигорськіт можна віднести до другого типу специфічних адсорбентів, що характеризуються наявністю на поверхні протолітичних функціональних груп (гідроксильні групи – кислотні центри Бренстеда), а також обмінних катіонів [29].

Таблиця 1. Характеристика пористої структури вихідного та модифікованого палигорськітів

| Зразок | S , м ² /г | V_{Σ} , см ³ /г | V_{μ} , см ³ /г | $V_{\mu\%}$, % | Розподіл пор за розміром, нм | | | | |
|--------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------------------|-------|-------------|-------|-------|
| | | | | | ВЖН $dV(r)$ | | DFT $dV(r)$ | | |
| | | | | | r_1 | r_2 | r_1 | r_2 | r_3 |
| ПГ | 213 | 0,5129 | 0,0845 | 16,56 | 1,90 | 6,26 | 2,54 | 6,73 | 8,64 |
| ПГ-Fe ⁰ | 72 | 0,2742 | 0,0021 | 0,76 | 8,89 | – | 6,73 | 8,64 | 9,95 |

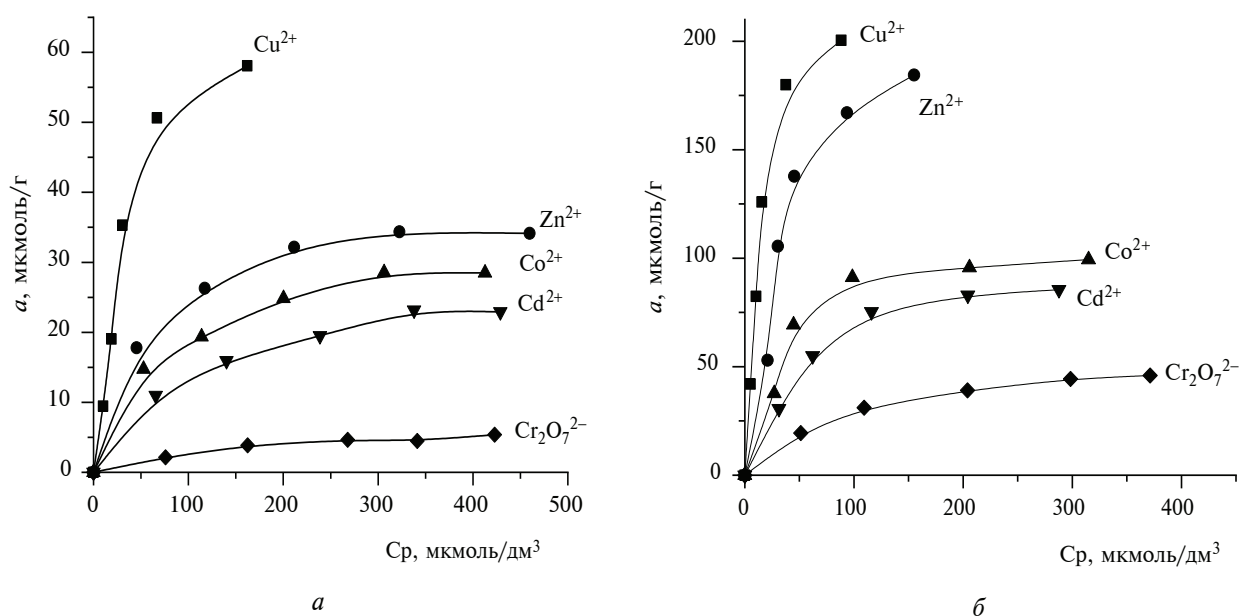
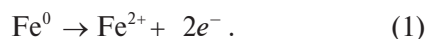


Рис. 3. Ізотерми сорбції ВМ на вихідному (а) та модифікованому (б) палигорськітах

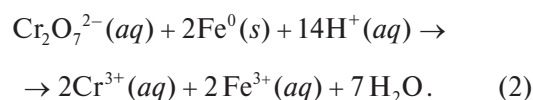
Як видно з рис. 3, а іони важких металів суттєво відрізняються за величинами сорбції на поверхні вихідного мінералу: від досить значних для іонів Cu(II) до близьких до нуля для іонів Cr(VI). Водночас сорбційні центри >S–OH на поверхні частинок ПГ утворюють міцні внутрісферні комплекси з іонами важких металів, стабільність яких зменшується в ряду: Cu > Zn > Co > Cd > Cr (ряд Ірвінга–Вільямса) [30].

Величини сорбції іонів ВМ стабілізованими нанодисперсними порошками НВЗ у декілька разів перевищують такі для ПГ (рис. 3, б). Водночас особливо важливим є суттєве підвищення величин сорбції для сполук Cr(VI), які є одними з найнебезпечніших за своєю токсичною дією на організм людини.

У цьому випадку слід зазначити важливу роль синергетичної дії сорбційних і відновлювальних властивостей нанопорошків НВЗ. Наночастинки НВЗ мають так звану “core-shell” структуру, що характеризується наявністю на поверхні сфероподібних частинок НВЗ тонкої гідроксидної плівки змінного складу FeOOH, яка захищає внутрішнє ядро від окиснення. Перенесення електрона від ядра наночастинки на їхню поверхню здійснюється через захисну плівку відповідно до реакції [10, 31]:

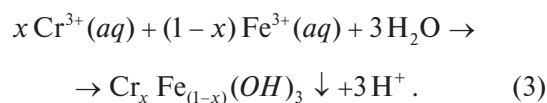


У стічних водах із лужним рН переважають хромат-іони CrO_4^{2-} , тоді як за кислотного рН у водах переважають іони HCrO_4^- або $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [1]. Між дихромат-іонами та НВЗ у кислому чи нейтральному середовищах можливий перебіг окисно-відновної реакції, яку в спрощеному вигляді можна записати так:



Про можливість проходження цієї хімічної реакції свідчить додатна різниця електродних потенціалів відновника ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -0.44\text{V}$) та окисника ($E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 = +1.33\text{V}$).

Надалі іони Cr(III) можуть реагувати з іонами $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ біля поверхні наночастинок НВЗ із утворенням малорозчинних осадів змінного складу $\text{Cr}_x\text{Fe}_{(1-x)}(\text{OH})_3$:



На основі отриманих результатів щодо адсорбції ВМ були розраховані коефіцієнти рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха (табл. 2).

Таблиця 2. Коефіцієнти рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха для ізотерм сорбції іонів важких металів вихідним і модифікованим палигорськітами

| Зразок | Метал | За Ленгмюром | | | За Фрейндліхом | | |
|--------------------|---------|---------------------|----------------------------|-------|----------------|-------|-------|
| | | a_m , мкмоль/г | K_L , дм ³ /г | R^2 | 1/n | K_F | R^2 |
| ПГ | Cu (II) | 65,3 | 0,04 | 0,963 | 0,21 | 18,3 | 0,866 |
| | Zn (II) | 38,1 | 0,02 | 0,972 | 0,27 | 6,74 | 0,983 |
| | Co (II) | 34,8 | 0,02 | 0,981 | 0,32 | 4,15 | 0,954 |
| | Cd (II) | 29,7 | 0,08 | 0,972 | 0,38 | 2,49 | 0,908 |
| | Cr (VI) | 8,1 | 0,005 | 0,977 | 0,49 | 0,29 | 0,946 |
| ПГ-Fe ⁰ | Cu (II) | 231,9 | 0,08 | 0,983 | 0,24 | 68,1 | 0,908 |
| | Zn (II) | 185,6 | 0,05 | 0,930 | 0,22 | 65,1 | 0,973 |
| | Co (II) | 113,0 | 0,03 | 0,992 | 0,26 | 24,5 | 0,961 |
| | Cd (II) | 94,3 | 0,03 | 0,996 | 0,44 | 11,3 | 0,942 |
| | Cr (VI) | 58,8 | 0,01 | 0,998 | 0,31 | 7,07 | 0,986 |

З експериментів із визначення залежності величин сорбції іонів ВМ від рН (рис. 4) видно, що відповідні криві мають типовий для сорбції на гідроксидних поверхнях S-подібний вигляд із різким підйомом величин сорбції

за підвищення рН. Це пов'язано з утворенням у лужному середовищі гідратованих форм ВМ, які краще сорбуються на протолітичних функціональних групах поверхні [32].

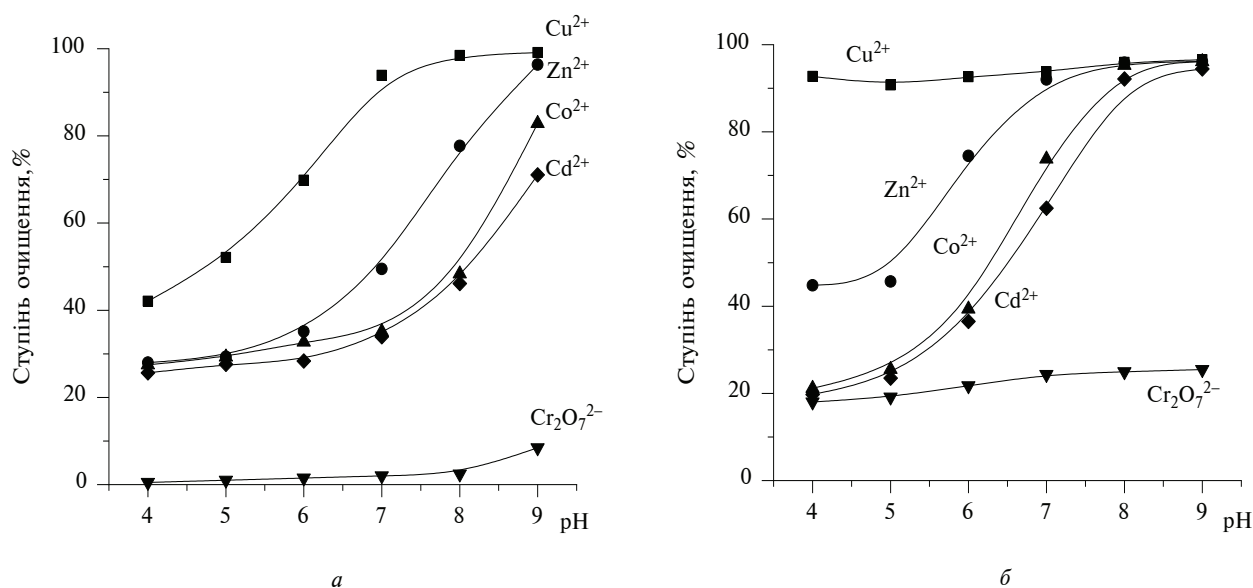


Рис. 4. Залежність ступеня очищення вод від іонів важких металів від рН на вихідному (а) і модифікованому (б) палигорськітах.

Висновки

Стабілізовані нанодисперсні порошки НВЗ можуть бути успішно використані для очищення стічних вод, що містять суміш токсичних ВМ: іонів Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II) і Cr(VI). Водночас ступінь очищення вод модифікованим ПГ у 3–5 разів перевищує таку для вихідного мінералу. Особливо важливим, окрім збільшення на порошках НВЗ величин сорбції катіонних форм Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), є суттєве підвищення величин сорбції аніонних форм Cr(VI), які важко видаляються з забруднених вод природними іоно-

обмінниками. Використання природного дисперсного силікату ПГ для стабілізації НВЗ дає змогу суттєво знизити вартість відповідного продукту, порівнюючи із застосуванням інших стабілізаторів.

Надалі необхідно дослідити фізико-хімічні особливості видалення суміші аніонних форм неорганічних токсикантів (Cr(VI), As(V), As(III)) із природних і стічних вод одержаними сорбційними матеріалами. Крім того, доцільним є отримання гранульованих сорбентів на основі синтезованих порошків стабілізованого НВЗ для підвищення технологічності проведення сорбційного процесу.

References

- [1] J.O. Bockris, *Environmental Chemistry*. Moscow, Russia: Khimiia Publishers, 1982, 672 p.
- [2] V.V. Strelko, *Selective Sorption and Catalysis on Activated Carbons and Inorganic Ion Exchangers*. Kyiv, Ukraine: Naukova Dumka, 2008, 303 p.
- [3] M. Hua *et al.*, “Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 211–212, pp. 317–331, 2012. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.10.016
- [4] Wx. Zhang, “Nanoscale iron particles for environmental remediation: An Overview,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 5, pp. 323–332, 2003. doi: 10.1023/A:1025520116015
- [5] F. Fu *et al.*, “The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 267, pp. 194–205, 2014. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.12.062
- [6] D. Jiang *et al.*, “Remediation of contaminated soils by enhanced nanoscale zero valent iron,” *Environ. Res.*, vol. 163, pp. 217–227, 2018. doi: 10.1016/j.envres.2018.01.030
- [7] T. Tosco *et al.*, “Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: A review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 77, pp. 10–21, 2014. doi: 10.1016/j.jclepro.2013.12.026
- [8] X. Zhao *et al.*, “An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation,” *Water Res.*, vol. 100, pp. 245–266, 2016. doi: 10.1016/j.watres.2016.05.019
- [9] J. Trujillo-Reyes *et al.*, “Supported and unsupported nanomaterials for water and soil remediation: Are they a useful solution for worldwide pollution?,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 280, pp. 487–503, 2014. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.08.029
- [10] Y. Zou *et al.*, “Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: A review,” *Environ. Sci. & Technol.*, vol. 50, no. 14, pp. 7290–7304, 2016. doi: 10.1021/acs.est.6b01897
- [11] E. Petala *et al.*, “Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: Characterization and reactivity for Cr(VI) removal from aqueous solution,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 261, pp. 295–306, 2013. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.07.046
- [12] Z. Sun *et al.*, “Degradation of simazine from aqueous solutions by diatomite-supported nanosized zero-valent iron composite materials,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 263, pp. 768–777, 2013. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.10.045
- [13] Z. Liu *et al.*, “Homogeneously dispersed zerovalent iron nanoparticles supported on hydrochar-derived porous carbon: Simple, in situ synthesis and use for dechlorination of PCBs,” *ACS Sustain. Chem. & Eng.*, vol. 4, no. 6, pp. 3261–3267, 2016. doi: 10.1021/acssuschemeng.6b00306
- [14] S. Yu *et al.*, “Efficient removal of uranium(VI) by layered double hydroxides supported nanoscale zero-valent iron: A combined experimental and spectroscopic studies,” *Chem. Eng. J.*, vol. 365, pp. 51–59, 2019. doi: 10.1016/j.cej.2019.02.024
- [15] C. Ding *et al.*, “Reactivity of carbonized fungi supported nanoscale zero-valent iron toward U(VI) influenced by naturally occurring ions,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 61, pp. 236–243, 2018. doi: 10.1016/j.jiec.2017.12.021
- [16] X. Lv *et al.*, “Nanoscale zero-valent iron (nZVI) assembled on magnetic Fe₃O₄/graphene for Chromium (VI) removal from aqueous solution,” *J. Colloid Inter. Sci.*, vol. 417, pp. 51–59, 2014. doi: 10.1016/j.jcis.2013.11.044
- [17] L. Tan *et al.*, “Enhanced adsorption of uranium (VI) using a three-dimensional layered double hydroxide/graphene hybrid material,” *Chem. Eng. J.*, vol. 259, pp. 752–760, 2015. doi: 10.1016/j.cej.2014.08.015
- [18] N. Ezzatahmedi *et al.*, “Clay-supported nanoscale zero-valent iron composite materials for the remediation of contaminated aqueous solutions: A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 312, pp. 336–350, 2017. doi: 10.1016/j.cej.2016.11.154

- [19] X. Li *et al.*, “Decolorization of methyl orange by a new clay-supported nanoscale zero-valent iron: Synergetic effect, efficiency optimization and mechanism,” *J. Environ. Sci.*, vol. 52, pp. 8–17, 2017. doi: 10.1016/j.jes.2016.03.022
- [20] Ç. Üzümlü *et al.*, “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.*, vol. 43, no. 2, pp. 172–181, 2009. doi: 10.1016/j.clay.2008.07.030
- [21] T. Shahwan *et al.*, “Synthesis and characterization of bentonite/iron nanoparticles and their application as adsorbent of cobalt ions,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 47, no. 3–4, pp. 257–262, 2010. doi: 10.1016/j.clay.2009.10.019
- [22] S. Bhowmick *et al.*, “Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron from removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism,” *Chem. Eng. J.*, vol. 243, pp. 14–23, 2014. doi: 10.1016/j.cej.2013.12.049
- [23] N.V. Zhdanyuk *et al.*, “Sorption of uranium(VI) and cobalt(II) ions by iron-containing nanocomposites based on palygorskite,” *Chem. Phys. Techn. Surface*, vol. 10, no. 1, pp. 48–58, 2019. doi: 10.15407/hftp10.01.048
- [24] L.-N. Shi *et al.*, “Synthesis, characterization and kinetics of bentonite supported nZVI for the removal of Cr(VI) from aqueous solution,” *Chem. Eng. J.*, vol. 171, no. 2, pp. 612–617, 2011. doi: 10.1016/j.cej.2011.04.038
- [25] V.Yu. Tobilko and B.Yu. Kornilovych, “Synthesis and sorption properties of composite materials based on nanoscale Fe⁰,” *EEJET*, vol. 76, no. 5(76), pp. 22–27, 2015. doi: 10.15587/1729-4061.2015.46580
- [26] H. G. Fuhrman *et al.*, “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.*, vol. 566–567, pp. 76–85, 2016. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.04.210
- [27] F. Rouquerol *et al.*, *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*. 2nd ed. Elsevier: Academic Press, 2012, 646 p. doi: 10.1016/C2010-0-66232-8
- [28] A. Singer and E. Galan, *Developments in Palygorskite-Septolite Research*, vol. 3, 1st ed. Elsevier: Developments in Clay Science, 2011, 520 p.
- [29] V.V. Kartel and V.V. Lobanov, “Surface chemistry,” in *Surface Physics and Chemistry*, vol. 1, 2nd ed. Kyiv, Ukraine: Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine, 2018, 476 p.
- [30] D. Langmuir, *Aqueous Environmental Geochemistry*, 1st ed. New-York: Prentice Hall, 1997, 600 p.
- [31] X-q. Li and W-x. Zhang, “Iron nanoparticles: the core-shell structure and unique properties for Ni(II) sequestration”, *Langmuir*, vol. 22, no. 10, pp. 4638–4642, 2006. doi: 10.1021/la060057k
- [32] W. Stumm, *Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*. New-York: John Wiley & Sons, 1992, 429 p.

Ю.М. Холодько, А.И. Бондарева, В.Ю. Тобилко, И.А. Ковальчук, Б.Ю. Корнилович

ОЧИСТКА ВОД ОТ ИОНОВ Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Cr(VI) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО НАНОРАЗМЕРНОГО НУЛЬВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

Проблематика. Получение сорбционных материалов на основе природного сырья для очистки вод от загрязнения ионами тяжелых металлов является актуальной задачей современности. Композиты с иммобилизованными на поверхности глинистых минералов наночастицами нульвалентного железа демонстрируют достаточно высокие сорбционные свойства по отношению к ионам некоторых тяжелых металлов. Однако есть только отдельные работы, посвященные физико-химическому обоснованию процессов очистки сточных вод, содержащих сложную смесь таких загрязнителей.

Цель исследования. Изучить физико-химические закономерности очистки сточных вод от смеси ионов тяжелых металлов Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Cr(VI) с использованием стабилизированных нанодисперсных порошков нульвалентного железа.

Методика реализации. Исследование фазового состава и структурно-сорбционных характеристик палыгорскита и композитов проводили методами рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Эффективность удаления ионов металлов силикатными материалами исследовали с использованием сорбционного метода. Равновесные концентрации каждого из металлов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Результаты исследования. Исследованы физико-химические особенности очистки сточных вод, содержащих сложную смесь ионов тяжелых металлов (Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Cr(VI)). Изучены фазовый состав и структурно-сорбционные свойства стабилизированных нанодисперсных порошков нульвалентного железа. Экспериментально подтверждено, что полученные материалы имеют значительно лучшие сорбционные свойства по удалению тяжелых металлов из водных растворов по сравнению с природным палыгорскитом. Проведены расчеты изотерм сорбции согласно уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха.

Выводы. Установлено, что стабилизированные нанодисперсные порошки нульвалентного железа могут быть успешно использованы для очистки сточных вод, содержащих смесь токсичных ионов Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II) и Cr(VI). Показано, что степень очистки вод полученными сорбентами в 3–5 раз превышает таковую для немодифицированного минерала. Определено существенное повышение величин сорбции анионных форм Cr(VI), которые трудно удаляются из загрязненных вод природными ионообменниками.

Ключевые слова: ионы тяжелых металлов; глинистые минералы; стабилизированное наноразмерное нульвалентное железо; очистка вод.

Yu.M. Kholodko, A.I. Bondarieva, V.Yu. Tobilko, I.A. Kovalchuk, B.Yu. Kornilovych

REMOVAL OF Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Cr(VI) FROM WASTEWATER BY STABILIZED NANOSCALE ZERO-VALENT IRON

Background. Obtaining sorption materials based on natural raw materials for water purification from pollution by heavy metal ions is an urgent task of our time. Composites with zero-valent iron nanoparticles immobilized on the surface of clay minerals show rather high sorption properties concerning ions of some heavy metals. However, there are only a few proceedings devoted to the physicochemical substantiation of wastewater treatment processes containing a complex mixture of such pollutants.

Objective. The purpose of the paper is to study the physicochemical regularities of wastewater treatment from a mixture of ions of heavy metals Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Cr(VI) using stabilized nano dispersed powders of zero-valent iron.

Methods. The phase composition and structural-sorption characteristics of palygorskite and composites were studied by X-ray phase analysis and low-temperature adsorption-desorption of nitrogen. The efficiency of removal of metal ions by silicate materials was investigated using the sorption method. The equilibrium concentrations of each of the metals were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.

Results. We have investigated the physicochemical features of wastewater treatment containing a complex mixture of heavy metal ions (Cu(II), Cd(II), Zn(II), Co(II), Cr(VI)). The phase composition and structural-sorption properties of stabilized nano dispersed powders of zero-valent iron have been studied. It has been experimentally confirmed that the materials obtained have significantly better sorption properties for the removal of heavy metals from aqueous solutions in comparison with natural palygorskite. Using Freundlich and Langmuir equations sorption isotherms were calculated.

Conclusions. It has been established that stabilized nano dispersed powders of zero-valent iron can be successfully used for the purification of wastewater containing a mixture of toxic ions Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II) and Cr(VI). It is shown that the degree of water purification by the obtained sorbents is 3–5 times higher than that for the unmodified mineral. A significant increase in the values of sorption of anionic forms of Cr(VI), which are difficult to remove from polluted waters by natural ion exchangers, has been determined.

Keywords: heavy metal ions; clay minerals; stabilized nanoscale zero-valent iron; water purification.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Надійшла до редакції
09 липня 2020 року

Прийнята до публікації
29 березня 2021 року