

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.04.070>

УДК 544.723:661.811

І.А. Ковальчук¹, <https://orcid.org/0000-0002-5687-5530>

І.В. Пилипенко², <https://orcid.org/0000-0002-0236-7266>

В.Ю. Тобілко², <https://orcid.org/0000-0002-1800-948X>

Б.Ю. Корнілович^{1,2}, <https://orcid.org/0000-0002-6393-6880>

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ

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

E-mail: kowalchukiryyna@gmail.com

Сорбція іонів Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II) та Cr(VI) композиційним сорбентом на основі нанорозмірного заліза

Представлено членом-кореспондентом НАН України Б.Ю. Корніловичем

Досліджено особливості сорбційного вилучення важких металів (Cu(II), Cd(II), Zn(II), Co(II), Cr(VI)) зі складних за вмістом стічних вод, що містять суміші цих іонів, композитом на основі нанорозмірного заліза з використанням високоактивного дисперсного мінералу монтморилоніту як неорганічної матриці. Отримано залежності величин сорбції важких металів від рН. На основі моделей поверхневого комплексоутворення (модель дифузного подвійного шару (DDLМ)) кількісно описано процеси сорбції. За селективністю досліджені катіони важких металів утворюють ряд $Cu > Zn > Co > Cd$, властивий як природному монтморилоніту, так і композиційному сорбенту. Встановлено, що одержаний композиційний матеріал має значно кращі сорбційні властивості щодо вилучення іонів важких металів із водних розчинів порівняно з природним монтморилонітом. Аналіз ізотерм сорбції проведено із застосуванням рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха. Високі сорбційні характеристики композиційного сорбенту на основі нанорозмірного нульвалентного заліза і дисперсного силікату монтморилоніту щодо іонів важких металів обумовлюють перспективність його застосування в процесах очищення багатокомпонентних стічних вод гальванічних виробництв і гідрометалургійних підприємств.

Ключові слова: важкі метали, сорбція, нанорозмірне нульвалентне залізо, монтморилоніт, композиційний сорбент.

Використання сорбентів на основі нанорозмірних металів для видалення слідових кількостей важких металів і радіонуклідів із вод привертає в останні роки все більшу увагу [1]. Це пов'язано з можливістю одержання високоселективних сорбентів, а у випадку таких металів, як нанорозмірне залізо, зі збереженням їх ефективності, значно знизити вартість сорбційних матеріалів [2].

Цитування: Ковальчук І.А., Пилипенко І.В., Тобілко В.Ю., Корнілович Б.Ю. Сорбція іонів Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II) та Cr(VI) композиційним сорбентом на основі нанорозмірного заліза. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2021. № 4. С. 70–76. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.04.070>

Однак у ряді випадків використання нанорозмірних металів як сорбентів значно ускладнюється через їх підвищену реакційну здатність і схильність до швидкого окиснення. Для запобігання цьому використовують їх стабілізацію за допомогою поверхнево-активних речовин або шляхом їх зв'язування на поверхні твердої активної матриці [3]. У ролі таких матриць широко застосовують дисперсні силікатні мінерали, які мають розвинену поверхню і достатньо високі сорбційні властивості щодо важких металів і радіонуклідів [4].

Одними з найбільш токсичних важких металів, що містяться в стічних водах гальванічних виробництв і гідрометалургійної галузі, є іони Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II) та Cr(VI) [5]. Однак вивченню особливостей їх сорбційного вилучення із багатокомпонентних вод, що містять суміш цих іонів, присвячені лише нечисленні оглядові роботи [6]. Тому актуальним є дослідження процесів сорбції іонів Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II) та Cr(VI) композиційним сорбентом на основі нанорозмірного заліза з використанням як неорганічної матриці високоактивного дисперсного мінералу монтморилоніту, що складає предмет даної роботи.

Композиційний сорбент одержували шляхом нанесення наночастинок нульвалентного заліза в момент їх утворення на поверхню дисперсного глинистого мінералу монтморилоніту (Черкаське родовище, Україна). Для цього наважку вихідного монтморилоніту вносили в розчин $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ необхідної концентрації (масове співвідношення монтморилоніту та нульвалентного заліза становило 1 : 0,16), ретельно перемішували протягом 30 хв та проводили процес відновлення іонів Fe^{3+} розчином борогідриду натрію NaBH_4 . Отриманий осад відділяли від рідкої фази центрифугуванням, тричі промивали спиртом і висушували під вакуумом при температурі 60 °C [7].

Сорбційні експерименти з видалення з вод іонів важких металів Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} та CrO_4^{2-} проводили на розчинах, які готували на дистильованій воді з використанням їх азотнокислих солей та 1 М розчину KNO_3 для створення відповідної іонної сили. Хром вносили у вигляді біхромату калію. В експериментальних дослідженнях вихідні концентрації кожного з важких металів становили 100 мкмоль/дм³ для монтморилоніту (ММТ) і 400 мкмоль/дм³ для композиційного сорбенту (Fe^0 -ММТ).

Величини сорбції з розчинів визначали в статичних умовах у термостатованій комірці при 25 °C, безперервно струшуючи зразки протягом 2 год (об'єм водної фази – 50 см³, наважка сорбенту – 0,1 г). Рівноважні концентрації кожного з металів у розчинах після проведення процесів сорбції вимірювали методом атомно-адсорбційної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (Thermo Scientific iCAP 7400 ICP-OES, США).

Криві залежності величин сорбції від рН мають характерний для процесів сорбції іонів важких металів на неорганічних сорбентах вигляд з різким збільшенням відповідних значень у лужному середовищі (рис.1, а).

Для кількісного опису процесу сорбції нами були застосовані моделі поверхневого комплексоутворення [8, 9]. Необхідно, однак, підкреслити, що на відміну від кількісного опису процесів сорбції на поверхні чистих оксидних сорбентів (кремнезем, оксиди і гідроксиди заліза, марганцю та ін.), які характеризуються відносно однорідною поверхнею, на поверхні глинистих мінералів спостерігається щонайменше два принципово різних за своєю природою типи активних центрів, що, безумовно, ускладнює математичний опис сорбційних процесів. Ці центри локалізовані на базальних поверхнях частинок з утворенням на них зовнішньосферних комплексів і на їх бічних гранях з утворенням на них внутрішньосферних комплексів.

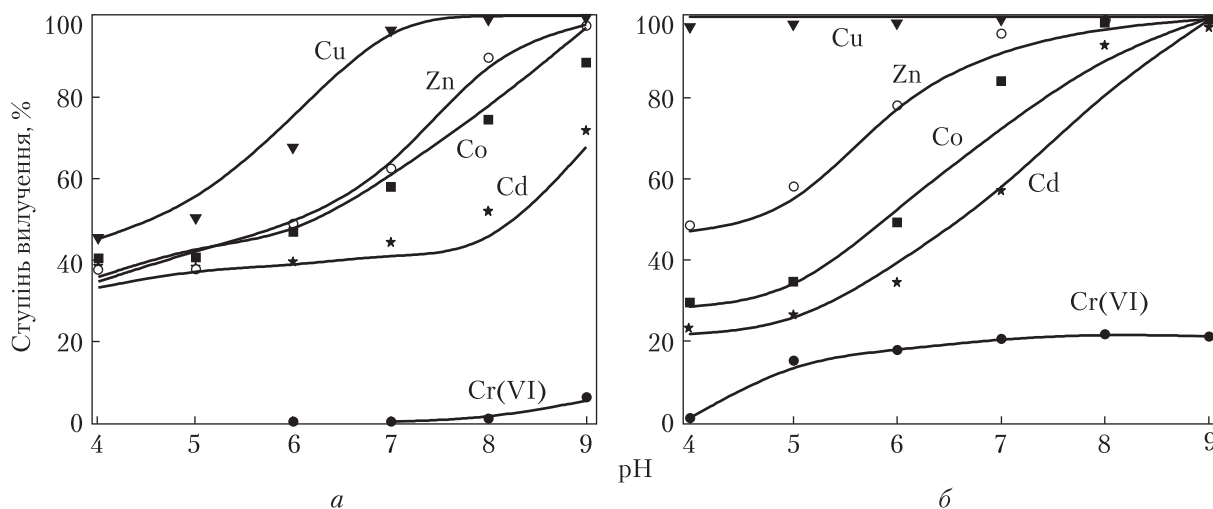


Рис. 1. Залежність сорбції іонів важких металів від рН розчину на вихідному монтморилоніті (а) та композиційному сорбенті Fe⁰-ММТ (б). Точки – експериментальні дані, лінії – розраховані дані із застосуванням моделі DDLM

В області низьких значень рН поверхневі ОН-групи повністю протоновані і не можуть брати участь у процесах сорбції, тому зв'язування іонів важких металів здійснюється за рахунок утворення зовнішньосферних комплексів на базальних поверхнях частинок. З підвищенням рН (до 6–7 і вище) відбувається поступове депротонування гідроксильних груп на бічних гранях частинок з формуванням монодентатних внутрішньосферних комплексів $\equiv \text{SOCd}^+$, $\equiv \text{SOZn}^+$, $\equiv \text{SOCo}^+$, $\equiv \text{SOCu}^+$, вміст яких зростає зі збільшенням рН розчину [9].

Для кількісного опису залежності сорбції іонів Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} та CrO_4^{2-} на вихідному монтморилоніті було вибрано модель дифузного подвійного шару (DDLM) [10, 11].

Таблиця 1. Параметри для моделювання та властивості поверхні зразків

Комплекс	ММТ	Fe ⁰ -ММТ	Комплекс	ММТ	Fe ⁰ -ММТ
	lgK*	lgK*		lgK*	lgK*
$\equiv \text{SCrO}_4^-$	9,5	10,85	$\equiv \text{SOCo}^+$	-2,52	-0,46
$\equiv \text{SHCrO}_4$	13,4	3,9	$\equiv \text{SOCu}^+$	0,25	4,01
$\equiv \text{SOH}_2^+$	7,17	7,29	$\equiv \text{X}_2\text{Zn}$	0,01	0,65
$\equiv \text{SO}^-$	-11,18	-8,93	$\equiv \text{X}_2\text{Cd}$	0,01	0,11
$\equiv \text{SOZn}^+$	-0,96	-0,67	$\equiv \text{X}_2\text{Co}$	0,03	0,3
$\equiv \text{SOCd}^+$	-2,73	-2,14	$\equiv \text{X}_2\text{Cu}$	0,2	3,87
Властивості адсорбенту					
$S_{\text{питг}}$, м ² /г			89	24	
Концентрація твердої фази, г/дм ³			2	2	
$C(\equiv \text{SOH})$, ммоль/дм ³			0,232	0,55	
$C(\equiv \text{X}^-)$, ммоль/дм ³			0,46	1,89	

*За даними програмного забезпечення Visual MINTEQ 3.0.

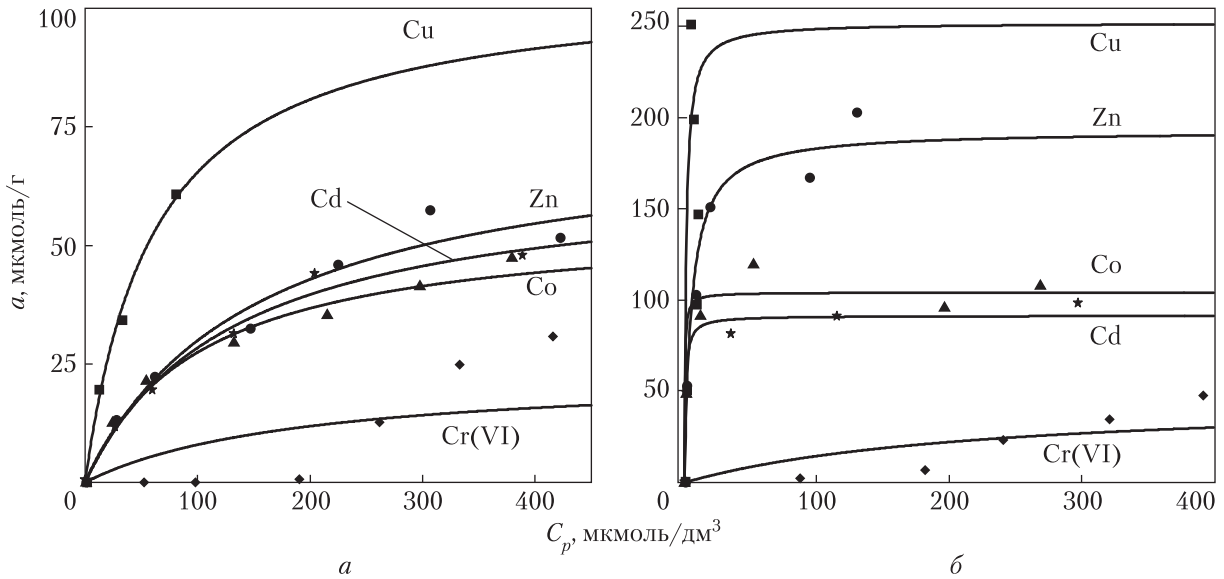
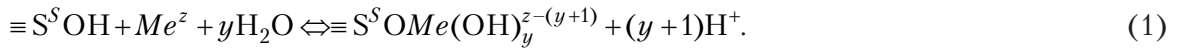


Рис. 2. Ізотерми сорбції суміші Cd²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ та CrO₄²⁻ при рН 6 на монтморилоніті (а) та композиційному сорбенті Fe⁰-ММТ (б). Точки — експериментальні дані, лінії — розраховані дані із застосуванням моделі Ленгмюра

Для моделювання системи використано програмне забезпечення Visual MINTEQ 3.0. Основні параметри моделі представлено у табл. 1.

Утворення внутрішньосферних поверхневих комплексів на бічних гранях можна описати за допомогою такої реакції [12]:



Для неелектростатичної моделі константу поверхневого комплексоутворення можна записати таким чином:

$$sK_y = \frac{[\equiv S^S OMe(OH)_y^{z-(y+1)}]}{[\equiv S^S OH]} \cdot \frac{f_{\equiv S^S OMe(OH)_y^{z-(y+1)}} \{H\}^{(y+1)}}{f_{\equiv S^S OH} \{Me^z\}} \quad (2)$$

Спрощено такі комплекси позначені в табл. 1 як $\equiv S^S OMe$. Для врахування кулонівських взаємодій у вищенаведених рівняннях мусить бути включений член $(\exp(-F\Phi/RT))$ (F — стала Фарадея; Φ — електричний потенціал на поверхні частинок; R — газова стала; T — температура Кельвіна).

Сорбційні центри на базальних поверхнях частинок, що обумовлені наявністю в структурі нестехіометричних ізоморфних заміщень, локалізовані біля дитригональних лунок на поверхні і зв'язують іони важких металів за рахунок утворення зовнішньосферних поверхневих комплексів. Рівняння для коефіцієнта селективності в бііонній системі, коли один з катіонів B присутній у слідових кількостях, можна записати так [12]:

$${}^B_A K_c = (z_B)^{z_A} \cdot ({}^B R_{CE})^{z_A} \cdot \frac{1}{(CEC)^{z_A}} \cdot \frac{(\gamma_A)^{z_B}}{(\gamma_B)^{z_A}} \cdot (A)^{z_B} \quad (3)$$

Таблиця 2. Коефіцієнти рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха для ізотерм сорбції

Метал	Зразок	За Ленгмюром			За Фрейндліхом		
		a_{∞} , мкмоль/г	K_L , дм ³ /мкмоль	R^2	K_F , дм ³ /мкмоль	n	R^2
Cd	ММТ	65,5	0,007	0,983	3,1	2,1	0,958
	Fe ⁰ -ММТ	91,5	1,174	0,977	51,5	8,5	0,995
Co	ММТ	55,5	0,009	0,978	3,3	2,3	0,996
	Fe ⁰ -ММТ	104,3	2,558	0,946	67,1	10,9	0,882
Cr	ММТ	23,3	0,005	0,499	5,3E-05	0,4	0,936
	Fe ⁰ -ММТ	47,2	0,004	0,640	6,6E-04	0,5	0,979
Cu	ММТ	105,5	0,016	0,988	4,4	1,7	0,999
	Fe ⁰ -ММТ	252,3	0,721	0,350	115,4	5,2	0,444
Zn	ММТ	75,3	0,006	0,960	3,1	2,1	0,947
	Fe ⁰ -ММТ	192,8	0,187	0,900	72,1	4,9	0,965

У міжшаровому просторі глинистих мінералів іони важких металів можуть зв'язуватися за рахунок одночасної взаємодії з двома протилежними структурними сітками алюмосилікатних пакетів. Спрощено такі зовнішньосферні комплекси позначені в табл. 1 як $\equiv X_2Me$.

Водночас, розглядаючи механізм процесів сорбції, не можна виключити для малорозчинних сполук Cu та Co, у разі їх підвищеного вмісту в розчині, можливого осадження на поверхні. Однак його відокремлення від чисто сорбційного механізму наразі неможливо [13, 14].

За їх селективністю досліджені катіони металів можна розмістити в такий ряд: $Cu > Zn > Co > Cd$, що деякою мірою відповідає ряду Ірвінга–Вільямса [9].

Для зразків композиційного сорбенту на основі нанорозмірного нульвалентного заліза (Fe⁰-ММТ) характер залежності ступеня вилучення іонів важких металів від рН розчину дещо інший (рис. 1, б). Порівняно з монтморилонітом спостерігаються вищі значення ступеня вилучення іонів хрому в усьому діапазоні рН, що пов'язано із зсувом точки нульового заряду поверхні гідроксидів заліза в бік підвищених значень рН. У цілому, для зразків Fe⁰-ММТ ряд селективності має аналогічний вигляд, як у випадку для чистого монтморилоніту: $Cu > Zn > Co > Cd$, що також відповідає ряду Ірвінга–Вільямса [9].

Отримані ізотерми сорбції іонів важких металів із їх суміші монтморилонітом та композиційним сорбентом Fe⁰-ММТ наведені на рис. 2. Величини сорбції для композиційного сорбенту перевищують такі для монтморилоніту в 2–4 рази.

Для аналізу ізотерм сорбції були застосовані рівняння Ленгмюра і Фрейндліха. Достатньо високі величини коефіцієнта кореляції R^2 вказують на те, що ізотерми сорбції добре описуються обома рівняннями.

Для композиційного сорбенту, порівняно з монтморилонітом, характерні значно більші значення констант K_L і a_{∞} (табл. 2), обумовлені підвищеною реакційною здатністю поверхневих ОН-груп нанорозмірного заліза і більшою питомою концентрацією здатних до реакцій поверхневого комплексоутворення таких груп.

Таким чином, показано, що модель поверхневого комплексоутворення — модель дифузного подвійного шару (DDLМ) — досить добре описує процеси сорбції іонів важких металів із їх суміші на монтморилоніті і композиційному сорбенті на основі нанорозмірного нульвалентного заліза. Композиційний сорбент має достатньо високі сорбційні характеристики і може бути застосований для очищення багатокомпонентних стічних вод гальванічних виробництв і гідрометалургійних підприємств.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Pasinszki T., Krebsz M. Synthesis and application of zero-valent iron nanoparticles in water treatment, environmental remediation, catalysis, and their biological effects. *Nanomaterials*. (Basel). 2020. **10**, № 5. 917. <https://doi.org/10.3390/nano10050917>
2. 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**, № 14. P. 7290-7304. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01897>
3. 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>
4. Uddin M.K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chem. Eng. J.* 2017. **308**. P. 438-462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>
5. Химия окружающей среды: Бокрис Дж. (ред.). Москва: Химия, 1982. 671 с.
6. 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>
7. 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>
8. Surface complexation modelling: Lützenkirchen J. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, 2006. 652 p.
9. Langmuir D. Aqueous environmental geochemistry. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1997. 600 p.
10. Bourg I.C., Sposito G., Bourg A.C.M. Modeling the acid-base surface chemistry of montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* 2007. **312**. P. 297-310. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.062>
11. Leroy P., Revil A.J. A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals. *J. Colloid Interface Sci.* 2004. **270**. P. 371-380. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.08.007>
12. Baeyens B., Fernandes M.M. Adsorption of heavy metals including radionuclides. *Dev. Clay Sci.* 2018. **9**. P. 125-172. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102432-4.00005-6>
13. Marani D., Patterson J.W., Anderson P.R. Alkaline precipitation and aging of Cu(II) in the presence of sulfate. *Wat. Res.* 1995. **29**. P. 1317-1326. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00286-G](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00286-G)
14. de Pablo L., Chávez M.L., Abatal M. Adsorption of heavy metals in acid to alkaline environments by montmorillonite and Ca-montmorillonite. *Chem. Eng. J.* 2011. **171**. P. 1276-1286. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.055>

Надійшло до редакції 27.05.2021

REFERENCES

1. Pasinszki, T. & Krebsz, M. (2020). Synthesis and application of zero-valent Iron nanoparticles in water treatment, environmental remediation, catalysis, and their biological effects. *Nanomaterials*, 10, No. 5, 917. <https://doi.org/10.3390/nano10050917>
2. 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, No. 14, pp. 7290-7304. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01897>

- 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>
- Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chem. Eng. J.*, 308, pp. 438-462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>
- Bockris, J. (Ed.). (1982). *Chemistry of the environment*. Moscow: Khimia (in Russian).
- 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.*, 566-567, pp. 76-85. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.210>
- Tobilko, V. Yu. & Kornilovych, B. Yu. (2015). Synthesis and sorption properties of composite materials based on nanoscale Fe⁰. *Vostochno-Evropeyskiy zhurnal peredovyih tehnologiy*, No. 4/5, pp. 22-27 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.46580>
- Lützenkirchen, J. (Ed.). (2006). *Surface complexation modelling*. Amsterdam: Elsevier.
- Langmuir, D. (1997). *Aqueous environmental geochemistry*. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.
- Bourg, I. C., Sposito, G. & Bourg, A. C. M. (2007). Modeling the acid-base surface chemistry of montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.*, 312, pp. 297-310. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.062>
- Leroy, P. & Revil, A. J. (2004). A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals. *J. Colloid Interface Sci.*, 270, pp. 371-380. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.08.007>
- Baeyens, B. & Fernandes, M. M. (2018). Adsorption of heavy metals including radionuclides. *Dev. Clay Sci.*, 9, pp. 125-172. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102432-4.00005-6>
- Marani, D., Patterson, J. W. & Anderson, P. R. (1995). Alkaline precipitation and aging of Cu(II) in the presence of sulfate. *Wat. Res.*, 29, pp. 1317-1326. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00286-G](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00286-G)
- de Pablo, L., Chávez, M. L. & Abatal, M. (2011). Adsorption of heavy metals in acid to alkaline environments by montmorillonite and Ca-montmorillonite. *Chem. Eng. J.*, 171, pp. 1276-1286. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.055>

Received 27.05.2021

I.A. Kovalchuk¹, <https://orcid.org/0000-0002-5687-5530>

I.V. Pylypenko², <https://orcid.org/0000-0002-0236-7266>

V.Yu. Tobilko², <https://orcid.org/0000-0002-1800-948X>

B.Yu. Kornilovych^{1,2}, <https://orcid.org/0000-0002-6393-6880>

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: kovalchukiryna@gmail.com

SORPTION OF IONS Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II) AND Cr(VI) BY A COMPOSITE SORBENT ON THE BASE OF NANO-SIZED IRON

The features of the sorption extraction of heavy metals (Cu (II), Cd (II), Zn (II), Co (II), Cr (VI)) from complex waste water contents containing a mixture of these ions by a composite based on nano-sized iron with the use, as an inorganic matrix, a highly active dispersed mineral montmorillonite are investigated. The dependences of the sorption values of heavy metals on pH are obtained. Sorption processes are quantitatively described using the surface complexation models (diffuse double layer model (DDLDM)). It is found that the selectivities of cations of heavy metals form a series: Cu > Zn > Co > Cd, which is characteristic of both pure montmorillonite and the composite sorbent. It is found that the obtained composite material has significantly better sorption properties for the extraction of heavy metals from aqueous solutions compared to natural montmorillonite. The analysis of sorption isotherms is performed using the Langmuir and Freundlich equations. High sorption characteristics of the composite sorbent based on nano-sized zero-valent iron and dispersed montmorillonite silicate relative to heavy metal copper, cadmium, zinc, cobalt, and chromium determine the prospects of its use in the treatment of multicomponent waste water from galvanic industries and hydrometallurgical enterprises.

Keywords: heavy metals, sorption, nanoscale zero-valent iron, montmorillonite, composite sorbent.