

УДК 628.316.12:54-414](045)

ХОЛОДЬКО Ю. М., БОНДАРЄВА А. І., ТОБІЛКО В. Ю.*
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ОДЕРЖАННЯ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ВУЛКАНІЧНОГО СКЛА ТА КАОЛІНУ

В роботі представлені результати досліджень, спрямованих на вивчення структурно-сорбційних та фізико-хімічних властивостей сорбційних матеріалів на основі вулканічного скла (перліту) та каоліну. Встановлено, що нанесення на поверхню силікатів шару нанорозмірного нульвалентного заліза приводить до значного підвищення їх сорбційної здатності по відношенню до іонів Cd^{2+} . Показано, що одержані сорбенти є перспективними для глибокого доочищення вод, забруднених іонами важких металів.

Ключові слова: каолін, перліт, нульвалентне залізо, кадмій, адсорбція

DOI: 10.20535/2617-9741.3.2022.265363

* Corresponding author: vtobilko@gmail.com

Received 12 August 2022; Accepted 2 September 2022

Постановка проблеми. Кадмій та його сполуки – одні із найнебезпечніших забруднювачів поверхневих та підземних вод. За рекомендаціями Всесвітньої організації охорони здоров'я вміст іонів кадмію у питній воді не повинен перевищувати 0,003 мг/дм³ [1]. Це обумовлено його винятковою токсичністю та здатністю накопичуватися в органах і тканинах людського організму, порушуючи при цьому метаболічні процеси і фізіологічні функції [2]. До потенційних джерел водопостачання кадмій може потрапляти в результаті процесів вилуговування з ґрунтів, гірських порід, розкладання водних організмів, які здатні його акумулювати. Проте, найбільшої шкоди докільно надає діяльність рудозбагачувальних фабрик, хімічних та гальванічних виробництв, стічні води яких відрізняються значним вмістом важких металів, в тому числі, кадмію. Тому актуальним питанням є розробка природоохоронних технологій для захисту водних об'єктів від забруднення неорганічними токсикантами. Одними із ефективних та простих у використанні є адсорбційні методи очищення вод [3]. Вони дозволяють досягати високих ступенів видалення іонів металів із водних розчинів, що є особливо важливим при доочищенні вод від залишкових концентрацій забруднювачів. Використання при цьому сорбційних матеріалів на основі дешевої сировини, наприклад, природних алюмосилікатів, модифікованих залізовмісними сполуками, сприятиме поєднанню високої сорбційної здатності із екологічністю та економічною доцільністю запропонованих технологічних рішень.

Аналіз попередніх досліджень. Для очищення вод від іонів важких металів застосовують хімічне осадження, адсорбцію, флотацію, іонний обмін, коагуляцію та електрохімічні методи. Недоліками їх застосування є утворення великої кількості осадів чи промивних вод, які необхідно знешкоджувати та значні енергозатрати. Останнім часом увага дослідників зосереджена на пошуку більш ефективних, економічних та інноваційних технологій очищення вод. Так, широкого розповсюдження знаходять фотокаталіз, електродіаліз, методи мембранного розділення та одержання нових адсорбентів [4]. Саме розробці дешевих сорбційних матеріалів, так званих «low-cost» матеріалів, присвячено значну кількість наукових робіт. Для їх одержання використовують відходи сільського господарства та промисловості, природну та штучну силікатну сировину, рослинну біомасу та ін. [5]. Перспективними сорбентами для видалення іонів важких металів є глинисті мінерали [6] та продукти вулканічного походження – перліти (вулканічні стекла) [7]. Невирішеною частиною наукової проблеми є недостатньо висока сорбційна здатність даних силікатів по відношенню до іонів металів та складність проведення безперервних сорбційних процесів у зв'язку із значною дисперсністю їх природних форм. Для підвищення ефективності такого типу сорбційних матеріалів проводять модифікування поверхні різними хімічними речовинами. Відомо, що нанорозмірне нульвалентне залізо відрізняється значною сорбційною здатністю по відношенню до іонів важких металів [8]. Проте, одним із недоліків його застосування є здатність до агрегації часточок та їх швидкого окислення в процесі одержання. Для надання стійкості таким сорбентам проводять синтез у присутності носіїв, наприклад,

іонообмінних смол, активованого вугілля, синтетичних мезопоруватих силікатів. Дешевими неорганічними матрицями можуть бути також глинисті мінерали [9]. Тому одержання сорбентів на основі дешевої природної силікатної сировини для очищення вод від іонів кадмію є важливим екологічним завданням.

Метою статті є одержання сорбційних матеріалів на основі перліту, каоліну та нанорозмірного Fe⁰ для захисту навколишнього водного середовища.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- 1) одержати сорбційні матеріали на основі перліту, каоліну та нанорозмірного Fe⁰;
- 2) дослідити структурно-сорбційні характеристики силікатних композитів;
- 3) вивчити особливості вилучення іонів Cd²⁺ із водних розчинів із використанням модифікованих силікатних матеріалів.

Методика роботи. Для одержання сорбційних матеріалів використовували попередньо очищений від домішок каолін Глуховецького родовища (Вінницька обл.) та порошок перлітовий фільтрувальний (фільтроперліт), вихідною сировиною для якого є перліт Берегівського родовища (Закарпатська обл.). Його одержують із вулканічних склоподібних водовмісних перлітових порід шляхом термічної та механічної обробки та використовують як допоміжний фільтрувальний матеріал в процесах фільтрації різних суспензій. Композиційні силікатні матеріали з нанесеним шаром нанорозмірного нульвалентного Fe⁰ отримували за модифікованою методикою [10].

Дослідження морфології поверхні зразків проводили з допомогою електронного скануючого мікроскопу Jeol JSM-5510LV. Мономінеральність каолініту, якісний склад отриманих на основі каоліну та перліту модифікованих зразків контролювались рентгенофазовим аналізом за допомогою дифрактометра ДРОН-3М. Інтерпретацію та розшифрування результатів проводили з використанням програмного забезпечення Match! з інтегрованою міжнародною базою даних дифрактограм PDF-2. ІЧ-спектри вихідних та модифікованих зразків були отримані на спектрометрі Spectrum Two FT-IR Perkin Elmer. Обробка та аналіз отриманих спектрів здійснювався з допомогою програми Spectrum. Для визначення параметрів поруватої структури використовували метод низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту (Quantachrome NOVA-2200e Surface Area and Pore Size Analyzer). Розрахунки величин питомої поверхні, сумарного об'єму пор та розподілу пор за розмірами проводили за допомогою програмного забезпечення ASiQwin™ V 3.0 software.

Вивчення процесів сорбції здійснювали на модельних розчинах, які містили Cd(II) в діапазоні концентрацій 0,1-16 мг/дм³. Їх готували на дистильованій воді з використанням стандартного розчину кадмію з концентрацією 1000 мг/дм³ (Fluka). Іонну силу ($I = 0,01$) встановлювали 1 М розчином NaCl. Температура проведення сорбційних експериментів – 25±2 °С. Тривалість процесу сорбції – 1 година при безперервному струшуванні. Співвідношення твердої фази до рідкої – 1:500. Для дослідження впливу рН розчинів на величину сорбції іонів кадмію та вивчення кінетики процесу їх видалення використовували розчини з концентрацією 1 мг/дм³ та 2 мг/дм³ для вихідних зразків і їх модифікованих форм відповідно. Після встановлення адсорбційної рівноваги рідку фазу від твердої відділяли центрифугуванням та визначали в ній рівноважну концентрацію металу методом атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (Thermo Scientific iCAP 7400 ICP-OES).

Значення величин сорбції іонів Cd(II), a (мг/г) розраховували за формулою:

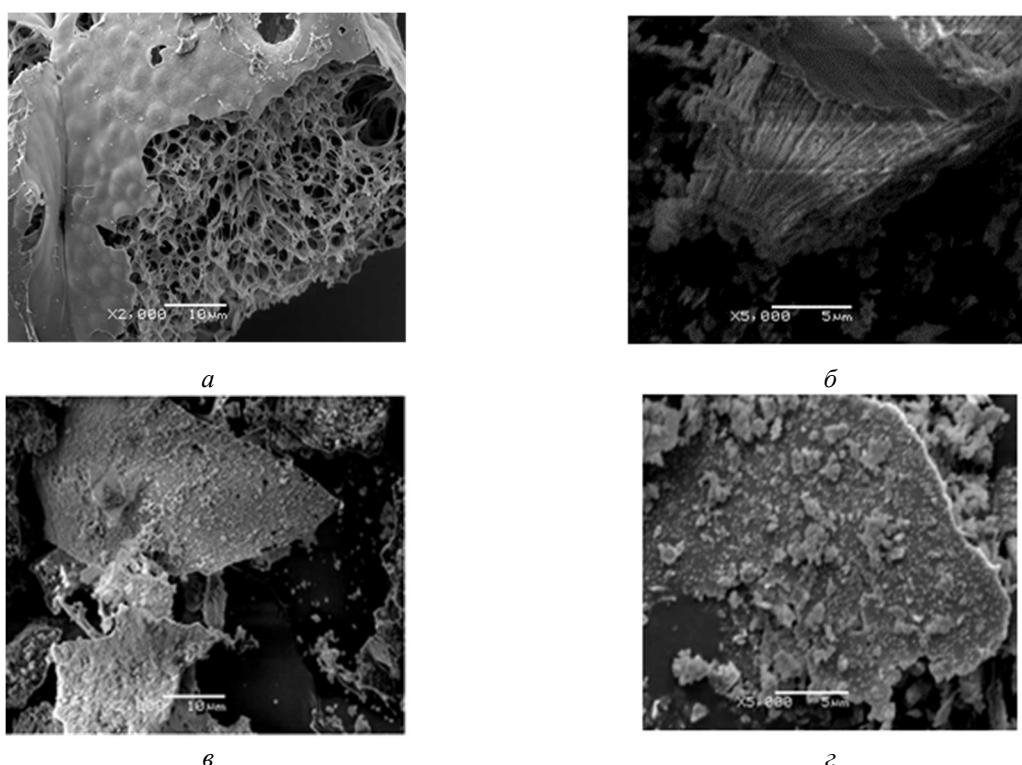
$$a = \frac{(C_e - C_p) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

де C_e, C_p – вихідна та рівноважна концентрації металу, мг/дм³;

V – об'єм розчину, дм³;

m – маса наважки сорбента, г.

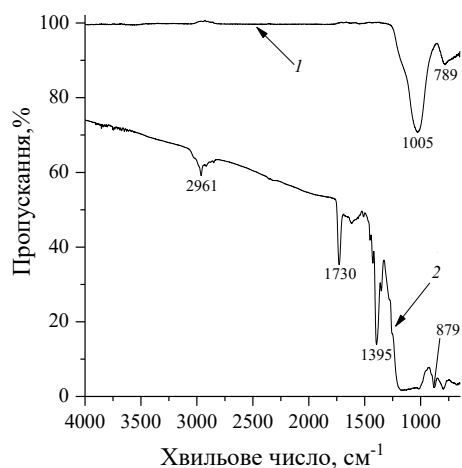
Виклад основного матеріалу. На рис. 1 представлені зображення структури вихідних та модифікованих сорбційних матеріалів на основі перліту та каоліну. Знімки, зроблені за допомогою скануючої електронної мікроскопії, дозволяють побачити, що перліт має штучно утворені відкриті та закриті пори різного діаметру (рис. 1, *а*), а каолін представлений часточками типової для нього шаруватої структури (рис. 1, *б*). Після нанесення нанорозмірного заліза на поверхні силікатів утворюється модифікуючий шар часточок, який можна побачити на знімках (рис. 1, *в*, *г*).



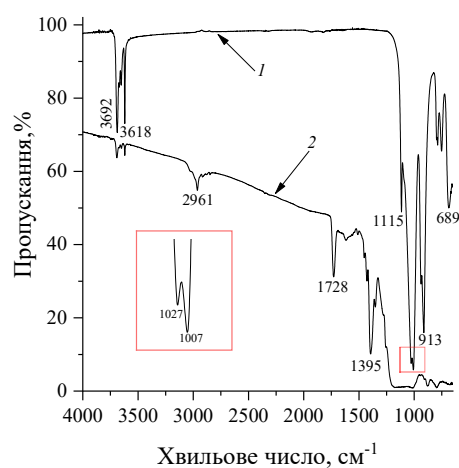
а – вихідний перліт; *б* – вихідний каолін; *в* – модифікований перліт; *г* – модифікований каолін
Рис. 1 – Морфологія структури перліту та каоліну

Дані рентгенофазового аналізу вихідних зразків каоліну та перліту вказують на практичну мономінеральність вихідного каоліну з незначною кількістю домішок кварцу та типову аморфну структуру вулканічного скла. Для дифракційної картини зразків каоліну з нанесеним шаром Fe^0 характерним є слабке відбиття в області кутів $2\theta \sim 45^\circ, 66^\circ, 84^\circ$, що відповідає фазі $\alpha-Fe^0$ та піки, що вказують на наявність оксидів (FeO) та оксигідроксидів ($FeOOH$) заліза (PDF File No. 6-696) [11].

На рис. 2 та рис. 3 представлені ІЧ-спектри вихідних та модифікованих зразків перліту та каоліну відповідно.



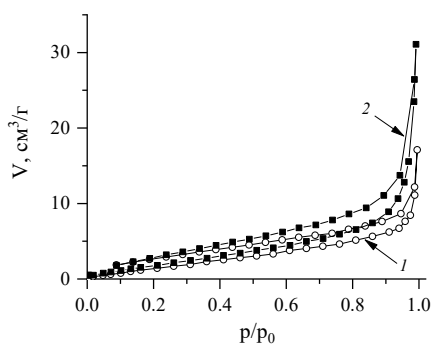
1, 2 – вихідний та модифікований перліт
Рис. 2 – ІЧ-спектри перліту



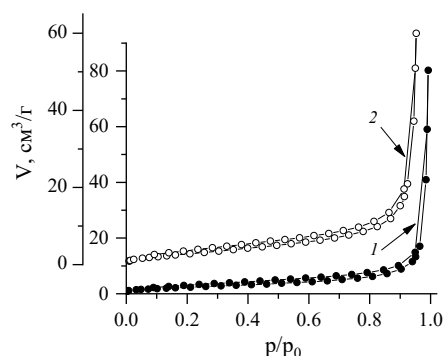
1, 2 – вихідний та модифікований каолін
Рис. 3 – ІЧ-спектри каоліну

Для зразку вихідного перліту (рис. 2, крива 1) характерна наявність двох основних піків при 1005 см^{-1} та 789 см^{-1} , які відносяться до асиметричних валентних коливань зв'язків Si-O-Si та Si-O-Al. У ІЧ-спектрі вихідного каоліну (рис. 3, крива 1) ідентифіковано декілька смуг поглинання в діапазоні між $3500 - 3700\text{ см}^{-1}$, які відповідають розтягуванню зв'язків ОН-груп. Спектральні смуги при 1115 см^{-1} , 1027 см^{-1} та 1007 см^{-1} відносяться до коливань Si-O зв'язку, а при 913 см^{-1} та 689 см^{-1} – до деформаційних коливань Al-OH та Mg/Al-OH відповідно. Спектральна картина для обох модифікованих зразків силікатів має ідентичний характер (рис. 2, крива 2 та рис. 3, крива 2), а наявність смуг при 3422 см^{-1} і 1637 см^{-1} вказує на утворення FeOOH [12]. Це підтверджує успішне проходження процесу модифікування поверхні силікатів нульвалентним залізом, яке має структуру «ядро-оболонка», де ядро – це Fe⁰, а оболонка – тонкий шар оксидів та оксигідроксидів заліза, які утворюються у процесі синтезу [13].

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту на перліті та каоліні представлені на рис. 4 та рис. 5, а параметри поруватої структури вихідних та модифікованих зразків наведені в табл. 1.



1, 2 – вихідний та модифікований перліт
Рис. 4 – Ізотерми адсорбції-десорбції азоту на перліті



1, 2 – вихідний та модифікований каолінит
Рис. 5 – Ізотерми адсорбції-десорбції азоту на перліті

За характером ізотерми адсорбції азоту на вихідних та модифікованих зразках перліту та каоліну, належать до II(b) типу ізотерм згідно з модифікованою класифікацією де Бура [14]. Форма ізотерм типова для непористих сорбентів і свідчить про те, що зразки мають переважно макропористу структуру, а мікро- та мезопори практично або зовсім відсутні. Вузька петля гістерезису типу H3 на ізотермах обумовлена проходженням капілярної конденсації. Розраховані характеристики поруватої структури зразків, наведені в табл. 1, вказують на те, що після нанесення на поверхню силікатів нульвалентного заліза питома поверхня зразків підвищується на 25 – 30% та сумарний об'єм пор у 2,5 – 3 рази, що обумовлено саме наявністю поруватого модифікуючого шару нанорозмірного заліза на їх поверхні.

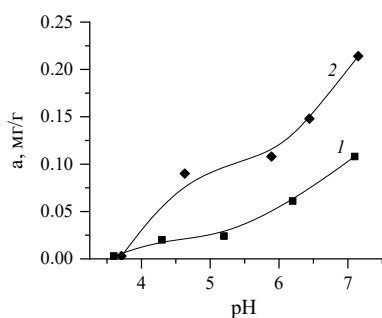
Таблиця 1 – Параметри поруватої структури вихідних та модифікованих зразків

Сорбент	$S_{\text{пит}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	r , нм	Розподіл пор за розмірами, нм	
				ВІН метод $dV(\log R)$	
				r_1	r_2
Каолін	9	0,03	4,3	2,0	4,9 – 15,4
Каолін - Fe ⁰	12	0,09	2,36	2,5	2,6-3,5
Перліт	8	0,03	2,36	2,5	2,7-3,0
Перліт - Fe ⁰	10	0,05	2,05	2,0	3,0-3,5

$S_{\text{пит}}$ – питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$; V_{Σ} – сумарний об'єм пор, $\text{см}^3/\text{г}$; r – усереднений радіус пор, нм; r_1, r_2 – розподіл пор за розмірами, нм

Першочергове значення при вивченні оптимальних умов проведення адсорбційних експериментів мають доза внесеного сорбційного матеріалу, рН водного середовища, час встановлення рівноваги в системі та вихідна концентрація іонів металів у розчині. Дослідження впливу наважки сорбентів на вилучення іонів кадмію із вод показало, при дозі сорбційного матеріалу 2 г/дм³ та часу контакту фаз 1 година досягається максимальне вилучення кадмію із водних розчинів. При цьому, на модифікованих зразках до 95% іонів Cd²⁺ вилучається із вод за перших 15-20 хвилин, а після 1 год контакту величина сорбції практично не змінюється. Тому у всіх подальший дослідженнях було обрано час встановлення сорбційної рівноваги 60 хвилин, а співвідношення Т:Р = 1:500.

Вивчення впливу величини рН на процеси вилучення іонів Cd²⁺ вихідними силікатами показало, що величина сорбції катіонів зростає при підвищенні рН розчину (рис. 6). Так, в кислому середовищі (рН < 4) перліт та каолін практично не проявляють сорбційної здатності до Cd²⁺, а в діапазоні значень рН від 4 до 7 величина сорбції іонів кадмію зростає і набуває значення 0,14 мг/г та 0,22 мг/г відповідно. Це обумовлено як дисоціацією функціональних груп на поверхні перліту та каоліну в цьому діапазоні рН, так і формами знаходження іонів кадмію у розчині. На рис. 7 представлено розподіл форм іонів кадмію у водному середовищі в залежності від рН (розрахунок проведений із допомогою програмного забезпечення «The software *Chemical Equilibrium Diagrams*»). При значеннях рН ≤ 7 кадмій знаходиться, головним чином, у вигляді позитивно заряджених іонів Cd²⁺ [15], а поверхня силікатів негативно заряджена, що сприяє проходженню реакцій іонного обміну на комплексоутворення з функціональними групами на поверхні перліту та каоліну. Для модифікованих силікатів залежності процесу сорбції іонів Cd²⁺ від величини рН не спостерігається в діапазоні рН = 3,5 – 7,5. Проте, величини сорбції кадмію значно вищі, ніж на вихідних зразках і становлять біля 1 мг/г для обох композиційних матеріалів.



1, 2 – перліт та каолінит

Рис. 6 – Залежність адсорбції Cd²⁺ на вихідних зразках

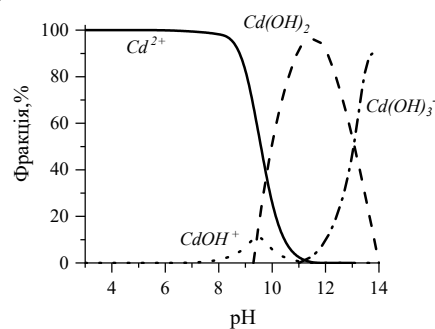
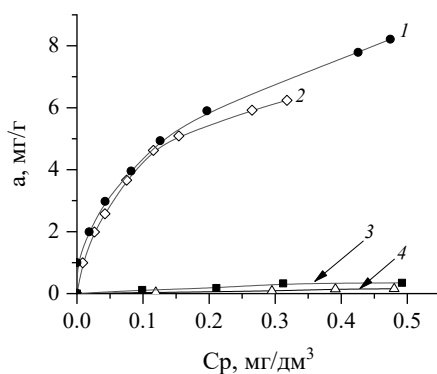


Рис. 7 – Розподіл форм Cd²⁺ у водному середовищі

На рис. 8 представлені ізотерми сорбції іонів кадмію на модифікованих та вихідних зразках при рН = 7.



1, 2 – модифікований каолінит та перліт; 3, 4 – вихідний каолінит та перліт

Рис. 8 – Ізотерми сорбції Cd²⁺ на модифікованих та вихідних зразках

Згідно отриманих даних, максимальні величини сорбції Cd²⁺ на перліті та каоліні, модифікованих Fe⁰, досягають 6,2 мг/г та 7,5 мг/г, що значно перевищує такі для вихідних зразків - 0,16 мг/г та 0,35 мг/г

відповідно. В табл. 2 представлені коефіцієнти рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха, розраховані по ізотермам сорбції іонів кадмію сорбційними матеріалами.

Таблиця 2 – Коефіцієнти рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха

Зразок	за Ленгмюром			за Фрейндліхом		
	K_L	a_∞ , мг/г	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Каолініт	0,498	0,44	0,978	0,145	0,425	0,941
Каолініт - Fe ⁰	15,37	7,60	0,990	11,07	0,402	0,956
Перліт	4,01	0,17	0,946	0,118	0,142	0,802
Перліт - Fe ⁰	12,01	6,54	0,995	12,192	0,457	0,980

Отримані дані вказують на те, що ізотерми сорбції іонів кадмію на досліджуваних сорбентах краще описуються за допомогою рівняння Ленгмюра (коефіцієнти кореляції $R^2 > 0,95$ для всіх зразків).

Висновки. Одержано сорбційні матеріали на основі каоліну і перліту та вивчено їх структурно-сорбційні характеристики і фізико-хімічні властивості. Встановлено, що після нанесення шару нанорозмірного заліза питома поверхня зразків підвищується на 25 – 30%, а сумарний об'єм пор зростає у 2,5 – 3 рази.

Вивчено основні фізико-хімічні особливості вилучення іонів кадмію із вод одержаними матеріалами. Встановлено, що процес сорбції Cd²⁺ на модифікованих зразках не залежить від рН водного середовища у вивченому діапазоні та проходить досить швидко. Показано, що максимальні величини сорбції кадмію на одержаних поруватих матеріалах становлять 6,2 мг/г для композиту на основі перліту та 7,5 мг/г для матеріалу на основі каоліну, що значно перевищує такі для вихідних силікатів – 0,16 мг/г та 0,35 мг/г відповідно.

Таким чином, нанесення шару нанодисперсного Fe⁰ на поверхню дешевої та доступної силікатної сировини (перліту та каоліну) приводить до значного покращення сорбційної здатності композиційних матеріалів щодо іонів кадмію. Дані матеріали є ефективними при застосуванні їх для глибокого доочищення вод від забруднення катіонами металів.

Перспективи подальших досліджень. У подальшому планується дослідити фізико-хімічні особливості видалення іонів кадмію із реальних стічних вод, які мають складний хімічний склад.

Список використаної літератури

1. Guidelines for Drinking water Quality. Recommendations. World Health organization: Geneva. 2011. 1. 541 pp.
2. Mehrdad Rafati Rahimzadeh, Mehravar Rafati Rahimzadeh, Sohrab Kazemi, Ali-akbar Moghadamnia Cadmium toxicity and treatment: An update // Caspian J Intern Med. 2017. 8(3). P. 135–145. <https://doi.org/10.22088/cjim.8.3.135>
3. Singh N.B., Nagpal G., Agrawal S., Rachna Water purification by using Adsorbents: A Review // Environmental Technology & Innovation. 2018. 11. P. 187–240 <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>
4. Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A. P., Kim, H. Y., Joshi, M. K. Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review // J. Environ. Chem. Eng. 2021. 9. (4). P. 105688. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105688>
5. Lesley Joseph, Byung-Moon Jun, Joseph R.V. Flora, Chang Min Park, Yeomin Yoon Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review // Chemosphere. 2019. 229. P. 142–159 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>
6. Shiqing Gu, Xiaonan Kang, Lan Wang, Eric Lichtfouse, Chuanyi Wang Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review // Environmental Chemistry Letters. 2019. 17. P. 629–654 <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0813-9>
7. Turp S. M. Mn²⁺ and Cu²⁺ adsorption with a natural adsorbent: expanded perlite // Applied Ecology and Environmental Research. 2018. 16(4). P5047-5057. http://dx.doi.org/10.15666/aecr/1604_50475057
8. Mekonnen Maschal Tarekegn, Andualem Mekonnen Hiruy, Ahmed Hussien Dekebo Nano zero valent iron (nZVI) particles for the removal of heavy metals (Cd²⁺, Cu²⁺ and Pb²⁺) from aqueous solutions // RSC Adv. 2021. 11. P. 18539. <https://doi.org/10.1039/c8cs00493e>

9. Mekonnen Maschal Tarekegn, Raj Mohan Balakrishnan, Andualem Mekonnen Hiruy, Ahmed Hussien Dekebo, Hema Susmitha Maanyam Nano-Clay and Iron Impregnated Clay Nanocomposite for Cu²⁺ and Pb²⁺ Ions Removal from Aqueous Solutions // *Air, Soil and Water Research*. 2022. 15. P. 1-18. <https://doi.org/10.1177/11786221221094037>
 10. Тобілко, В.Ю., Корнілович, Б.Ю. Synthesis and sorption properties of composite materials based on nanoscale Fe⁰ // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2015. 4/5(76). P. 22–27. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.46580>
 11. Bondarieva, A. I., Tobilko, V. Yu., Kholodko, Yu. M., Kornilovych, B. Yu., Zahorodniuk, N. A. Efficient removal of arsenic(V) from water using iron-containing nanocomposites based on kaolinite. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2022. 1. P. 11-18. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2022-140-1-11-18>
 12. Yana Bagbi, Ankur Sarswat, Sachchidanand Tiwari, Dinesh Mohan, Arvind Pandey, Pratima R. Solanki Nanoscale zero-valent iron for aqueous lead removal *Advanced Materials Proceedings*. 2017. 2(4). P. 235–241 <https://doi.org/10.5185/amp.2017/407>
 13. Jismy Antony, V. Meera, Vinod P. Raphael Investigations on the capacity and mechanism of iron uptake by nano zero-valent iron particles // *Bull. Mater. Sci*. 2021. 44. 3. <https://doi.org/10.1007/s12034-020-02274-5>
 14. Kuila, U., Prasad, M. Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales // *Geophysical Prospecting*. 2013. 61 (2). P. 341–362. <https://doi.org/10.1111/1365-2478.12028>
 15. Yang, T., Sheng, L., Wang, Y. et al. Characteristics of Cadmium Sorption by Heat-Activated Red Mud in Aqueous Solution. // *Sci. Rep*. 2018. 8. P.13558. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-31967-5>
-

Yurii Kholodko, Antonina Bondarieva, Viktoriia Tobilko

SYNTHESIS OF ADSORPTION MATERIALS BASED ON VOLCANIC GLASS AND KAOLIN

Obtaining adsorbent materials based on cheap and available raw materials for water purification from toxic cadmium ions is an important environmental task. It is economically feasible and promising to use natural clays and silicates modified with iron-containing compounds, for example, zero-valent iron.

Adsorbents based on kaolin, volcanic glass (perlite), and nanoscale zero-valent iron (Fe⁰) were studied using the methods of scanning electron microscopy, IR-spectroscopy, X-ray phase analysis, and the method of low-temperature nitrogen adsorption-desorption. Adsorption experiments were performed to evaluate the efficiency of Cd²⁺ removal from water. The equilibrium metal concentration was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. The successful completion of modifying the surface of kaolin and perlite with nanoscale zero-valent iron is confirmed by the obtained IR-spectra of the samples, which show characteristic bands at 447 and 682 cm⁻¹, which correspond to Fe-O valence vibrations. On morphology photos of the pure perlite show many artificially formed open and closed pores of different diameters. A typical layered structure is observed for kaolin. After modification of silicates with zero-valent Fe⁰, clusters of nanosized iron particles appear in the images. The diffractograms of the modified adsorbents show the formation of a crystalline phase of zero-valent iron (α-Fe⁰), its oxides (FeO), and oxyhydroxides (FeOOH). After applying a layer of iron-containing compounds, the specific surface of the obtained samples increases by 20 - 25%. For modified kaolin and perlite, it reaches values of 12 cm²/g and 10 cm²/g, respectively. At the same time, the total volume of pores increases by 1.5-3 times, but their radius decreases. Thus, the pore radius of the modified kaolin is 2.36 nm, and that of the pure one is 4.3 nm. Coincident, for the modified samples of perlite, there is an insignificant decrease in the size of the pores compared to the unmodified sample - 2.05 nm and 2.36 nm, respectively. This is because, in the modification process, a porous reaction layer of nanosized iron is formed on the surface of silicates, which by its properties differs from the inorganic matrix. The main physicochemical features of removing cadmium ions from water were determined to determine the effectiveness of the obtained adsorbents. During research of the optimal conditions were studied the influence of the concentration of adsorbents, the pH of the aqueous medium, the kinetics of the cadmium removal process and the construct of adsorption isotherms. Under the given research conditions, the optimal dose of adsorbents for the maximum removal of cadmium ions from water is 2 g/l. The study of the dependence of the contact time of modified materials and model solutions on the efficiency of cadmium removal showed that its removal from water occurs relatively quickly. In 20 minutes of interaction, the samples adsorbed about 96% of Cd²⁺. Experiments to study the effect of pH on adsorption processes established that the degree of Cd²⁺ removal does not depend on the pH of the aqueous medium in the range of 3.2 - 7.5. The maximum value of cadmium adsorption is 7.8 mg/g for the perlite-based composite and 8.0 mg/g for the kaolin-

based material, which is significantly higher than that for the natural silicates - 0.16 mg/g and 0.35 mg/g respectively. Adsorption isotherms were calculated using the empirical Freundlich and Langmuir equations. The calculated parameters of the equations indicate that the Langmuir equation better describes the adsorption isotherms on the pure kaolin and perlite (correlation coefficients R^2 are 0.978 and 0.946, respectively). In order, the Freundlich equation better describes the isotherms for the modified samples of kaolin and perlite (R^2 is 0.990 and 0.980, respectively). Applying a layer of nanosized zero-valent iron on the surface of natural silicates significantly increases their adsorption capacity to cadmium ions. The resulting composite materials are promising for deep purifying polluted waters with heavy metals in concentrations close to the maximum permissible.

Keywords: kaolin, perlite, zero-valent iron, cadmium, adsorption

References

1. Guidelines for Drinking water Quality. Recommendations. (2011), World Health organization: Geneva. 1. 541 pp.
2. Mehrdad Rafati Rahimzadeh, Mehravar Rafati Rahimzadeh, Sohrab Kazemi and Ali-akbar Moghadamnia (2017), "Cadmium toxicity and treatment: An update", *Caspian J. Inter. Med.*, 8(3), pp. 135–145. <https://doi.org/10.22088/cjim.8.3.135>
3. Singh, N.B., Nagpal G., Agrawal S. and Rachna (2018), "Water purification by using Adsorbents: A Review", *Environmental Technology & Innovation*, 11, pp. 187–240. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>
4. Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A. P., Kim, H. Y. and Joshi, M. K. (2021), "Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review", *J. Environ. Chem. Eng.*, 9(4), p. 105688. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105688>
5. Lesley Joseph, Byung-Moon Jun, Joseph R.V. Flora, Chang Min Park and Yeomin Yoon (2019), "Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review", *Chemosphere*, 229, pp. 142–159. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>
6. Shiqing Gu, Xiaonan Kang, Lan Wang, Eric Lichtfouse and Chuanyi Wang (2019), "Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review", *Environmental Chemistry Letters*, 17, pp. 629–654. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0813-9>
7. Turp, S. M. (2018), "Mn²⁺ and Cu²⁺ adsorption with a natural adsorbent: expanded perlite", *Applied Ecology and Environmental Research*, 16(4), pp. 5047-5057. http://dx.doi.org/10.15666/aeer/1604_50475057
8. Mekonnen Maschal Tarekegn, Andualem Mekonnen Hiruy and Ahmed Hussen Dekebo (2021), "Nano zero valent iron (nZVI) particles for the removal of heavy metals (Cd²⁺, Cu²⁺ and Pb²⁺) from aqueous solutions", *RSC Adv.*, 11, p. 18539. <https://doi.org/10.1039/c8cs00493e>
9. Mekonnen Maschal Tarekegn, Raj Mohan Balakrishnan, Andualem Mekonnen Hiruy, Ahmed Hussen Dekebo and Hema Susmitha Maanyam (2022), "Nano-Clay and Iron Impregnated Clay Nanocomposite for Cu²⁺ and Pb²⁺ Ions Removal from Aqueous Solutions", *Air, Soil and Water Research*, 15. pp. 1-18. <https://doi.org/10.1177/11786221221094037>
10. Тобілко, В.Ю., Корнілович, Б.Ю. (2015), "Synthesis and sorption properties of composite materials based on nanoscale Fe⁰", *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4/5(76), pp. 22–27. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.46580>
11. Bondarieva, A. I., Tobilko, V. Yu., Kholodko, Yu. M., Kornilovych, B. Yu., Zahorodniuk, N. A. (2022), "Efficient removal of arsenic(V) from water using iron-containing nanocomposites based on kaolinite", *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 1, pp. 11-18. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2022-140-1-11-18>
12. Yana Bagbi, Ankur Sarswat, Sachchidanand Tiwari, Dinesh Mohan, Arvind Pandey, Pratima R. Solanki (2017), "Nanoscale zero-valent iron for aqueous lead removal", *Advanced Materials Proceedings*, 2(4), pp. 235–241 <https://doi.org/10.5185/amp.2017/407>
13. Jismy Antony, V. Meera, Vinod P. Raphael (2021), "Investigations on the capacity and mechanism of iron uptake by nano zero-valent iron particles", *Bull. Mater. Sci.*, 44, 3. <https://doi.org/10.1007/s12034-020-02274-5>
14. Kuila, U., Prasad, M. (2013), "Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales", *Geophysical Prospecting*, 61 (2), pp. 341–362. <https://doi.org/10.1111/1365-2478.12028>
15. Yang, T., Sheng, L., Wang, Y. et al. (2018), "Characteristics of Cadmium Sorption by Heat-Activated Red Mud in Aqueous Solution", *Sci. Rep.*, 8, pp.13558. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-31967-5>