



ОЧИЩЕННЯ ВОД ВІД АРСЕНУ(V) МАТЕРІАЛАМИ НА ОСНОВІ НАНОДИСПЕРСНОГО ЗАЛІЗА

А.І. Бондарєва, Ю.М. Холодько, В.Ю. Тобілко

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

e-mail: a.i.bondarieva@gmail.com

Серед неорганічних забруднювачів водного басейну найбільшу небезпеку для здоров'я людини становлять сполуки арсену, які відрізняються токсичністю та канцерогенною і мутагенною дією на живі організми. У поверхневі та підземні води As (V) може надходити як в результаті природного вилуговування із арсенвмісних порід, так і зі стічними водами підприємств кольорової металургії, викидами електростанцій, які використовують кам'яне вугілля, металопереробних заводів та ін. [1]. В окремих регіонах його вміст у природних водах коливається в межах до сотень мікрограм у 1 дм³. Форма знаходження арсену у поверхневих і підземних водних об'єктах залежить від рН водного середовища, окисно-відновного потенціалу, концентрації розчиненого кисню. Так, в окиснювальних умовах переважають арсенатні сполуки типу H₂AsO₄⁻ та HAsO₄²⁻ [2].

Серед відомих методів очищення вод від неорганічних токсикантів особливої уваги заслуговують сорбційні, так як води дозволяють видаляти іони металів до рівнів ГДК і нижче. Сорбенти на основі нанорозмірного нульвалентного заліза (Fe⁰) ефективно видаляють неорганічні токсиканти із забруднених вод [3]. Однак, здатність Fe⁰ до агрегації та окиснення, ускладнює реалізацію сорбційних процесів із застосуванням таких систем. Для вирішення даної проблеми рекомендується використовувати стабілізовані частинки Fe⁰, які отримують шляхом їх іммобілізації на неорганічні або органічні матриці. Перспективними є підложки на основі природних силікатів, наприклад, глинистих мінералів та цеолітів. В попередніх дослідженнях [4] було встановлено, що сорбенти на основі шаруватих і шарувато-стрічкових алюмосилікатів та нанозаліза характеризуються високою сорбційною здатністю до аніонів Cr(VI) та U(VI). Крім того, композити типу каолінит/Fe⁰ успішно використані для очищення складних стічних вод, що містять суміш токсичних іонів Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II) і Cr(VI) [5].

Метою даного дослідження було вивчити основні фізико-хімічні особливості видалення арсену(V) із забруднених вод з використанням сорбційних матеріалів на основі каолініту та нанорозмірного нульвалентного заліза.

Сорбенти на основі каолініту (К) та іммобілізованого нанодисперсного Fe⁰ одержували за методикою, описаною в роботі [6]. Для цього використовували очищений від домішок глинистий мінерал та розчин хлориду заліза (III) певної концентрації. Відновлення іонів Fe³⁺ проводили розчином борогідриду натрію NaBH₄. Було отримано чотири зразка з масовим співвідношенням Fe⁰ до каоліну (К) 0,01:1, 0,05:1, 0,1:1 та 0,2:1.

Для визначення мономінеральності природного глинистого мінералу та фазового складу модифікованих зразків використовували рентгенографічний метод аналізу. Дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН-4-07 з двома щілинами Соллера в діапазоні $2-60^\circ 2\theta$ і відфільтрованим $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням.

Вивчення морфології поверхні вихідного каолініту та композиційних матеріалів здійснювали за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ Jeol JSM-5510LV).

Сорбційну здатність синтезованих зразків вивчали на прикладі іонів арсену (V) в діапазоні вихідних концентрацій $0.5-20 \text{ мг/дм}^3$ у статичних умовах, при кімнатній температурі та співвідношенні твердої і рідкої фаз Т:Р = 1:500. Іонну силу ($I=0,01$) створювали 1М розчином NaCl . Величину рН модельних розчинів корегували 0,1М розчином NaOH . Рівноважну концентрацію іонів As (V) визначали методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (Thermo Scientific iCAP 7400 ICP-OES, США).

Для розрахунку ступеня очищення ($X, \%$) вод від забруднення арсеном використовували формулу:

$$X = \frac{C_{\text{вих}} - C_{\text{рівн}}}{C_{\text{вих}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Величину сорбції (a , мг/г) арсенат-іонів розраховували за формулою:

$$a = \frac{(C_{\text{вих}} - C_{\text{рівн}}) \cdot V}{m} \quad (2)$$

де $C_{\text{вих}}$, $C_{\text{рівн}}$ – вихідна та рівноважна концентрації металу, мг/дм^3 ; V – об'єм розчину, дм^3 ; m – маса наважки сорбенту, г.

Рентгенографічним аналізом підтверджено мономінеральність вихідного каолініту та наявність шару сполук заліза на поверхні синтезованих зразків, які представляють собою, в основному, α -Fe, оксиди (FeO) та оксигідроксиди заліза (FeOOH) [7]. На рис. 1 представлені СЕМ-зображення каолініту (а) та модифікованого нанодисперсним залізом зразка (б). Отримані дані вказують на наявність часточок Fe^0 на поверхні глинистого мінералу.

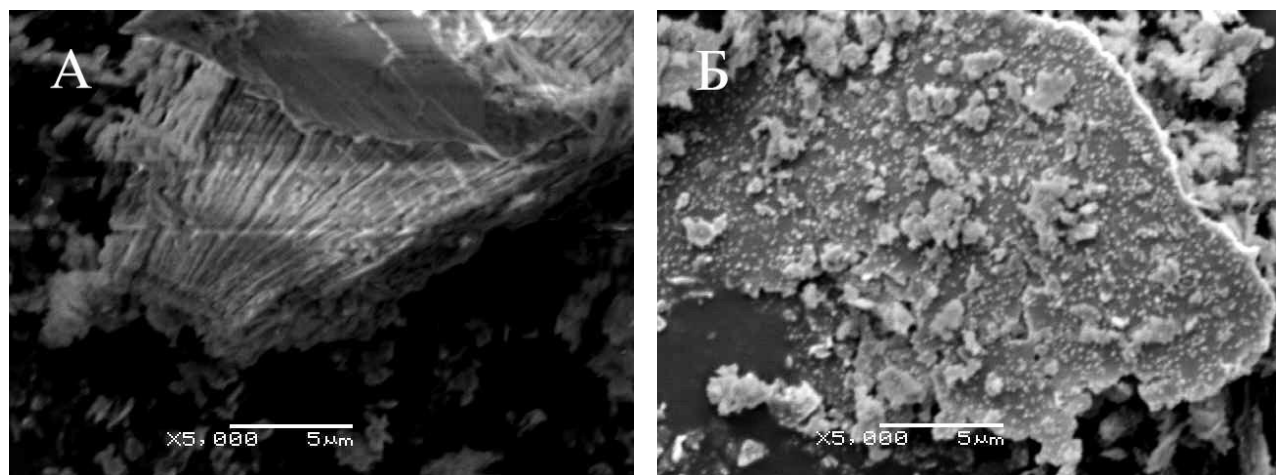


Рисунок 1. СЕМ-зображення структури вихідного (а) та модифікованого (б) каолініту

На рис. 2 зображено діаграму залежності ступеня очищення води від забруднення арсенат-іонами синтезованими зразками з різним співвідношенням Fe^0 до К. Вихідна концентрація As

(V) у розчині становила 6 мг/дм^3 , а величина $\text{pH} = 6$. Отримані дані свідчать про те, що зі збільшенням вмісту нанодисперсного Fe^0 на поверхні каолініту зростає сорбційна здатність композитів. Так, максимальний ступінь очищення при даних умовах проведення експерименту спостерігається для сорбційного матеріалу із масовим співвідношенні $\text{Fe}^0 : \text{K} = 0.2:1$ і становить $97,74\%$. Тому в усіх подальших дослідженнях використовували саме цей сорбент.

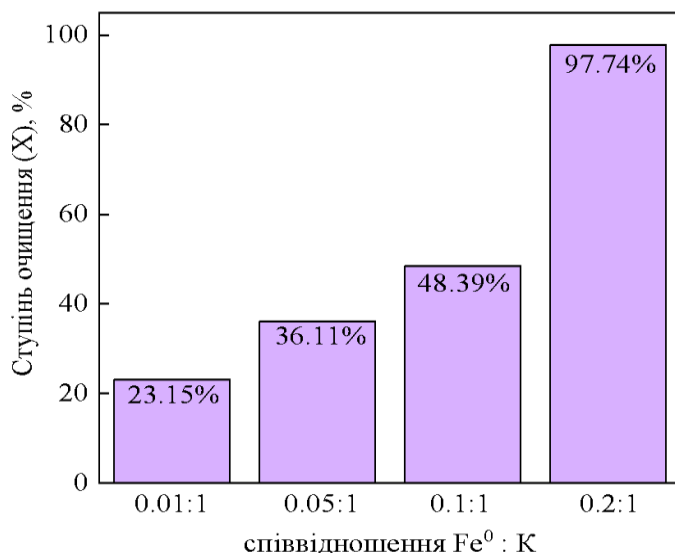


Рисунок 2. Діаграма залежності ступеня очищення As(V) від вмісту нанодисперсного Fe^0 на поверхні каолініту

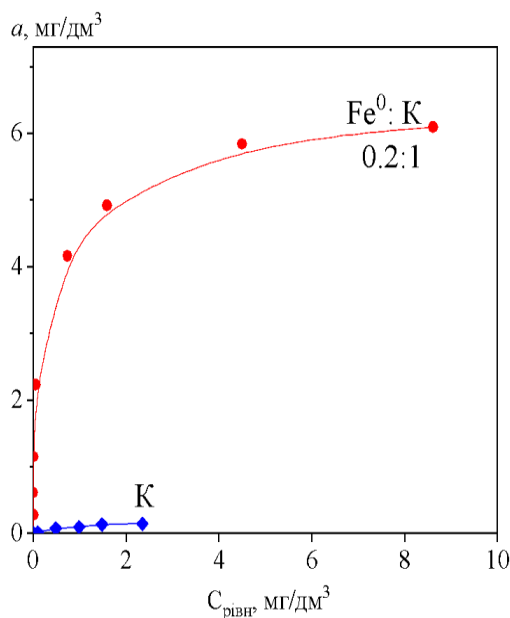


Рисунок 3. Ізотерми сорбції As(V) на вихідному та модифікованому каолініті

Ізотерми сорбції As(V) на вихідному і модифікованому зразках каолініту наведені на рис. 3. Отримані дані вказують на те, що сорбент з нанесеним шаром Fe⁰ проявляє значно більшу сорбційну здатність по відношенню до арсенат-іонів, ніж природний мінерал. Так, величина максимальної сорбції арсену на композиті складає 6,2 мг/г, а на каолініті – лише 0,1 мг/г.

Таким чином, сорбційні матеріали на основі каолініту та нанорозмірного нульвалентного заліза ефективно видаляють сполуки арсену (V) із забруднених вод. Нанесення шару Fe⁰ на поверхню глинистого мінералу значно підвищує сорбційну здатність каолініту по відношенню до аніонних форм неорганічних забруднювачів.

Література:

1. Линник П.Н. Мышьяк в природных водах: формы нахождения, особенности миграции, токсичность (обзор). *Гидробиологический журнал*. 2015. 51, № 4. С.91-116. URL: <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/126284>
2. Oremland R.S., Stolz J.F. The Ecology of Arsenic. *Science*. 2003. 300. P.939-944. <https://doi.org/10.1126/science.1081903>
3. Li S., Wang W., Liang F., Wei-xian Zhang. Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (nZVI): Theory and application. *J. Hazard. Mater.* 2017. 332. P.163-171. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.032>
4. Тобілко В.Ю., Маковецький О.Л., Ковальчук І.А., Корнілович Б.Ю. Очищення вод від хрому (VI) та урану (VI) з використанням іммобілізованого нанодисперсного Fe⁰. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2015. 5/10 (77). С.34-40. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.48885>
5. Ковальчук І.А., Тобілко В.Ю., Бондарева А.І., Холодько Ю.М., Корнілович Б.Ю. Очищення вод від іонів важких металів із використанням нанорозмірних Fe⁰/каолініт композитів. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. 11. С.92-99. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.11.096>
6. Тобілко В.Ю., Корнілович Б.Ю. Синтез та сорбційні властивості композиційних матеріалів на основі нанорозмірного Fe⁰. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2015. 4/5 (76). С. 22-27. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.46580>
7. Zhang X., Lin Sh., Chen Z., Megharaj M., Naidu R. Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb²⁺ from aqueous solution: reactivity, characterization and mechanism. *Water Res.* 2011. 45, №11. P.3481-3488. 10.1016/j.watres.2011.04.010