

УДК 504.4.054+66.081.3+661.183
DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2021.6/27>

Іванченко А.В.

Дніпровський державний технічний університет

Сорока О.В.

Дніпровський державний технічний університет

Єлатонцев Д.О.

Дніпровський державний технічний університет

Ткаченко Е.Е.

Дніпровський державний технічний університет

Чупринов Є.В.

Навчально-науковий технологічний інститут
Державного університету економіки і технологій, м. Кривий Ріг

Яцен Т.Г.

Дніпровський державний технічний університет

Ревак О.А.

Відокремлений структурний підрозділ «Технологічний фаховий коледж»
Дніпровського державного технічного університету

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИЛУЧЕННЯ ЦИНКУ ТА ФЕРУМУ З ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВІ ПРИРОДНОЇ СИРОВИНИ

Зазначено екологічні наслідки скидання неочищених промислових стічних вод, забруднених іонами важких металів. Проаналізовано сучасні технології вилучення важких металів із водних гетерогенних систем. Охарактеризовано хімічний склад цеоліту Сокернянського родовища, глауконіту Адамівського родовища, бентоніту Черкаського родовища та фізико-хімічні характеристики сорбенту лігноцелюлозного (далі – СЛЦ). Для отримання СЛЦ зі шкаралупи волоського горіха та кісточок абрикоса застосовано обробку 20% NH_4OH протягом 4 год із подальшою обробкою кислотно-сольовим робочим 20% H_3PO_4 , 40% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ і 40% H_2O , за умов постійного перемішування протягом 4 год. Під час дослідження з визначенням концентрації цинку і феруму(III) у вихідних та очищених стоках застосовувано титрометричний комплексометричний метод, заснований на утворенні забарвлених комплексів металів з ЕДТА (етилендіамінтетраоцтовою кислотою) в присутності індикаторів ксиленолового оранжевого (для іонів Zn^{2+}) та сульфосаліцилової кислоти (для іонів Fe^{3+}) при рН 5–6 і рН 2,5, відповідно.

Досліджено процес вилучення іонів Zn і Fe під час застосування природних сорбентів витратою 4 г/дм³ та тривалістю обробки водних середовищ 60–120 хв. Установлено, що ефективність вилучення йонів цинку протягом 120 хв становить за умов використання цеоліту 35,37%, глауконіту – 41,5%, бентоніту – 23,58%, СЛЦ – 33,96%. Виявлено, що ефективність вилучення феруму(III) під час обробки цеолітом через 2 години контактування становить 12,8%, бентоніту – 56,4%, глауконіту – 73,9%, СЛЦ – 99,79%. Досягнуто майже повного вилучення йонів феруму(III) під час застосування СЛЦ у кількості 4 г/дм³. У майбутньому заплановано дослідження впливу дози адсорбентів на процес вилучення важких металів із водних середовищ.

Ключові слова: цеоліт, бентоніт, глауконіт, сорбент лігноцелюлозний, адсорбція, ферум(III), цинк, важкі метали

Постановка проблеми. Розвиток сучасної Української держави залежить від підприємств хімічної та металургійної промисловості. Наразі однією з проблем цих галузей є антропогенне

забруднення саме промисловими стічними водами. Промислові стічні води здатні навіть за невеликих концентрацій забруднювачів завдати шкоди здоров'ю людини та стану навколишнього

природного середовища. Неочищені промислові стічні води, залежно від походження та складу, містять велику кількість іонів важких металів. Якщо не проводити ефективно їх очищення, то забруднене природне середовище призводить до екологічної катастрофи. Саме тому очищення стічних вод – необхідний етап технологічного процесу промислового виробництва.

Таким чином, актуальним є науково-практичне завдання підвищення екологічної безпеки очищення промислових стічних вод від іонів феруму(III) та цинку через застосування природних глинистих сорбентів. Глинисті сорбенти – розповсюджений та дешевий матеріал. Бентоніт належить до глинистих природних мінералів, що мають високу сорбційну здатність щодо катіонів металів. Цеоліт – велика група мінералів, водні алюмосилікати кальцію і натрію, що мають пористу тривимірну структуру тетраїдрів (AlO_4) та (SiO_4). Глауконіт – мінерал класу силікатів групи гідрослюд, до складу якого входять кремній, алюміній та калій.

Глинисті мінерали характеризуються порівняно дешевизною і мають високу питому поверхню. Зростання інтересу до природних глин та інших сорбентів із природної сировини зумовлено також необхідністю заміни традиційних способів очищення водних середовищ на екологічно нешкідливі.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Серед забруднювальних речовин за токсикологічними оцінками йони важких металів займають друге місце, поступаючись тільки пестицидам [1, с. 1].

Серйозну небезпеку забруднення довкілля становлять важкі метали, йони яких не піддаються біодеструкції та акумулюються у водоймі. Вони належать до речовин, токсичних для гідробіонтів та споживачів води. Серед небезпечних характеристик іонів важких металів – канцерогенна, мутагенна дія, особливо можна виділити ефект кумуляції – процес накопичення політантів живими організмами. Збільшення масштабів виробництва та підвищення вимог до якості води диктують пошук дедалі ефективніших способів видалення забруднень із природних та стічних вод, повернення очищених стоків для повторне використання. Серед методів, які успішно застосовуються для вирішення цього завдання, сорбційне очищення є одним із найбільш ефективних.

Однією з найважливіших проблем сучасного етапу розвитку виробництва є необхідність створення надійних природоохоронних технологій, що унеможливають проникнення промислових відходів у біосферу.

Праця [1, с. 1] присвячена проблемам вилучення йонів важких металів зі стічних вод. Проведені дослідження дозволяють стверджувати, що застосування комбінованого методу очищення, що поєднує ультрафільтрацію з комплексоутворенням з використанням дешевих комплексоутворювачів природного походження, дозволяє значно підвищити ступінь очищення стічних вод від іонів важких металів.

У роботі [3, с. 204] досліджено процеси очищення води від важких металів під час їх висадження калій фероціанідом. Показано, що під час очищення води від іонів купрум(II) та плюмбум(II) через комплексоутворення з калій ціанофератом у разі використання нанофільтрування після відстоювання та механічного фільтрування ефективність вилучення йонів важких металів зростає. Вивчено ефективність зв'язування ціаноферату калію та йонів міді в процесі взаємодії з полікатіонними флокулянтами.

Досліджено адсорбцію іонів Cr(VI) нативною подрібненою шкаралупою кісточок *Prunus armeniaca*. Визначено, що за початкової концентрації 5 мг/дм^3 $pH = 2$, 30 хв контактування та дозування адсорбенту 20 г/дм^3 максимальна сорбційна ємність склала 0.037 мг/г . Ізотерми адсорбції найбільш адекватно описуються моделлю Фрейндліха ($R^2 = 0.990$), а кінетика процесу підпорядковується моделі псевдвторого порядку [4, с. 15].

Підвищити сорбційні характеристики подрібненої шкаралупи кісточок абрикоса можливо за допомогою впливу на них ультразвукової обробки. Так, вплив останньої потужністю 200 Вт протягом 15 хв із частотою 22 кГц сприяє збільшенню максимальної сорбційної ємності з $6,6 \text{ мг/г}$ до $9,9 \text{ мг/г}$ за іонами Cr(VI). Як і в попередній статті, знайдено, що максимальна сорбційна ємність спостерігається при $pH = 2$ при початковій концентрації іонів Cr(VI) 75 мг/дм^3 . Визначено, що при початковій концентрації названих іонів 25 , 50 та 75 мг/дм^3 ступінь їх видалення нативним сорбційним матеріалом становить $45,6\%$, $32,4\%$ та $25,8\%$, після обробки ультразвуком – $62,4\%$, $47,2\%$ та $28,4\%$. [5, с. 88].

Також нативна шкаралупа кісточок абрикоса досліджувалася як сорбційний матеріал для видалення іонів Cu^{2+} в статичних умовах. Знайдено, що максимальна сорбційна ємність, що дорівнює 4.5 мг/г , досягається при $pH = 5$, початковій концентрації іонів Cu^{2+} 60 мг/дм^3 та дозуванні сорбційного матеріалу 6 г/дм^3 . Визначено, що основним механізмом є іонний обмін. Ізотерма адсорбції добре описується моделлю Ленгмюра, а кінетика сорбції підпорядковується моделі псевддругого порядку [6, с. 277].

Подрібнена шкаралупа волоського горіха з розмірами частинок 1.6–2.5 мм досліджувалася для вилучення в статичних умовах сорбції іонів Fe^{3+} з початковою концентрацією 3 мг/дм³. Установлено, що при дозі адсорбенту 10 г/дм³ при рН=7 ступінь видалення іонів $\text{Fe}(\text{III})$ становить 92,7% через 240 хв контактування. Визначено, що сорбційна здатність порошку шкаралупи волоського горіха збільшується з підвищенням температури, що вказує на перебіг хемосорбції, а ізотерма адсорбції відповідала моделі Фрейндліха [7, с. 68].

Досліджено адсорбцію іонів Zn^{2+} вилуженої шкаралупою волоського горіха, каштана та мигдалю з варіюванням параметрів процесу. Зокрема, визначено, що при початковій концентрації іонів цинку 1000 мг/дм³ при зміні маси шкаралупи *Juglans regia* з 2 до 12 г/дм³ збільшується з 28,91 до 70,41% при часі контактування 120 хв [7, с. 69]. Методом планування експерименту після обчислення отриманих результатів виявлено, що максимальний ступінь видалення іонів Zn^{2+} (84,2%) спостерігається при рН=6,53, дозуванні шкаралупи 8,1 г/дм³ та часу контактування 15,67 хв.

Постановка завдання. В основі роботи є проведення експериментального дослідження процесу вилучення важких металів, а саме іонів Zn із водних середовищ цеолітом, глауконітом, бентонітом та сорбентом лігноцелюлозним (СЛЦ) витратою 4 г/дм³ в інтервалі часу 10–120 хв.

Виклад основного матеріалу дослідження. Під час дослідження з визначенням концентрації цинку і феруму(III) у вихідних та очищених стоках застосовано титрометричний комплексометричний метод, заснований на утворенні забарвлених комплексів металів з ЕДТА (етилендіамінтетраоцтовою кислотою) в присутності індикаторів ксиленолового оранжевого (для іонів Zn^{2+}) та сульфосаліцилової кислоти (для іонів Fe^{3+}) при рН 5–6 і рН 2,5, відповідно.

Для проведення експериментальних досліджень процесу вилучення йонів Zn та Fe з водних середовищ використано природні сорбенти, а саме цеоліт Сокернянського родовища, глауконіт Адамівського родовища та бентоніт Черкаського. Хімічний склад зразків природного бентоніту, цеоліту та глауконіту, що використовувались у дослідженні, надано в табл. 1–3 [8, с. 109].

Сорбент лігноцелюлозний (далі – СЛЦ) зі шкаралупи волоського горіха та кісточок абрикосу готували так [9, с. 113]. Вихідну сировину спочатку подрібнювали, класифікували і відбирали фракції розміром 0,6–1,6 мм. Потім сорбент обробляли 20% розчином NH_4OH протягом 4 год при постійному перемішуванні. Тверду фазу

промивали водопровідною водою до рН = 7–8 і висушували при температурі 130 °С протягом 3 год. Надалі суміш обробляли кислотно-солевим робочим розчином, який містив 20% H_3PO_4 , 40% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ і 40% H_2O , при постійному перемішуванні протягом 4 год. Після активації суміш знову фільтрували, відділяючи фільтрат в окрему ємність, а сорбент кондиціонували за допомогою витримки у воді протягом 6 діб. Потім воду повертали на промивку сорбенту від луку, а готовий сорбент висушували і використовували для очищення рідких середовищ від іонів важких металів цинку та феруму(III). Основні фізико-хімічні характеристики СЛЦ показано у табл. 4 [9, с. 114].

Таблиця 1

**Хімічний склад цеоліту
Сокернянського родовища, %**

Оксид	Вміст, % мас.	Оксид	Вміст, % мас.
Al_2O_3	13,1	CaO	2,1
SiO_2	69,7	Fe_2O_3	0,9
Na_2O	4,38	MnO_2	1,07
K_2O	1,73	TiO_2	0,2

Таблиця 2

**Хімічний склад глауконіту
Адамівського родовища, % мас.**

Оксид	Вміст, % мас.	Оксид	Вміст, % мас.
SiO_2	67,3	CaO	2,73
TiO_2	0,15	MgO	2,00
Al_2O_3	8,25	K_2O	4,69
Fe_2O_3	10,42	Na_2O	1,60
FeO	0,5	P_2O_5	2,25
MnO	0,01		

Таблиця 3

**Хімічний склад бентоніту
Черкаського родовища, %**

Оксид	Вміст, % мас.	Оксид	Вміст, % мас.
Al_2O_3	23,76	CaO	1,072
SiO_2	69,87	Fe_2O_3	1,24
Na_2O	2,91	MnO_2	0,08
K_2O	1,006	SrO	0,02
		TiO_2	0,001

Таблиця 4

Основні фізико-хімічні характеристики СЛЦ

Показник	Значення
Статична обмінна ємність, ммоль/см ³	1,3
рН фільтрату	7,2
Масова частка вологи, %	31,4
Питомий об'єм при набуханні у дистильованій воді, см ³ /г	0,6
Вихід сорбенту, %	90

Експеримент із вилучення важких металів полягав у такому. Рідкі середовища з вихідною концентрацією цинку 212 мг/дм^3 та феруму(III) 64 мг/дм^3 обробляли сорбентами концентрацією 4 г/дм^3 та через 1 та 2 години визначали вміст іонів цинку та феруму(III) в очищеній воді методом титрування. Установка з визначення важких металів Fe та Zn методом титрування показана на рис. 1.

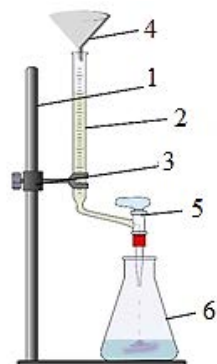


Рис. 1. Установка із визначення важких металів Fe та Zn методом титрування
1 – штатив; 2 – бюретка; 3 – зажим для бюретки; 4 – воронка; 5 – кран; 6 – колба

Визначення металів проводили так. Рідке середовище (воду) поміщали в мірну колбу об'ємом 200 мл, піпеткою відбирали 50 мл розчину для титрування, потім додавали 2 мл буферного розчину, індикатор і титрували ЕДТА.

На рис. 2 та 3 представлено результати експериментальних досліджень. На рис. 2 показано залежність концентрації цинку від тривалості контактування сорбентів з водними середовищами.

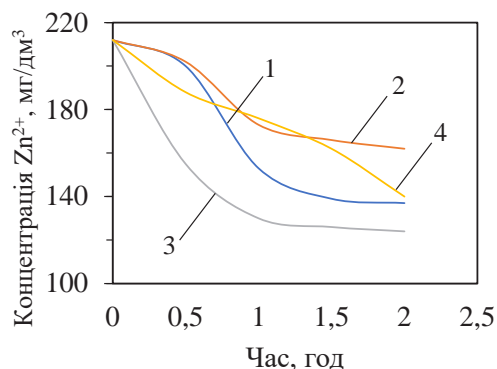


Рис. 2. Залежність концентрації цинку від тривалості контактування сорбентів із водними середовищами
1 – цеоліт; 2 – бентоніт; 3 – глауконіт; 4 – СЛЦ

Установлено, що під час використання цеоліту вміст цинку через 2 години контактування знижується до 137 мг/дм^3 , бентоніту – 124 мг/дм^3 ,

глауконіту – 162 мг/дм^3 , СЛЦ – 140 мг/дм^3 . Таким чином, бентоніт виявив найвищу ефективність для вилучення цинку. Цей сорбент має високий вміст монтморилоніту, хімічно-кристалічну будову, яка зумовлюється наявністю на поверхні іонообмінних катіонів, що визначає його фізичні та хімічні властивості. Висока сорбційна ємність бентоніту визначається здебільшого його здатністю до швидкого катіонного обміну.

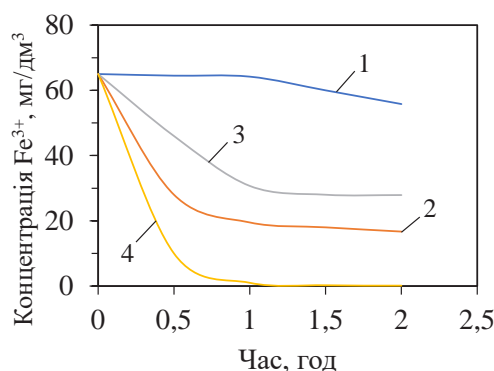


Рис. 3. Залежність концентрації феруму від тривалості контактування сорбентів із водними середовищами
1 – цеоліт; 2 – бентоніт; 3 – глауконіт; 4 – сорбент лігноцелюлозний (СЛЦ)

Із рис. 3 випливає, що під час використання цеоліту, вміст феруму через 2 години контактування знижується до $55,8 \text{ мг/дм}^3$, бентоніту – $27,9 \text{ мг/дм}^3$, глауконіту – $16,7 \text{ мг/дм}^3$, СЛЦ – $0,13 \text{ мг/дм}^3$. Таким чином, ефективність очищення від феруму(III) під час використання СЛЦ становить $99,79\%$, що є ефективним показником. Вірогідно, поглинання целюлозними матеріалами іонів феруму є наслідком двох процесів, які відбуваються паралельно: коагуляції позитивно заряджених міцел сполук феруму(III) на поверхні волокон целюлози та іонообмінної сорбції. Целюлоза міцно утримує ферум(III) у формі гідроксиду, що сорбується із солей, які піддаються гідролізу. Кількість поглиненого феруму пропорційна до ступеня гідролізу його солей у розчині. Фіксація феруму відбувається з утворенням водневих зв'язків між целюлозою та гідроксидом металу. Можлива також взаємодія позитивно заряджених частинок оксиду феруму з негативно зарядженою целюлозою та без участі карбоксильних груп полімеру. Досить високо виявив себе щодо феруму і глауконіт, ефективність очищення складала $73,9\%$. Глауконіт належить до шаруватих силікатів із жорстким структурним осередком. У його складі сітка октаєдрів укладена між двома сітками тетраєдрів. Цей мінерал характеризується суттєвими відмінностями у

кількісному співвідношенні октаєдрів, що утворюють його структуру і тому різною сорбційною здатністю та ємністю залежно від того чи іншого родовища. У цьому разі показано, що глауконіт Адамівського родовища виявляє більшу ефективність щодо вилучення іонів феруму, ніж до цинку. У майбутньому заплановано дослідження впливу дози адсорбентів на процес вилучення важких металів із водних середовищ.

Висновки. Для вилучення фонів феруму та цинку з водних середовищ використано адсорбенти з природної сировини: цеоліт, глауконіт, бентоніт на СЛЦ, охарактеризовано їх хімічний

склад. Досліджено процес вилучення Zn і Fe під час застосування природних сорбентів витратою 4 г/дм³ та тривалістю обробки водних середовищ 10–120 хв. Установлено, що ефективність вилучення цинку протягом 120 хв складає: під час використання цеоліту – 35,37%, глауконіту – 41,5%, бентоніту – 23,58 %, СЛЦ – 33,96%. Виявлено, що ефективність видалення іонів феруму(III) під час застосування цеоліту через 2 години контактування становить 12,8%, бентоніту – 56,4%, глауконіту – 73,9%, СЛЦ – 99,79%. Досягнуто майже повне вилучення йонів феруму(II) при обробці СЛЦ у кількості 4 г/дм³.

Список літератури:

1. Безцінний О.О. Відтворення відпрацьованих стічних вод, забруднених іонами важких металів. *Комунальне господарство міст*. 2018. № 142. С. 45–48.
2. Волошин М.Д., Щербак О.Л., Черненко Я.М., Корнієнко І.М. Удосконалення технології біологічної очистки стічних вод. Дніпродзержинськ : Дніпродзержинський державний технічний університет. 2009. 231 с.
3. Трус І.М., Гомеля М.Д., Мельниченко Є.В., Мігранова В.О. Очищення води від іонів важких металів відстоюванням, нанофільтруванням та флотацією. *Технічні науки та технології*. 2019. № 1 (15). С. 204–213.
4. Khazaei I., Aliabad M., Mosavian H.T.H. Use of agricultural waste for removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Iranian Journal of Chemical Engineering*. 2011. Vol. 8. Pp. 11–23.
5. Kalipci E., Namal O.O. Removal of Cr(VI) using a novel adsorbent modification. Ultrasonic method with apricot kernel shells. *Environment Protection Engineering*. 2018. Vol. 44. Pp. 79–93.
6. Šoštarić T., Petrović M., Milojković J., Lacičević S., Cosović A., Stanojević M., Stojanović M. Application of apricot stone waste from fruit processing industry in environmental cleanup: copper biosorption study. *Fruits*. 2015. Vol. 70. Pp. 271–280.
7. Lu. X., Rao T., Zhong L. Static absorption of Fe in simulated micro-polluted water by waste walnut shell powder. *Environmental Pollution & Control (China)*. 2011. Vol. 1. Pp. 66–69.
8. Іванченко А.В. Науково-технологічні засади переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів і одержання біомінеральних добрив : дис. ... докт. техн. наук. Дніпро : ДВНЗ «УДХТУ». 374 с.
9. Єлагонцев Д.О., Мухачев А.П., Супрунчук В.І. Сорбент лігноцелюлозний зі шкаралупи волоського горіха. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2019. № 29. № 1. С. 110–115.

Ivanchenko A.V., Soroka O.V., Yelatontsev D.O., Tkachenko E.E., Chuprinov E.V., Yatsen T.G., Revak O.A. RESEARCH INTO TECHNOLOGY OF ZINC AND FERUM EXTRACTION FROM AQUATIC ENVIRONMENTS BY SORBENTS BASED ON NATURAL RAW MATERIALS

The ecological consequences of the discharge of untreated industrial wastewater contaminated with heavy metal ions are indicated. The analysis of modern technologies of extraction of heavy metals from water heterogeneous systems is made. The chemical composition of zeolite of the Sokernyanskoye deposit, glauconite of the Adamivskoye deposit, bentonite of the Cherkasy deposit, and physicochemical characteristics of the lignocellulose sorbent (SLC) are characterized. To obtain SLC from walnut shells and apricot kernels, treatment with 20% NH₄OH was applied for 4 h, followed by treatment with acid-salt working 20% H₃PO₄, 40% CO(NH₂)₂, and 40% H₂O, with constant stirring for 4 hours. A titrimetric complexometric method based on the formation of colored metal complexes with EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) in the presence of indicators of xylenol orange (for Zn²⁺ ions) and sulfosalicylic acid (for Fe³⁺ ions) at pH 5–6 and pH 2.5, respectively.

The process of Zn and Fe ions extraction using natural sorbents with a consumption of 4 g/dm³ and the duration of treatment of aqueous media of 60–120 min has been studied. It was found that the efficiency of extraction of zinc ions for 120 min is when using zeolite – 35.37%, glauconite – 41.5%, bentonite – 23.58%, SLC – 33.96%. It was found that the efficiency of extraction of iron (III) during treatment with zeolite after 2 hours of contact is 12.8%, bentonite – 56.4%, glauconite – 73.9%, SLC – 99.79%. Almost complete extraction of iron (III) ions was achieved with the use of SLC in the amount of 4 g/dm³. In the future, it is planned to study the effect of the dose of adsorbents on the process of extraction of heavy metals from aqueous media.

Key words: zeolite, bentonite, glauconite, lignocellulose sorbent, adsorption, iron (III), zinc, heavy metals.