УДК 504.5:628.33

Гомеля М.Д.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Трус І.М.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Глушко О.В.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ОЧИСТКА ВОДИ ВІД ІОНІВ МІДІ ПІД ЧАС ВИКОРИСТАННЯ МАГНЕТИТУ

У роботі представлено результати дослідження процесів сорбційного очищення води від іонів міді під час використання синтезованого магнетиту із солей заліза (II) та заліза (III). У процесі синтезу магнетиту співвідношення іонів заліза (II) до заліза (III) були 1:2; 1:1 та 2:1. Окрім того, у процесі синтезу до реакційної суміші додавали модифікуючі добавки: сульфід натрію, гуанідін, тіосемікарбазид та тіокарбамід. Показано, що сорбційна ємність магнетиту по іонах міді зростає з підвищенням умісту в магнетиті іонів заліза (II). При цьому модифікуючі добавки забезпечують підвищення сорбційної ємності магнетиту по іонах міді. Найкращі результати отримано під час використання сульфіду натрію.

Ключові слова: *важкі метали, магнетит, сорбція, сорбційна ємність, модифікування.*

Постановка проблеми. Вилучення іонів міді з води з високим ступенем очищення, як і проблема очищення води від інших важких металів, є досить складним. Відомі методи очищення води від іонів важких металів супроводжуються утворенням токсичних шламів, які складно утилізувати, або рідких відходів, переробка яких вимагає значних затрат. Окрім того, більшість відомих методів очищення води від іонів важких металів не забезпечує необхідної ефективності їх вилучення з води. Так, у водоймах рибогосподарського призначення гранично допустима концентрація (ГДК) по іонах міді сягає 1 мкг/дм^3. Тому навіть у разі скиду відносно чистих стічних вод від електростанцій, де вміст іонів міді сягає ~ 50 мкг/дм^3, виникає загроза перевищення рівня ГДК у таких водоймах. Разом із тим більшість із відомих методів очищення води від іонів міді не забезпечує необхідної ефективності очищення води. Проблема ускладнюється великими об'ємами стічних вод, що містять іони міді. Витрата води на скид в атомних електростанціях сягає 300000–800000 м^3/добу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. До сучасних методів очищення води від іонів важких металів, включаючи й іони міді, можна віднести реагентні, електрохімічні, сорбційні, іонообмінні, біологічні методи та ін. [1, с. 750; 2, с.106]. Як правило, реагентні методи [3, с.140; 4, с. 482] характеризуються невисокою ефективністю і супроводжуються утворенням токсичних гідрофільних осадів, витратою цінних компонентів [5, с. 58]. Досить ефективними є іонообмінні методи вилучення важких металів із води [6, с. 1525; 7, с. 461]. Проте цей метод ефективний під час вилучення іонів важких металів із промислових стічних вод, в яких відсутні іони жорсткості [8, с. 99]. В іншому разі іони жорсткості створюють серйозну конкуренцію іонам важких металів під час їх сорбції на іоніті. Досить складною є проблема використання мембранних методів для вилучення важких металів із води [8, с. 102], оскільки даний метод передбачає досить глибоке попереднє очищення води перед подачею її на мембрану і не завжди забезпечує достатню ефективність очищення води. Біологічні методи є досить складними для реалізації, крім того, виникає проблема утилізації осадів, забруднених важкими металами [6, с. 1528; 10, с.95]. Сорбційні методи [11, с. 127] здебільшого є низькоефективними, а органічні сорбенти характеризуються низькою сорбційною ємністю.

Постановка завдання. Метою роботи є дослідження процесів вилучення іонів міді з води під час використання сорбентів на основі магнетиту, визначення умов модифікування сорбентів для досягнення ефективного очищення води від іонів міді в присутності іонів жорсткості.

Виклад основного матеріалу дослідження. Відомо, що сорбенти на основі магнетиту забезпечують ефективне вилучення іонів важких металів із води [12, с. 96, 103]. Вони є достатньо ефективними в процесі вилучення іонів важких металів із води в присутності іонів жорсткості [13, с. 150]. Як правило, використовують магнетит, отриманий за співвідношення іонів заліза (II) та заліза (III) у реакційній суміші 1:2. Хоча відомо, що за збільшення вмісту заліза (II) магнетит має більш аморфну структуру, що повинно впливати на його сорбційну здатність. Тому в даній роботі використовували магнетит, сорбований за методикою [13, с. 151], за співвідношення Fe (II)/Fe (III) як 1:2; 1:1 та 2:1.

Для підвищення сорбційної ємності отриманих сорбентів під час синтезу магнетиту в розчині лугу, яким обробляли суміш солей заліза (II) та заліза (III), додавали тіокарбамід, гуанідін, тісемікарбазид у концентрації 1% та сульфід натрію в концентрації 1% та 2%.

Для побудови ізотерми сорбції міді використовували розчини сульфату міді концентрацією 2–1000 мг/дм^3 за дози магнетиту 1 300 мг/дм^3. В окремих дослідах до заданої дози магнетиту додавали різні об'єми розчину сульфату міді з концентрацією міді 10 мг/дм^3, визначаючи величину сорбції за різних доз сорбенту. Концентрацію міді визначали методом спектрофотометрії [14, с. 350] та методом хронопотенціометрії [7, с. 345].

Результати щодо використання магнетиту для вилучення іонів міді з води приведено на рис. 1. Як видно з ізотерм, приведених на рис. 1, сорбційна здатність магнетиту зростає як із підвищенням концентрації міді в розчині, так і з співвідношенням К=[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] в ряду 1:2; 1:1 та 2:1. Так, за К=1:2 сорбційна ємність магнетиту не перевищувала 100 мг/г у всьому діапазоні вибраних концентрацій. За К = 1:1 сорбційна ємність магнетиту сягала 108 мг/г за сорбції з дистильованої води та 134 мг/г за сорбції із водопровідної води.

За К=2 сорбційна ємність магнетиту як у дистильованій, так і водопровідній воді перевищувала 200 мг/г. Це говорить про те, що зі збільшенням співвідношення К магнетит має більш аморфну структуру, що зумовлює підвищення його сорбційної ємності. Крім того, із приведених даних видно, що іони кальцію та магнію практично не сорбуються на магнетиті (це відповідає даним [12, с. 41, 103]), тому ніяк не впливають на сорбцію іонів міді. Це дуже важливо, тому що за таких властивостей сорбенту його можна використовувати для вилучення іонів важких металів як із природних, так і стічних вод, що містять іони жорсткості. Під час використання магнетиту сорбуються лише іони важких металів без вилучення іонів жорсткості. Під час застосування катіонітів іони жорсткості та іони важких металів сорбуються разом, при цьому відношення ємності катіоніту по іонах жорсткості та по іонах важких металів близьке до співвідношення концентрацій даних катіонів у розчині [15, с. 374]. А якщо врахувати, що концентрації іонів жорсткості у воді часто в десятки разів вищі за концентрації іонів важких металів, то стає зрозумілим, що застосування іонного обміну доцільне лише за глибокого пом'якшення

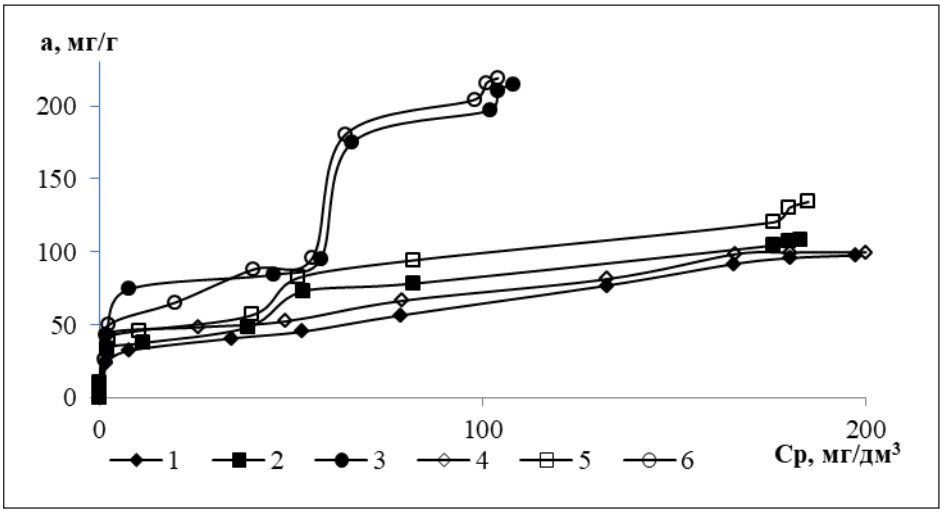

Рис. 1. Ізотерми адсорбції іонів міді на магнетиті (1; 2; 3; 4; 5; 6) з дистильованої (1; 2; 3) та водопровідної (4; 5; 6) води під час використання як сорбенту магнетиту, отриманого за співвідношення Fe^{2+}/Fe^{3+} (К): 1:2 (1; 4); 1:1 (2; 5) та 2:1 (3; 6) (доза магнетиту – 1 300 мг/дм^3)

води. Такий підхід недоречний, якщо йдеться про очищення стічних вод.

Якщо подивитися на ізотерми, приведені на рис. 1, то можна сказати, що в даному разі реалізується механізм активованої адсорбції. Тобто іони міді включаються в кристалічну решітку магнетиту. При цьому за невисоких концентрацій міді за К= 1:1 та 2:1 спостерігається практично повне вилучення міді, що можна пояснити згаданим механізмом сорбції. При цьому, як описано в роботі [12, с. 103–106], іони важких металів практично не десорбуються з магнетиту без кислотної обробки та руйнування структури сорбенту.

Підвищення сорбційної ємності магнетиту по міді за збільшення співвідношення К від 1:2 до 2:1, крім позитивного значення, має й суттєві недоліки. Насамперед магнетит, отриманий за К = 1:2, має найвищі магнітні характеристики, що спрощує його відділення з води, має найвищу щільність осаду та найвищу хімічну стійкість, тому що має кристалічну структуру. За зростання значення К внесок аморфних елементів у магнетиті зростає, що погіршує його магнітні властивості, знижує хімічну стійкість та призводить до зростання об'єму осаду через зниження його щільності [12, с. 92, 94]. Тому для підвищення сорбційної ємності магнетиту, отриманого за співвідношення К = ½, у процесі його синтезу модифікували гуанідіном, тіокарбамідом, тіосемікарбазидом та сульфідом натрію. Дані речовини, які частково включаються в структуру магнетиту, містять функціональні групи >C=S, >C=N–H, Me=S, які здатні утворювати комплексні зв'язки з іонами важких металів (із d-металами), не взаємодіють з іонами жорсткості й здатні підвищувати сорбційну здатність магнетиту. Підтвердженням даного припущення є результати, приведені на рис. 2 та рис. 3. Як видно із цих рисунків, модифіковані форми магнетиту переважають немодифікований магнетит як за сорбції з дистильованої, так і водопровідної води. Гранична адсорбція зростає під час переходу від немодифікованого магнетиту до магнетиту, модифікованого гуанідіном або тіокарбамідом, далі – до магнетиту, модифікованого тіосемікарбазидом, і далі – до модифікованого сульфідом натрію. Останній, окрім того, що він забезпечує найвищі значення граничної адсорбції (на рівні 332–388 мг/г), також є найбільш доступним і дешевим реагентом. Більше того, він досить стійкий до гідролізу в розчинах лугу.

Виходячи з отриманих результатів, можна сказати, що під час використання магнетиту, модифікованого сульфідом натрію, іони міді можна вилучати з розчинів, що містять іони жорсткості.

Крім того, у роботі було проведено дослідження щодо визначення ефективності розроблених сорбентів залежно від співвідношення кількості сорбенту й об'єму розчину. При цьому враховано, що головною є проблема вилучення іонів міді з розведених розчинів. Тому сорбцію було проведено за доз магнетиту 500–10000 мг/дм^3. Як видно з рис. 4, 5, за сорбції міді з розчинів із концентрацією міді 10 та 50 мг/дм^3 сорбційна ємність сорбенту знижується зі збільшенням дози адсорбенту. Вищі значення адсорбції відзначено для магнетиту за (К = 2). Сорбція зростає під час переходу від немоди-

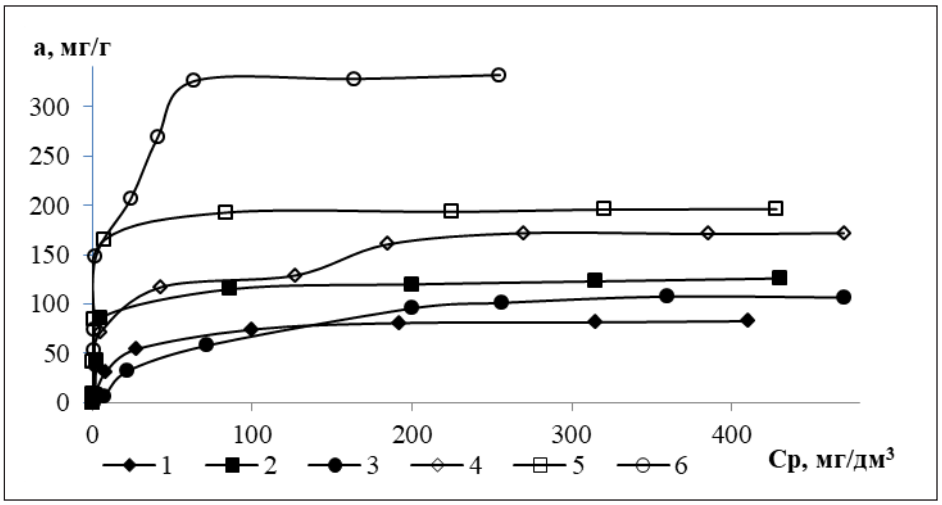

Рис. 2. Ізотерми адсорбції іонів міді з дистильованої води (1; 2; 3; 4; 5; 6) на магнетиті (К= [Fe^{2+}/Fe^{3+}] = 1/2) немодифікованому (1), модифікованому 1%-ними розчинами тіокарбаміду (2), гуанідіну (3), тіосемікарбазиду (4), сульфіду натрію (5) та 2%-ним розчином Na_2S (6)

фікованого магнетиту до магнетиту, модифікованого тіосемікарбазидом та сульфідом натрію. При цьому в разі використання магнетиту, модифікованого сульфідом натрію, сорбційна ємність мало залежить від співвідношення К.

Модифікування магнетиту сульфідом натрію суттєво впливає на рівноважні концентрації міді в очищеній воді (рис. 6). Як видно з рис. 6, під час використання немодифікованого магнетиту за К = 1/2 рівноважні концентрації міді досить значні (2,0–6,7 мг/дм^3), і лише за дози магнетиту 10 г/дм^3 рівноважна концентрація знизилася до 0,55 мг/дм^3. За співвідношення К = 2 за доз магнетиту 2,5–10,0 г/дм^3 за вихідної концентрації міді 10 мг/дм^3 рівноважні концентрації були в межах 0,00–0,75 мг/дм^3. Але за менших доз магнетиту вони все одно зростали до 2–5 мг/дм^3. Під час використання магнетиту, модифікованого Na_2S за К = ½, рівноважні концентрації міді за вихідної концентрації 10 мг/дм^3 знижувалися до 0,08–0,28 мг/дм^3 за всіх використаних доз магнетиту, а за К = 2 вони взагалі були на рівні 0,0–0,1 мг/дм^3. Навіть за вихідної концентрації міді 50 мг/дм^3 під час використання модифікованого магнетиту (К = 2) за доз від 1,25 до 10 мг/дм^3 рівноважні концентрації були на рівні 0,00–0,12 мг/дм^3.

У цьому разі можна сказати, що модифікований сульфідом натрію магнетит є досить доступ-

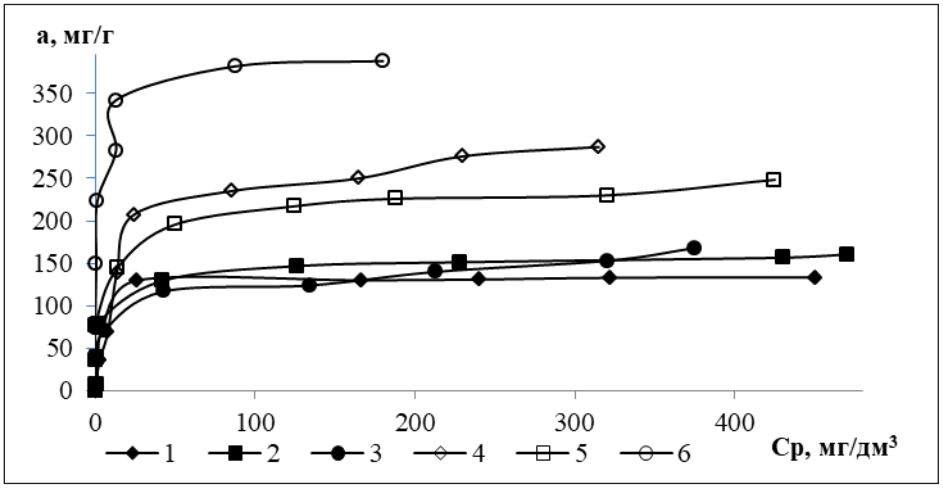

Рис. 3. Ізотерми адсорбції іонів міді з водопровідної води (1; 2; 3; 4; 5; 6) на магнетиті (К= 1/2) немодифікованому (1), модифікованому 1%-ними розчинами тіокарбаміду (2), гуанідіну (3), тіосемікарбазиду (4), сульфіду натрію (5) та 2%-ним розчином Na_2S (6) (доза магнетиту – 1 300 мг/дм^3)

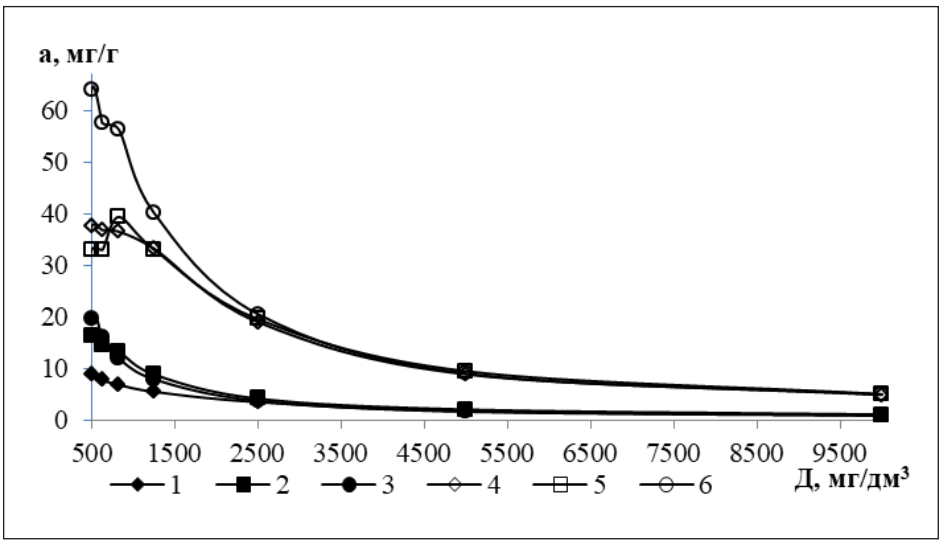

Рис. 4. Залежність сорбційної ємності магнетиту (К= 2) (1; 2; 3; 4; 5; 6) від дози за концентрації іонів міді 10 мг/дм^3 (1; 2; 3) та 50 мг/дм^3 (4; 5; 6) під час використання магнетиту немодифікованого (1; 4), модифікованого тіосемікарбазидом (2; 5) та сульфідом натрію (3; 6)

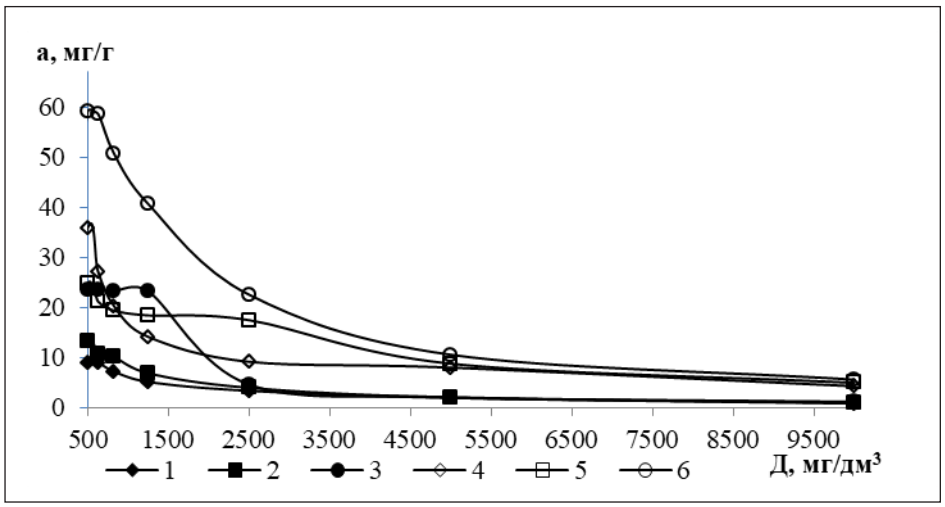

Рис. 5. Залежність сорбційної ємності магнетиту (К= 1/2) (1; 2; 3; 4; 5; 6) від його дози за концентрації іонів міді 10 мг/дм^3 (1; 2; 3) та 50 мг/дм^3 (4; 5; 6) під час використання магнетиту немодифікованого (1; 4), модифікованого тіосемікарбазидом (2; 5) та сульфідом натрію (3; 6)

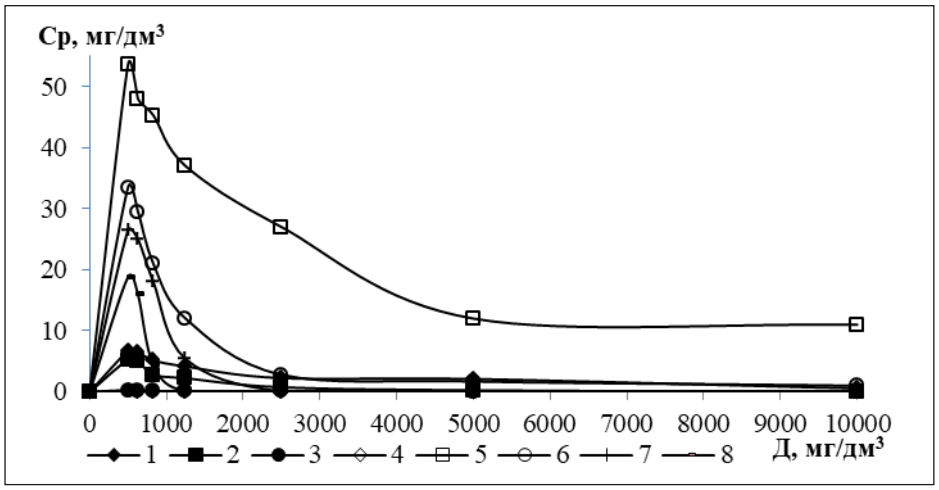

Рис. 6. Залежність рівноважної концентрації іонів міді (1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8) від дози магнетиту за концентрації міді 10 мг/дм^3 (1; 2; 3; 4) та 50 мг/дм^3 (1; 6; 7; 8) під час використання магнетиту (К = 1/2) (1; 3; 5; 7) та (К = 2) (2; 4; 6; 8) немодифікованого (1; 2; 5; 6) та модифікованого 2%-ним розчином Na_2S (3; 4; 7; 8)

ним синтетичним неорганічним сорбентом з високою селективністю по іонах міді, який доцільно використовувати для доочищення води від іонів важких металів.

Висновки. На прикладі вилучення іонів міді з водних розчинів показано, що ефективність сорбентів на основі магнетиту зростає за збільшення відношення концентрацій іонів заліза (II) до заліза (III), за синтезу магнетиту від 1:2 до 1:1 та 2:1 сорбційна здатність магнетиту зростає.

Встановлено, що застосування азото- та сірковмісних сполук для модифікування магнетиту забезпечує підвищення його ємності по іонах міді. Сорбційна ємність зростає під час переходу за модифікації магнетиту від гуанідіну до тіокарбаміду, тіосемікарбазиду та сульфіду натрію. Найкращим реагентом для модифікування магнетиту є сульфід натрію, який доцільно додавати в кількості 2% у лужному розчині, що використовується для гідролізу заліза в процесі синтезу магнетиту.

Показано, що сорбенти на основі магнетиту забезпечують високу ефективність вилучення іонів міді як із дистильованої, так і водопровідної води, що зумовлено низькою селективністю сорбенту по іонах жорсткості та високою селективності по іонах міді.

Список літератури:

1. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance / M. Al-Shannag et al. *Chemical Engineering Journal*. 2015. № 260. P. 749–756. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.035.
2. Arbabi M., Hemati S., Amir M. Removal of lead ions from industrial wastewater: A review of removal methods. *International Journal of Epidemiologic Research.* 2015. № 2(2). P. 105–109.
3. Экология очистки сточных вод физико-химическими методами / Н.С. Серпокрылов. Москва : Ассоциация строительных вузов, 2009. 261 с.
4. Paulino A.T. Novelad sorbent based on silk worm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters. *J ColloidInterfSci*. 2006. V. 301. P. 479–487.
5. Electroextraction of heavy metals from wasterwater for the protection of natural waterbodies from pollution / N. Gomelia et al. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. № 1(10). P. 55–61
6. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution susing the natural clinoptilolite and preparation of nano-NiO on theexhausted clinoptilolite / R. Nevenka et al. *Applied Surface Science*. 2010. V. 257. I. 5. P. 1524–1532.
7. Strategies based on silica monoliths for removing pollutants from wastewater effluents / Rodrigues D. et al. *A review. Science of The Total Environment*. 2013. P. 461–462, 126–138. DOI: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.091.
8. Филатова Е.Г. Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2015. №. 2(13). С. 97–109.
9. Эффективность использования баромембранных методов в процессах глубокой очистки воды от ионов тяжелых металлов / Н.Д. Гомеля и др. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія «Технічні науки»*. 2018. Т. 29 (68). Ч. 2. № 4. С. 94–98.
10. Терещенко О.М., Мельниченко Є.В., Макаренко І.М. Очистка стічних вод від іонів міді методом комплексоутворення та ультрафільтрації. *Збірник наукових праць НУК*. 2017. № 2. С. 93–97.
11. Strategies based on silicamonoliths for removing pollutants from waste watere ffluents: A review / D. Rodrigues et al. *Science of The Total Environment*. 2013. V. 461–462. № 9. P. 126–138.
12. Гончарук В.В., Радовенчик В.М., Гомеля М.Д. Отримання та використання високодисперсних сорбентів з магнітними властивостями. Київ : Графіка, 2003. 264 с.
13. Боженко О.М., Омельчук Ю.А., Гомеля М.Д. Отримання високоселективних сорбентів для вилучення міді із вод систем охолодження АЕС. *Збірник наукових праць СНУЯЕтаП.* 2009. Вип. 4(32). С. 148–154.
14. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. Москва : Химия, 1984. 448 с.
15. Trokhymenko G., Gomelya M. Development of low waste technology of water purification from copperions. *Chemistry and Chemical Technology*. 2017. V.11. № 3. P. 372–377.

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ИОНОВ МЕДИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАГНЕТИТА

В работе представлены результаты исследования процессов сорбционной очистки воды от ионов меди при использовании синтезированного магнетита из солей железа (II) и железа (III). В процессе синтеза магнетита соотношения ионов железа (II) к железу (III) были 1:2; 1:1 и 2:1. Кроме того, в процессе синтеза в реакционную смесь добавляли модифицирующие добавки: сульфид натрия, гуанидин, тиосемикарбазид и тиокарбамид. Показано, что сорбционная емкость магнетита по ионам меди растет с повышением содержания ионов железа (II) в магнетите. При этом модифицирующие добавки обеспечивают повышения сорбционной емкости магнетита по ионам меди. Лучшие результаты получены при использовании сульфида натрия.

Ключевые слова: *тяжелые металлы, магнетит, сорбция, сорбционная емкость, модифицирование.*

WATER PURIFICATION FROM COPPER IONS USING MAGNETITE

The paper presents the results of a study of the sorption processes of water purification from copper ions using synthesized magnetite from iron (II) and iron (III) salts. In the process of magnetite synthesis, the ratio of iron (II) ions to iron (III) ions was 1: 2; 1: 1 and 2: 1. In addition, in the course of the synthesis, modifying additives — sodium sulfide, guanidine, thiosemicarbazide, and thiocarbamide — were added to the reaction mixture. It was shown that the sorption capacity of magnetite for copper ions increases with an increase in the content of iron (II) ions in magnetite. In this case, modifying additives provide an increase in the sorption capacity of magnetite for copper ions. Best results are obtained using sodium sulfide.

Key words: *heavy metals, magnetite, sorption, sorption capacity, modification.*