

МИКРОСТРУКТУРА и сорбционные СВОЙСТВА МЫШЬЯКСЕЛЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Исследованы микроструктура и сорбционные свойства ряда сорбентов для селективного удаления мышьяка (V) из питьевой воды. Установлена взаимосвязь между эффективностью удаления арсенат-ионов и микроструктурой сорбента. Показано, что наибольшей эффективностью извлечения мышьяка (V) обладает гибридный мышьякselectивный сорбент (ГМС) на основе макропористой полимерной матрицы и смеси метагидроксид железа (III) и двойного оксида железа (II, III). Установлено, что ГМС на основе гелевой полимерной матрицы, допированной частицами двойного оксида железа (II, III), обладает наибольшей сорбционной емкостью и обеспечивает стабильное извлечение арсенат-ионов из водных растворов при их исходной концентрации 0,3 мг/л на протяжении всего исследованного ресурса.

Введение

Мышьяк является одним из наиболее опасных химических экотоксикантов. В природе соединения мышьяка встречаются в минералах, горных породах и почве. Вследствие высокой растворимости некоторых его соединений они легко вымываются из почвы и уносятся грунтовыми водами, попадая как в источники водозабора, так и в системы централизованного и нецентрализованного водоснабжения. Антропогенным источником загрязнения поверхностных и грунтовых вод мышьяком являются некоторые гербициды и пестициды, используемые в сельском хозяйстве. Высокие концентрации мышьяка также наблюдаются в сточных водах предприятий цветной металлургии и производства химических веществ особой чистоты. Влияние соединений мышьяка на организм человека зависит от количества и продолжительности его потребления. Хроническая

И.О. Мельников,
кандидат химических наук, заведующий сектором прикладной экологии воды, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

интоксикация мышьяком сопровождается характерными кожными заболеваниями, например, меланомой, кератозом и гиперкератозом, а также онкологическими заболеваниями. В настоящее время в мире более 200 миллионов человек ежедневно употребляют воду, содержащую мышьяк в концентрациях, значительно превышающих нормативы, установленные Всемирной организацией здравоохранения [1].

В воде соединения мышьяка содержатся, как правило, в неорганической форме в виде солей As(V) и As(III) – арсенатов и арсенидов, однако возможно присутствие и органических форм, таких как метиларсоновая и диметиларсоновая кислоты [2].

Используемые сегодня традиционные методы водоподготовки не обеспечивают эффективного удаления соединений мышьяка из питьевой воды, а их модификация требует значительных инвестиций. Для удаления мышьяка в процессе промышленной водоподготовки применяются мембранные технологии (микро-, нано-, ультрафильтрация и обратный осмос) [3], коагуляция (флокуляция) [4], адсорбционные методы [5-7] и ионный обмен [3, 8]. Однако использование данных методов также не всегда позволяет добиться высокой эффективности и селективности удаления мышьяка. Учитывая нарастающую актуальность данной проблемы, одним из наиболее перспективных направлений является разработка малогабаритных водоочистных устройств для селективного удаления мышьяка из питьевой воды непосредственно перед ее употреблением.

* Адрес для корреспонденции: igoromelnikov@gmail.com

В настоящее время в мировой практике водоподготовки все большее применение находят гибридные сорбционные материалы для селективного извлечения различных загрязнителей из питьевой воды. Гибридные мышьякселективные сорбенты (ГМС) представляют собой слабо- или сильноосновные аниониты, содержащие в своем составе микрочастицы оксидов и гидроксидов железа [9, 10], и эффективно сочетают в себе свойства ионообменных смол и неорганических сорбентов. Изучение структуры и свойств гибридных адсорбентов является важной задачей как с точки зрения определения оптимальных условий протекания сорбционного процесса, так и режимов максимально эффективного функционирования водоочистных устройств на их основе.

Материалы и методы исследования

Исследованные в работе ГМС (типы 1-4) и гранулированный мышьякселективный неорганический сорбент (ГМНС) (тип 5) представляют собой лабораторные образцы, а также коммерчески доступные материалы, допущенные для контакта с питьевой водой.

Структуру материалов и фазовый состав металлосодержащих частиц, входящих в структуру сорбентов, устанавливали с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Исследования проводили на трансмиссионном электронном микроскопе LEO 912 AB Omega фирмы «Carl Zeiss» при ускоряющем напряжении 100 кВ и длине дифракционной камеры 290 мм. Образцы 1-5 типов подвергали предварительному измельчению в чашечном истирателе с последующим диспергированием в растворе изопропанола на ультразвуковой бане.

Р.Е. Подобедов,
кандидат химических наук, научный сотрудник, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Н.В. Зайцева,
кандидат технических наук, научный сотрудник, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

С.А. Родионова,
аспирант, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Исследование сорбционных свойств материала проводили в динамических условиях испытаний. Сорбционный материал $V = 6,0 \pm 0,2 \text{ см}^3$ помещали в стеклянную колонку объемом 100 см^3 с внутренним диаметром 15 мм, оснащенную полимерным фильтром в нижней части, предотвращающим вымывание сорбента из колонки, и краном для регулирования расхода модельного раствора. Стеклянную колонку соединяли с напорной емкостью объемом 25 дм^3 , снабженную нижним тубусом и краном.

Модельные растворы As(V) с концентрациями согласно [11, 12] готовили с использованием воды, предварительно очищенной методом обратного осмоса, путем последовательного разбавления стандартного раствора Na_3AsO_4 с $C(\text{As(V)}) = 1000 \text{ мг/л}$. Расход модельного раствора составлял 500 о.с./ч. Суммарный объем модельного раствора, прошедшего через слой сорбента, составлял 10000 о.с. для эксперимента с $C(\text{As(V)}) = 0,1 \text{ мг/л}$ и 13350 о.с. для эксперимента с $C(\text{As(V)}) = 0,3 \text{ мг/л}$.

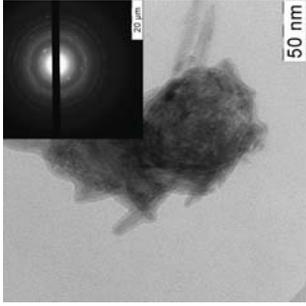
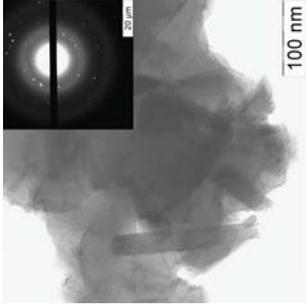
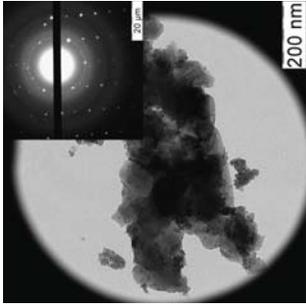
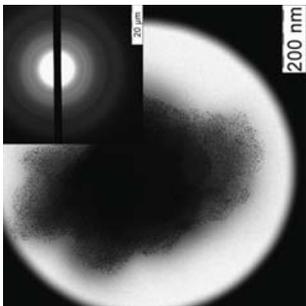
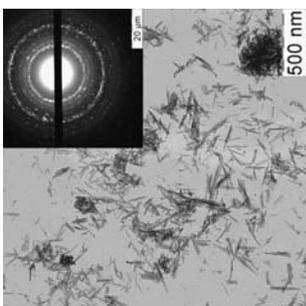
В сутки через слой сорбента пропускали 3300 о.с. модельного раствора. Отбор проб фильтрата осуществляли на 167 о.с. и затем через каждые 1670 о.с. Анализ проб фильтрата на содержание As(V) проводили согласно ПНД Ф 14.1:2:4.140-98 на атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst800 фирмы «PerkinElmer» с использованием электротермической атомизации пробы.

Результаты и их обсуждение

Функциональные характеристики изученных сорбентов представлены в табл. 1. Полимерная матрица ГМС представляет собой сополимер стирола с дивинилбензолом для образцов 1, 2 и 4 или сополимер стирола с акрилонитрилом для



Структура и функциональные свойства мышьяк-селективных сорбционных материалов

Параметр	Тип 1 (ГМС)	Тип 2 (ГМС)	Тип 3 (ГМС)	Тип 4 (ГМС)	Тип 5 (ГМС)
Свойства полимерной матрицы					
Полимерная основа матрицы	сополимер стирола и дивинилбензола	сополимер стирола и дивинилбензола	сополимер дивинилбензола и акрилнитрила	сополимер стирола и дивинилбензола	Отсутствует
Тип матрицы	макропористая	макропористая	макропористая	гелевая	Отсутствует
Кислотные свойства	сильноосновный анионит	слабоосновный анионит	сильноосновный анионит	сильноосновный анионит	Отсутствует
Функциональная группа*	$\begin{array}{c} \text{OH}^* \\ \\ \text{R}-\text{N}^+-\text{R} \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{N}^+-\text{R} \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{N}^+-\text{R} \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	Отсутствует
Свойства неорганического компонента					
Состав неорганического компонента	Fe_2O_3	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeO}(\text{OH})$	Fe_3O_4	Fe_3O_4	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeO}(\text{OH})$
Размер частиц, нм	10-100	10-200	2-7 20-180	2-10	10-180
Микрофотографии и микроэлектронная дифракция					

* - заключение о структуре функциональных групп сделано на основе данных ИК-спектроскопии и данных, опубликованных в открытых источниках.

Таблица 2

Фазовый состав железосодержащих частиц образца 1

D, см	d _{расч.} , Å	Fe ₂ O ₃	
		d _{табл.} , Å	nkl
7	3,7013	3,6800	012
9,6	2,6989	2,6900	104
10,3	2,5155	2,5100	110
11,8	2,1957	2,2000	113
15,3	1,6934	1,6900	116
17,4	1,4890	1,4900	214

образца 3. В случае образцов 1-3 полимерная матрица имеет макропористую структуру, в то время как структура матрицы в 4 образце гелевая. Свойства полимерной матрицы ГМС 1-4 варьируются от слабо- до сильноосновных и определяются структурой аминогрупп, расположенных на поверхности полимера. Образец V представляет собой ГМНС и не содержит полимерной матрицы. Для определения фазового и гранулометрического состава металлосодержащих частиц, входящих в состав ГМС и ГМНС, использовали метод ПЭМ. Анализ картин микроэлектронной дифракции с образцов сорбента позволил установить, что металлосодержащие частицы представляют собой оксиды и/или гидроксиды железа (табл. 1). В табл. 2 представлены результаты расшифровки дифракционной картины для образца 1 – расчет межплоскостных расстояний в кристаллической решетке железосодержащей добавки и сравнение полученных результатов с базой данных для рентгенофазового анализа. Аналогичный подход применялся для образцов 2-5.

Согласно данным ПЭМ в состав железосодержащих частиц в образцах 1-5 входят Fe₂O₃, Fe₃O₄ и FeO(OH), а их размер варьируется в различных интервалах. В образце 1 частицы Fe₂O₃ имеют форму пластинок и распределены в инертной матрице. Их размеры находятся в интервале 10-100 нм. Частицы двойного оксида и метагидроксида железа, входящие в состав образца II, также имеют форму пластинок, однако их размер находится в более широком интервале – 10-200 нм. Похожая картина наблюдается и в случае ГМНС (образец 5), размер частиц двойного оксида и метагидроксида железа в котором лежит в интервале 10-180 нм. В свою очередь, в образце 3 наряду с крупными (20-180 нм) частицами Fe₃O₄ присутствуют более мелкие (2-7 нм) частицы Fe₃O₄, что приводит к высокой степени неоднород-

ности материала. Наиболее узкое распределение железосодержащих частиц по размерам (в интервале 2-10 нм) наблюдается в образце 4. Вероятно, такое распределение является следствием замены структуры полимерной матрицы с макропористой на гелевую и особенностями синтеза материала. На рис. 1 представлена зависимость равновесной концентрации As(V) в фильтрате от количества пропущенного через слой сорбента модельного раствора.

Анализ полученных данных показал, что образцы 1, 2, 4 и 5 по достижению 10000 о.с. обеспечивают эффективность удаления арсенат-ионов 75-94 % (концентрация As(V) в фильтрате 0,006-0,025 мг/л). Исключение составляет образец 3, эффективность удаления арсенат-ионов которым на протяжении всего ресурса не превышает 75 %, а к концу ресурса составляет 62 %, что соответствует концентрации мышьяка (V) в фильтрате 0,035 мг/л. Сравнительно низкая эффективность извлечения мышьяка (V) ГМС типа 3, вероятно, связана с неоднородностью распределения железосодержащих частиц в полимерной матрице, что приводит к образованию локальных центров агломерации и понижению сорбционных свойств материала. Ввиду низкой эффективности удаления мышьяка (V) дальнейшие исследования свойств образца 3 не проводились. Следует отметить, что максимальную эффективность удаления арсенатов на протяжении исследуемого ресурса продемонстрировал образец 2, в котором частицы двойного оксида железа Fe₃O₄ и FeO(OH) входят в состав полимер-

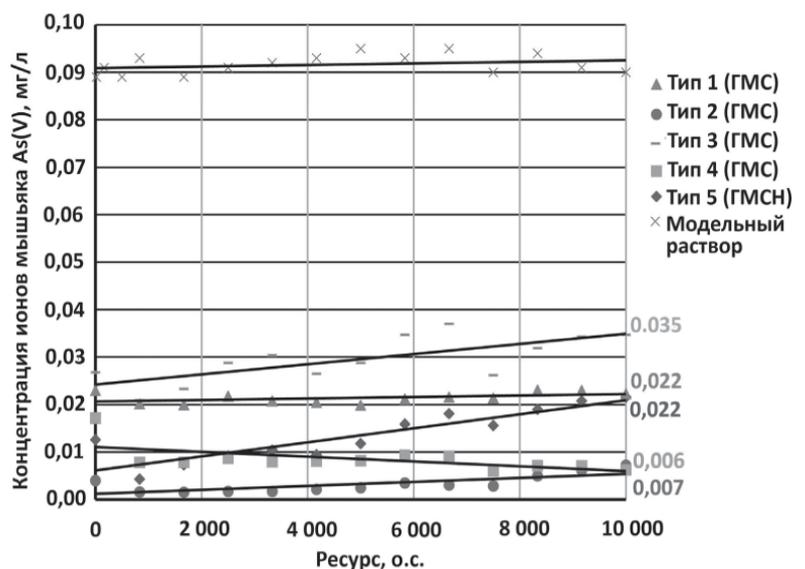


Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации As(V) в фильтрате от количества пропущенного модельного раствора (исходная концентрация мышьяка (V) в модельном растворе 0,092±0,005 мг/л).

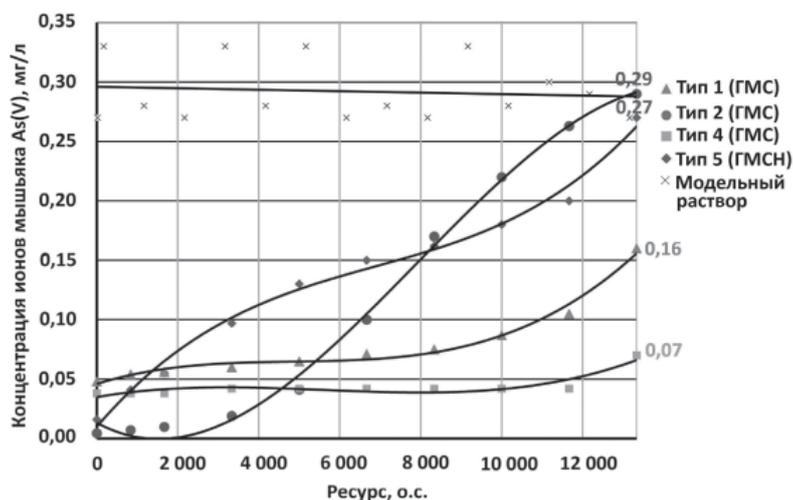


Рис. 2. Зависимость равновесной концентрации As(V) в фильтрате от ресурса материала (исходная концентрация мышьяка (V) в модельном растворе $0,30 \pm 0,03$ мг/л).

ной матрицы, что в сравнении с образцом 5 позволяет увеличить площадь активной поверхности сорбента, что в свою очередь, приводит к повышению сорбционных свойств.

Для установления общей динамической сорбционной емкости исследуемых материалов был проведен эксперимент с более высоким содержанием мышьяка (V) в модельном растворе (рис. 2).

Из полученных данных следует, что наибольшую динамическую сорбционную емкость, демонстрирует образец 4. Эффективность удаления мышьяка данным образцом на протяжении всего ресурса варьируется от 76 % (0,07 мг/л) до 90 % (0,03 мг/л). Наибольшая эффективность удаления мышьяка к концу ресурса в ряду 1, 2 и 5 проявляется для образца 1 (45 %, что соответствует концентрации загрязнителя 0,16 мг/л).

Таким образом, образец 4, имеющий гелевую структуру и содержащий в своем составе

частицы двойного оксида железа (II, III) с размером 2-10 нм, обладает наибольшей динамической сорбционной емкостью и проявляет стабильную эффективность удаления арсенат-ионов на протяжении всего исследуемого ресурса. Следует также отметить, что достаточно высокую эффективность проявляет образец 1, в состав макропористой матрицы которого входят частицы оксида железа (III) с размером 10-100 нм.

Заключение

В результате проведенного исследования, изученные в работе мышьяк-селективные материалы можно расположить в следующий ряд по эффективности удаления арсенат-ионов:

тип 2 > тип 5 > тип 4 > тип 1 > тип 3

Показано, что использование гибридных сорбентов позволяет добиться увеличения эффективности удаления мышьяка по сравнению с неорганическим аналогом. Следует отметить, что равномерность распределения металлосодержащего компонента в полимерной матрице оказывает значительное влияние на степень извлечения мышьяка (V) из водных растворов с использованием ГМС. Определяющими факторами, влияющими на эффективность удаления арсенат-ионов ГМС, являются структура полимерной матрицы, а также фазовый и гранулометрический состав железосодержащих частиц. При этом наибольшая динамическая сорбционная емкость ГМС по отношению к арсенат-ионам достигается в случае гелевой структуры ионита и железосодержащих частиц на основе двойного оксида железа.



Литература

1. Guidelines for drinking-water quality. Recommendations., 3rd ed., World Health Organization, 2008. V. 1. P. 511
2. Виноградов А.П. Введение в геохимию океана / А. П. Виноградов. М.: Наука, 1967. 140 с.
3. EPA: Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water. International Consultants. Inc., Malcolm Pirnie, Inc., The Cadmus Group. Inc.. Under Contract with the USEPA No. 68-C6-0039. EPA 815-R-00-028. 2000.
4. Manning B.A. Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products / B.A. Manning, M.L. Hunt, C. Amrhein, J.A. Yarmof // Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36. P. 5455-5461.
5. Clifford D. Arsenic removal from groundwater in Hanford, California – a preliminary report / D. Clifford, C.C. Lin. Univ. Houston. Department of Civil/Environmental Engineering, Houston. TX. 1986. P. 74
6. Pal B.N. Granular ferric hydroxide for elimination of arsenic from drinking water / B.N. Pal. Proc. of BUET-UNU Workshop Technologies for removal of arsenic from drinking water. Dhaka, Bangladesh, 2001. P. 59-68.
7. Mohan D. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – a critical review

Ключевые слова:

питьевая вода,
мышьяк,
арсенат-ионы,
гибридные
адсорбенты

- / D. Mohan, C.U. Pittman Jr. // J. Hazard. Mat. 142. 2007. P. 1-53.
8. Clifford D. Ion exchange and inorganic adsorption / D. Clifford. Water quality and treatment. AWWA. McGraw Hill. New York, NY, 1999. P. 592
 9. SOLMETEX: ArsenXnp Rio Rancho field trial report. SolmeleX, Northborough, MA, 2004.
 10. Sengupta A.K. Fixed-bed sorption processes for arsenic removal: Shortcomings, long-term environmental impacts and remedial measures // Proc. of the Int. Congress on Safe Drinking Water Production, Izmir, Turkey. 2009. P. 97-98.
 11. СанПин 2.1.4.1074-01. 2.1.4. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения. Минздрав России. Москва. 2002.
 12. NSF/ANSI 53-2011 Drinking Water Treatment Units-Health Effects. NSF International. USA. 2011.



I.O. Melnikov, R.E. Podobedov, N.V. Zaitseva, S.A. Rodionova

MICROSTRUCTURE AND SORPTION PROPERTIES OF SORBENTS FOR SELECTIVE REMOVAL OF ARSENIC FROM DRINKING WATER

The microstructure and adsorption properties of different adsorbents for selective arsenic (V) removal from drinking water were investigated. The correlation between arsenates removal efficiency and microstructure of the adsorbent was researched. Most efficient arsenic (V) reduction was fixed for hybrid material based on macroporous matrix and mixture of Fe_3O_4 and $\text{FeO}(\text{OH})$ particles. It was determined that hybrid selective arsenic adsorbent with gel structure doped with particles of Fe_3O_4 shows highest adsorption capacity and stability of arsenate-ions removal from water solutions.

Key words: drinking water, arsenic, arsenates, hybrid adsorbents