

# СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЫШЬЯКА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГИБРИДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

**Проведено сравнительное исследование сорбционных свойств ряда гибридных и гранулированного неорганического сорбентов. Установлена связь между структурными характеристиками материалов и их сорбционными свойствами. Изучена кинетика сорбции As(V) сорбентами при варьировании концентрации As(V) и показано, что начальный уровень контаминации в пределах от 100 до 300 мкг/л не влияет на скорость сорбции мышьяка, а степень извлечения As(V) более 95 % достигается через 150 мин контакта раствора с любым из изученных адсорбентов. Наилучшей кинетикой сорбции обладает гибридный материал типа II на основе макропористой слабоосновной полимерной матрицы и содержащий 25 % Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и FeO(OH). При изучении свойств материалов в высокодинамических условиях было установлено, что уровень исходной контаминации раствора оказывает значительное влияние на эффективность извлечения As(V) как гибридными, так и неорганическим сорбентом, при этом наибольшую динамическую сорбционную ёмкость демонстрирует гибридный материал на основе гелевой полимерной матрицы, содержащий 30 % двойного оксида Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в виде мельчайших частиц размером 2-10 нм.**

## Введение

**Н**а сегодняшний день в литературе описывается довольно много методов, применяемых с целью извлечения мышьяка из водных растворов; к ним относятся осаждение, коагуляция/фильтрация, мембранные процессы, адсорбция, ионный обмен.

Процесс коагуляции и соосаждения является одним из классических способов удаления соединений мышьяка из воды, который описан в большом количестве публикаций [1, 2]. Удаление мышьяка данным методом достигается за счёт его сорбции на свежеосаждённых частицах Al(OH)<sub>3</sub> и Fe(OH)<sub>3</sub>.

## И.О. Мельников\*,

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

**С.А. Родионова,** аспирант, ФГБУН Институт общей

В качестве коагулянтов в данном процессе могут быть использованы соли алюминия и железа, однако последние являются более предпочтительными. Метод позволяет достигать степени извлечения мышьяка As(V) более 90 % [1, 3, 4], однако его применение ограничено масштабами промышленной водоподготовки, поскольку процесс является довольно высокотехнологичным [5]. При этом эффективность процесса зависит от большого числа факторов: формы присутствия и исходной концентрации мышьяка, типа и дозы применяемого коагулянта, значения pH и состава воды, в т.ч. присутствия конкурирующих соединений (фосфатов, органических веществ), скорости перемешивания и частоты промывки фильтра [6]. Кроме того, удаление соединений As(III) в данном процессе является неудовлетворительным, в связи с чем возникает необходимость предварительного окисления As(III) в As(V) [7]. Существенным недостатком процесса является также необходимость утилизации относительно больших объёмов шлама, содержащего мышьяк.

Среди мембранных процессов наиболее применимыми для данных целей являются нанофильтрация и обратный осмос. Данные методы позволяют с достаточной эффективностью (> 90 %) извлекать As(V), что в меньшей степени относится к As(III), поскольку ортомышьяковистая кислота — преобладающая форма существования As(III) H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> в диапазоне pH от 1 до 9 — способна проникать через мембрану. В связи с этим возникает необходимость проведения предварительного окисления As(III) в As(V), однако отмечается, что целостность мембраны может быть нарушена вследствие применения окислителей [8]. Кроме того, большая склонность мембран к засорению при повышенном содержании растворённых органических соединений в воде может способствовать возникновению условий,

\*Адрес для корреспонденции: igoromelnikov@gmail.com

благоприятствующих процессу восстановления As(V) в As(III), вследствие чего происходит снижение производительности и эффективности функционирования мембран [9]. Известно, что применение обратного осмоса приводит практически к 100 % обессоливанию воды и генерации большого количества сточных вод, содержащих As в высоких концентрациях [8]. Помимо всего прочего, мембранные процессы являются довольно энергозатратными.

Одними из наиболее популярных и распространённых на сегодняшний день способов извлечения мышьяка являются методы сорбции и ионного обмена. Синтетические анионообменные смолы, используемые в процессах ионного обмена, представляют собой поперечно-сшитые полимерные матрицы, на поверхности которых закреплены отрицательно заряженные функциональные группы (амины и четвертичные аммониевые соединения). Для извлечения мышьяка были предложены сильноосновные анионообменные смолы, в которых в качестве противоиона выступает хлорид-ион [8, 10, 11]. Хотя синтетические ионообменники характеризуются довольно высокой кинетикой сорбции, они не обладают достаточной селективностью в отношении соединений мышьяка, особенно в случае соединений мышьяка (III), которые в диапазоне pH 6,5-8,5, характерном для природных вод, присутствуют в воде преимущественно в форме электронейтральной ортомышьяковистой кислоты  $H_3AsO_3$  [9, 12]. Кроме того, эффективная сорбционная ёмкость таких синтетических анионообменников в значительной степени зависит от состава исходной воды и влияния сорбции конкурирующих анионов фонового состава воды [11]. Предпочтительная сорбция тех или иных анионов реализуется согласно шкале селективности [13]. Наибольшее влияние на эффективность удаления мышьяка оказывают сульфаты, фосфаты, силикаты [14].

В качестве сорбентов для удаления соединений мышьяка широко применяются гранулированные неорганические материалы на основе оксидов/гидроксидов металлов, среди которых активированная окись алюминия и оксид/гидроксид железа (III) представляют наибольший интерес. Данные материалы содержат на своей поверхности гидроксильные группы, которые вступают в протолитические взаимодействия с водой. Отмечается, что материалы на основе оксидов/гидроксидов железа проявляют более

и неорганической химии им. Н.С.

Курнакова Российской академии наук

**Р.Е. Подобедов,**

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

**С.Е. Сергеева,**

студент, ФГБОУ ВПО Московский государственный университет природообустройства

**Е.И. Обухова,**

младший научный сотрудник, НИЦ ЗАО «МЕТТЭМ-Технологии»

высокую специфичность в отношении соединений мышьяка как в степени окисления V, так и III, вследствие чего, однако, не могут быть подвергнуты регенерации [15]. Отличительным свойством данных материалов является то, что эффективная сорбция становится возможной только при pH воды менее величины  $pH_{PZC}$  (точка нулевого заряда поверхности), при которой поверхность сорбента не несёт заряда. При значениях pH меньших  $pH_{PZC}$  поверхность сорбента преимущественно протонирована и имеет положительный заряд, вследствие чего способна к эффективной сорбции соединений As в анионной форме. При pH, больших  $pH_{PZC}$ , поверхность депротонирована и несёт отрицательный заряд, который должен быть скомпенсирован катионами [16]. Несмотря на то, что данные материалы имеют довольно высокую сорбционную ёмкость и их использование позволяет эффективно обрабатывать до 300000 о.с. очищаемой воды, их основными недостатками являются более низкая скорость сорбции в сравнении с ионообменными смолами [14], узкий диапазон pH, в котором данные материалы способны эффективно извлекать мышьяк, зависимость эффективности удаления мышьяка от минерального состава воды и присутствия конкурирующих ионов (фосфатов, фторидов и др.), а также, низкая механическая прочность. Скорость сорбции может быть повышена за счёт уменьшения размера частиц, что, в свою очередь, приведёт к повышению гидравлического сопротивления при использовании таких сорбентов в качестве неподвижного фильтрующего слоя.

Поскольку вышеупомянутые методы не обеспечивают эффективного удаления соединений мышьяка из питьевой воды, были разработаны и находят всё большее применение в современной практике водоподготовки гибридные материалы, представляющие собой синтетическую полимерную матрицу, допированную микрочастицами неорганического компонента. Чаще всего в качестве неорганического компонента для мышьякселективных сорбентов выступают оксиды и гидроксиды железа. Подобные материалы способны эффективно и с довольно высокой скоростью извлекать мышьяк из воды, поскольку сочетают в себе ионообменные и сорбционные свойства, посредством чего реализуется более сложный механизм связывания соединений мышьяка, при котором происходит формиро-

вание внешнесферных и внутрисферных комплексов с поверхностью сорбента [12, 17]. Гибридные сорбенты могут отличаться типом используемой полимерной матрицы (гелевая и макропористая), свойствами функциональных групп (сильноосновные и слабоосновные), формой присутствия металла и его содержанием, а также размером частиц металлосодержащего компонента. Свойства гибридных сорбентов изучаются повсеместно и описываются многими исследователями [12, 18-21], однако практически отсутствуют сравнительные исследования о влиянии вышеупомянутых параметров на эффективность сорбции соединений мышьяка. Поскольку использование гибридных материалов экономически целесообразно в бытовых устройствах для очистки воды, интерес представляет также изучение их сорбционных свойств в высокодинамических условиях.

## Материалы и методы исследования

**В** настоящей работе исследованию подвергались гибридные материалы 4-х типов, а также гранулированный неорганический сорбент, содержащие соединения железа. Ранее была проведена работа по изучению микроструктуры и состава сорбентов с применением метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [22], а позднее и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Изучение формы поверхности частиц и элементного состава образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-6480 LV/EDS фирмы JEOL. Элементный состав образцов был установлен с использованием энерго-дисперсионного метода (EDS). Изучение кинетики сорбции мышьяка ( $V$ ) проводили в следующих условиях: 0,5 г высушенного до постоянной массы материала помещали в химический стакан и добавляли 500 мл модельного раствора мышьяка ( $V$ ), приготовленного на основе буферного раствора MES-NaOH (рН  $6,60 \pm 0,05$ ). В реакционную смесь добавляли раствор NaCl для поддержания постоянной ионной силы, его концентрация в растворе составляла 0,02 М [23]. Стакан с реакционной смесью закрывали плёнкой Parafilm, размещали на магнитной мешалке с термпарой и устанавливали скорость перемешивания 1300 об./мин; температура раствора поддерживалась на уровне  $25 \pm 1$  °С. Через

**Ключевые слова:** мышьяк, гибридные адсорбенты, кинетика сорбции, эффективность извлечения

фиксированные промежутки времени из реакционной смеси отбирались пробы в объёме 1,5 мл для проведения анализа на содержание мышьяка. Пробы предварительно фильтровались через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 или 0,20 мкм.

Исследование сорбционных свойств материалов в динамических условиях испытаний проводили при помещении  $V = 6,0 \pm 0,2$  см<sup>3</sup> сорбента в стеклянную колонку с внутренним диаметром 15 мм, оснащённую фильтром из пористого стекла в нижней части и краном для регулирования расхода модельного раствора. Колонку соединяли с напорной емкостью объёмом 25 дм<sup>3</sup>, снабжённую нижним тубусом и краном. Через колонку пропускали модельный раствор As(V), приготовленный с использованием воды, очищенной методом обратного осмоса. Модельный раствор был контаминирован As(V) до уровня 0,1 или 0,3 мг/л и имел рН  $6,60 \pm 0,05$ , значение которого корректировалось добавлением 0,5 М раствора NaOH.

Для приготовления модельных растворов As(V) использовали стандартный раствор  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  в 5 %  $\text{HNO}_3$  с концентрацией As(V) 1000 мг/л.

Анализ проб фильтрата на содержание As(V) проводили согласно ПНД Ф 14.1:2:4.140-98 на атомно-абсорбционном спектрометре Analyst 800 фирмы «PerkinElmer» с использованием метода электротермической атомизации.

## Результаты и их обсуждение

**Ф**ункциональные характеристики изучаемых сорбентов были представлены в работе [22].

Методами СЭМ и ПЭМ было установлено, что сорбенты различаются по составу неорганического компонента и процентному содержанию железа. Кроме того, размеры железосодержащих частиц и равномерность их распределения в полимерной матрице различны для образцов. Анализ картин микроэлектронной дифракции с образцов сорбентов позволил установить, что металлосодержащие частицы представляют собой оксиды и/или гидроксиды железа состава  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeO}(\text{OH})$ .

*Изучение кинетики сорбции мышьяка ( $V$ )*

Для изучения сорбционных свойств полученных материалов была проведена серия экспериментов по изучению кинетики

Таблица 1

Функциональные характеристики мышьякселективных сорбентов

Материал	ГМС (тип I)	ГМС (тип II)	ГМС (тип III)	ГМС (тип IV)	ГНМС (тип V)
Полимерная основа	стирол и дивинилбензол	стирол и дивинилбензол	дивинилбензол и акрилонитрил	стирол и дивинилбензол	-*
Свойства полимерной матрицы	сильноосновный анионит	слабоосновный анионит	сильноосновный анионит	сильноосновный анионит	-
Тип матрицы	макропористая			гелевая	-
Неорганический компонент	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> FeO(OH)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> FeO(OH)
Fe, %	40	25	3	30	55
Частицы, нм	10-100	10-200	2-7; 20-180	2-10	10-180

\*Примечание: понятие полимерной матрицы не применимо.

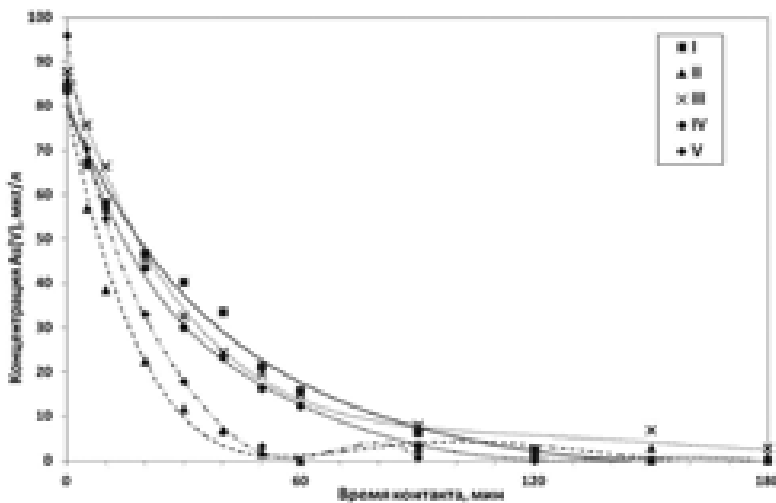


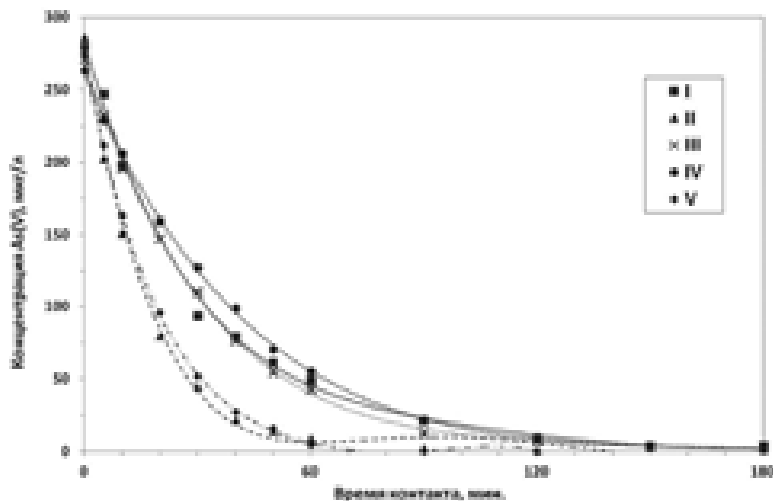
Рис. 1. Кинетические кривые извлечения As(V) из растворов с исходной концентрацией 90±6 мкг/л.

сорбции мышьяка (V) в заданных условиях и оценке влияния исходной концентрации контаминанта на ход кинетических кривых (рис. 1, и 2).

Из представленных на графиках зависимостей следует, что наибольшей скоростью извлечения мышьяка (V) характеризуются материалы типа II и V, содержащие в своём составе частицы смешанного оксида Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и метгидроксида FeO(OH) железа. Время полупроцесса (время, в течение которого концентрация мышьяка в исходном растворе снижается в 2 раза) для данных сорбентов составляет 10-15 мин как в случае исходной концентрации мышьяка в растворе ~90 мкг/л, так и в случае увеличенной в 3

раза. Однако следует отметить, что в процессе эксперимента происходила значительная деструкция частиц гранулированного неорганического сорбента V по причине его низкой механической прочности, вследствие чего фазовый состав системы значительно изменялся, поэтому полученные результаты нельзя относить к исходно взятому для эксперимента гранулированному материалу.

Сорбенты типов I, III, IV характеризуются более медленной, но сопоставимой друг с другом кинетикой сорбции As(V), время полупроцесса для данных материалов варьируется в пределах 20-25 мин в обоих случаях. При этом для материала типа III отмечалось отсутствие удовлетворительной воспроизводимости результатов эксперимента при проведении повторных экспериментов, вследствие чего было подтверждено предположение о неоднородности материала, выдвинутое ранее по результатам исследования образца методом ПЭМ. Данные сорбенты содержат в своём составе частицы оксидов железа, размеры которых меньше в сравнении с таковыми для сорбентов типа II и V и характеризуются сильноосновными свойствами, в отличие от сорбента типа II, имеющего в своём составе слабоосновные функциональные группировки. При этом процентное содержание Fe в материалах I и IV выше в сравнении с сорбентом II, что, однако, не даёт им преимущества по скорости сорбции. Всё вышесказанное указывает на то, что кроме свойств и структуры самого металлосодержащего компонента на сорбционные свойства гибридных сорбентов большое влияние оказывает тип полимерной матрицы, используемой в качестве



**Рис. 2.** Кинетические кривые извлечения As(V) из растворов с исходной концентрацией  $270 \pm 10$  мкг/л.

носителя железосодержащих частиц, что подтверждает литературные данные [12].

*Изучение динамической сорбционной ёмкости материалов*

Наряду с изучением кинетики сорбции As(V) было проведено исследование сорбционных свойств материалов в высокодинамических условиях: серия экспериментов с варьированием параметров концентрации контаминанта и объёмной скорости фильтрации. Условия экспериментов приведены в *табл. 2*.

В данной статье мы не будем приводить графики, отражающие изменения эффективности сорбции мышьяка исследуемыми сорбентами в различных условиях, ограничимся лишь кратким описанием ранее полученных данных [22] и сопоставлением их с результатами кинетических тестов. Было показано, что в высокодинамических условиях при скорости фильтрации 500 и 1000 о.с./ч (50 и 100 мл/мин) все изучаемые материалы эффективно извлекают мышьяк из растворов с содержанием As(V)  $100 \pm 10$  мкг/л в воде до уровня ниже ПДК (50 мкг/л) [24] на протяжении ресурса 10000 о.с. При этом наименьшая эффективность извлечения As(V) наблюдается для материала типа III,

для которого методом ПЭМ было выявлено неоднородное распределение металлосодержащего компонента в порах носителя, что в свою очередь было подтверждено результатами кинетических тестов. Наиболее высокой степенью извлечения охарактеризовался гибридный материал типа II, что согласуется с результатами кинетических тестов. При этом гранулированный неорганический сорбент типа V в условиях динамического эксперимента уже не демонстрирует сопоставимую с материалом типа II степень извлечения мышьяка — в фильтраатах фиксируется более высокое содержание As(V), которое постепенно возрастает в процессе выработки ресурса, что обуславливается меньшей степенью развитости поверхности данного материала. Материал типа I, несмотря на высокое содержание железа в форме оксида железа (III), демонстрирует стабильную, но сравнительно невысокую степень извлечения контаминанта, в то время как сорбент гелевого типа с более низким содержанием железа в виде двойного оксида железа стабильно и эффективно (более чем на 90 %) удаляет As(V) из раствора в ходе всего эксперимента. Увеличение объёмной скорости фильтрации модельного раствора через материалы в 2 раза (до 1000 о.с./час) фактически не отразилось на эффективности извлечения мышьяка гибридными материалами типов I, II и IV, для которых она осталась на уровне 75, 95 и 85-90 %, соответственно, в то время как для гранулированного неорганического сорбента, эффективность значительно снизилась. Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс переноса вещества к внешней поверхности гранул гибридных сорбентов и установление равновесного распределения вещества между раствором и фазой сорбента характеризуется довольно высокой скоростью; следовательно, данные процессы не являются лимитирующей стадией процесса сорбции As(V) на изучаемых гибридных сорбентах.

Увеличение концентрации контаминанта в исходном растворе в 3 раза (до 6 ПДК)

**Таблица 2**

Условия проведения экспериментов

№ эксперимента	Диаметр колонки, мм	Объём материала, см <sup>3</sup>	Скорость фильтрации, о.с./час	C(As <sup>5+</sup> ), мкг/л	Ресурс, л	Характер эксперимента
1	15	6	500	100±10	10000	Дискретный
2	15	6	500	300±20	13335	Дискретный
3	15	6	1000	100±10	10000	Дискретный

приводит к существенному изменению характера зависимости извлечения мышьяка гибридным сорбентом типа II, эффективность удаления As(V) которым без учёта эффекта релаксации составляет менее 50 % уже к 60 % выработки ресурса. Подобный эффект, вероятно, связан с пониженной площадью активной поверхности железосодержащих частиц вследствие их большого размера, также как и более низкого их содержания в матрице сорбента в сравнении с гибридными материалами типов I и IV. Наилучшими сорбционными характеристиками в заданных условиях обладает материал типа IV, хотя и его эффективность снижается в среднем на 10 %. Данный сорбент на протяжении всего ресурса стабильно и эффективно извлекает мышьяк, что свидетельствует о высокой площади активной поверхности сорбента вследствие узкого диапазона размеров частиц металлокомпонента.

## Заключение

Показано, что кинетика сорбции мышьяка (V) изучаемыми материалами практически не зависит от исходной концентрации контаминанта в растворе. Фактически полное удаление As(V) достигается в течение 150 мин контакта раствора с исследуемыми сорбентами. Исключение составляет лишь материал типа III, что является следствием неоднородности данного гибридного сорбента. Установлено, что среди изученных сорбентов наилучшими кинетическими характеристиками в отношении сорбции As(V) обладает сорбент типа II, имеющий макропористую полимерную матрицу со слабоосновными функциональными группами и содержащий частицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и FeO(OH) в качестве металлосодержащего компонента. Результаты экспериментов позволили предположить, что лимитирующей стадией процесса сорбции мышьяка (V) гибридными сорбентами типов I, II и IV является процесс диффузии контаминанта от поверхности внутрь гранул сорбента, а не процесс переноса вещества к внешней поверхности гранул, поскольку именно увеличение концентрации контаминанта в модельном растворе, а не объёмной скорости фильтрации, привело к значительному снижению степени извлечения As (V) данными сорбентами. Показано, что материал типа IV, имеющий гелевую структуру и содержащий

в своем составе частицы двойного оксида железа в узком диапазоне размеров частиц, характеризуется наиболее высокой динамической сорбционной емкостью, проявляет стабильную и высокую эффективность удаления мышьяка на протяжении всего ресурса в условиях проведенного эксперимента.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-5460.2012.3.*

## Литература

1. Hering J. G. Arsenic removal from drinking water during coagulation / Hering J. G., Chen, P.J., Wilkie, J.A., Elimelech, M. // J. Environ. Eng. 1997. V. 8. P. 800-807.
2. Wickramasinghe S. R. Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh / Wickramasinghe S. R., Han B., Zimbron J., Shen Z., Karim M.N. // Desalination. 2004. V. 169. P. 224-231.
3. Sorg J. T. Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics / Sorg J. T., Logsdon G.S. // J. AWWA. 1978. V. 70 (7). Part 2. P. 379-392.
4. Dimitrovski D. V. Arsenic removal through coagulation and flocculation from contaminated water in Macedonia / Dimitrovski D. V., Bozinovski Z. L. J., Lisichkov K. T., Kuvendziev S. V. // Zastita Materijala. 2012. V. 53. P. 57-61/
5. World Health Organization. Arsenic in drinking water. Chapter VI. Safe water technology. Geneva: World Health Organization. 2002. 98 p.
6. Capital costs of arsenic removal technologies: US EPA Arsenic removal technology demonstration program Round 1, R-04/201: p.600. United states Environmental Protection Agency. 2004.
7. Sancha A. M. Review of coagulation technology for removal of arsenic: Case of Chile // J Health Popul. Nutr. 2006. V. 24 (3). P. 267-272.
8. Kartinen E. O. An overview of arsenic removal processes / Kartinen E. O., Jr, Martin C. J. // Desalination. 1995. V. 103. P. 79-88.
9. Deschamps E., Matschullat J. Arsenic: natural and anthropogenic / CRC Press // Balkema, Netherlands. 2011. V. 4. P. 39-56.
10. Ghurye G. Combined arsenic and nitrate removal by ion exchange / Ghurye G., Clifford D., Tripp A. // J. Am. Water Works Ass. 1999. V. 91 (10). P. 85-96.
11. Korngold E. Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers / Korngold E., Belayev N., Aronov L. // Desalination. 2001. V. 141. P. 81-84.

12. Vatutsina O.M.. A new hybrid (polymer/inorganic) fibrous sorbent for arsenic removal from drinking water / Vatutsina O.M., Soldatov V.S., Sokolova V.I., Johann J., Bissen M. // *React. Funct. Polym.* 2007. V. 67. P. 184-201.
13. Clifford, D.: Ion exchange and inorganic adsorption. In: Letterman, A. (ed.): *Water quality and treatment*, AWWA, McGraw Hill, New York, 1999. V. 9. P. 561-640.
14. Johnston and Heijnen: *Safe Water Technology for Arsenic Removal* Johnston, R. and Heijnen, H. (2001). «Safe water technology for arsenic removal». In: Ahmed, M.F.; Ali, M.A. and Adeel, Z. (eds). *Technologies for arsenic removal from drinking water: a compilation of papers presented at the International Workshop on Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water*. Dhaka, Bangladesh, Bangladesh University of Engineering and Technology and United Nations University. p. 1–22.
15. Driehaus W. Arsenic removal — experience with GEH process in Germany // *Water Sci. Technol., Water Supply*. 2002. V. 2, No. 2 P. 275-280.
16. Horst J. Application of the surface complex formation model to ion exchange equilibria. IV: Amphoteric sorption onto  $\gamma$ -Aluminium oxide / Horst J., Höll W.H. // *J. Coll. Interface Sci.* 1997. V. 195 (1). P. 250-260.
17. DeMarco M.J. Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent / DeMarco M.J., SenGupta A.K., Greenleaf J.E. // *Water Res.* 2003. V. 37 (1). P. 164-176.
18. Mandal S. Studies on the removal of arsenic (III) from water by novel hybrid material / Mandal S., Padhi T., Patel R.K. // *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 192. P. 899-908.
19. Kumar V. Development of bi-metal doped micro- and nano multi-functional polymeric adsorbents for the removal of fluoride and arsenic (V) from wastewater / Kumar V., Talreja N., Deva D., Sankararamkrishnan N., Sharma A., Verma N. // *Desalination*. 2011. V. 282. P. 27-38.
20. Iesan C.M., Capat C., Ruta F., Udrea I. Evaluation of a novel hybrid inorganic/organic polymer type material in the Arsenic removal process from drinking water / Iesan C.M., Capat C., Ruta F., Udrea I. // *Water Res.* 2008. V. 42. P. 4327-4333.
21. Möller T. Effect of silica and pH on arsenic uptake by resin/iron oxide hybrid media / Möller T., Sylvester P. // *Water Res.* 2008. V. 42. P. 1760-1766.
22. Мельников И.О. Микроструктура и сорбционные свойства мышьякселективных сорбентов для очистки питьевой воды / И.О. Мельников, Р.Е. Подобедов, Н.В. Зайцева, С.А. Родионова. // *Вода: химия и экология*. 2012. № 9. С. 70-75.
23. Banerjee K. Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH) / Banerjee K., Amy G.L., Prevost M., Shokoufeh N., Jekel M., Gallagher P.M., Blumenschein C.D. // *Water Res.* 2008. V. 42. P. 3371-3378.
24. 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. 2002.

I.O. Melnikov, S.A.Rodionova, R.E. Podobedov, S.E. Sergeeva, E.I.Obukhova

## SELECTIVE RECOVERY OF ARSENIC FROM WATER SOLUTIONS USING HYBRID ADSORBENTS

This article represents results of a comparative research on sorption properties of some hybrid and one granulated inorganic adsorbents. It was attempted to find a correlation between structural characteristics of materials and their sorption properties. Sorption kinetics of As(V) in different concentrations by adsorbents was studied. It was shown that initial As(V) concentration varying between 100 and 300 mg/L did not influence on sorption rate of arsenic and recovery efficiency was more than 95% after 150 min of contact with any investigated adsorbent. The best kinetics of sorption was revealed for a hybrid material of II type based on macroporous weakly-basic polymer matrix and containing 25% of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeO}(\text{OH})$ . It was found that under high dynamic conditions initial As(V) concentration impacted on recovery efficiency of both hybrid and inorganic adsorbents. It was shown that gel-polymer matrix based material containing 30% of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in small particles (2-10 nm) had maximal sorption capacity.

**Key words:** raised arsenic, hybrid adsorbents, kinetics of sorption, recovery efficiency