

М.М. ТВЕРДОХЛІБ, аспірант
М.Д. ГОМЕЛЯ, доктор технічних наук
Національний технічний університет України «Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського»

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ ВОДИ В ПРИСУТНОСТІ МАГНЕТИТУ ТА МОДИФІКОВАНОЇ МАГНЕТИТОМ ПОЛІМЕРНОЇ СМОЛИ

Розроблено метод синтезу сорбенту-каталізатору для видалення сполук заліза із природних вод на основі магнетиту. Вивчено його властивості та способи стабілізації. Показано, що ефективність вилучення іонів заліза залежить від концентрації розчину, дози сорбенту та часу контакту. Установлено, що адсорбційна ємність магнетиту зростає із зростанням вмісту заліза, при цьому зменшується ступінь вилучення іонів заліза.

Ключові слова: іони заліза, магнетит, сорбент, сорбційна ємність, знезалізнення.

Разработан метод синтеза сорбента-катализатора для удаления соединений железа из природных вод на основе магнетита. Изучены его свойства и способы стабилизации. Показано, что эффективность извлечения ионов железа зависит от концентрации раствора, дозы сорбента и времени контакта. Установлено, что адсорбционная емкость магнетита возрастает с ростом содержания железа, при этом уменьшается степень извлечения ионов железа.

Ключевые слова: ионы железа, магнетит, сорбент, сорбционная емкость, обезжелезивание.

The method for the synthesis of sorbent catalyst for the removal of iron compounds from natural water on the basis of magnetite was developed. Properties and methods of stabilization the sorbent was studied. It is shown that the efficiency of extraction of iron ions depends on the concentration of the solution, sorbent dosage and contact time. The adsorption capacity of magnetite increased with increase in the concentration of iron, with this reduced degree of extraction of iron ions was found.

Keywords: iron ions, magnetite, sorbent, sorption capacity, deferrization.

Постановка проблеми та аналіз літературних даних

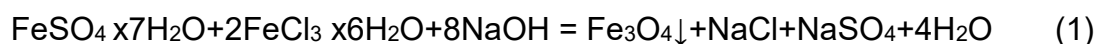
З кожним роком все більше набуває актуальності питання чистоти питної води, що стоїть перед науковцями. В умовах інтенсивного забруднення поверхневих та підземних джерел водопостачання все складнішим та дорожчим стає отримувати питну воду необхідної якості. На сьогоднішній день більшість водних ресурсів забруднені токсичними сполуками, що потрапляють в організм людини внаслідок систематичного вживання погано очищеної, а інколи навіть зовсім не очищеної води, накопичуються та призводять до розвитку хронічних захворювань. Вирішенням цієї проблеми може бути лише більш якісне очищення природної води з використанням доступних технологій як для населення так і для приватних підприємств. Існуючі технології очищення води від шкідливих домішок в переважній більшості є застарілими та потребують значних фінансових вкладень. Саме тому створення нових функціональних матеріалів та реагентів з заданими параметрами та відповідними характеристиками являється перспективним та доцільним.

Останнім часом увагу дослідників привертають нанотехнології, що володіють безперечними перевагами перед давно існуючими та традиційно застосовуваними матеріалами. Активно досліджуються високодисперсні сорбенти та каталізатори, що містять в своїй будові частки з магнітними властивостями. Такі матеріали мають широкий спектр застосування в різних областях науки та техніки [1-3]. Підвищений інтерес викликаний присутністю незвичайних фізичних і хімічних властивостей, що пов'язаний з їх розміром та площею активної поверхні. З енергетичної точки зору зменшення розміру частинки приводить до збільшення частки поверхневої енергії в її хімічному потенціалі. Нетипові характеристики подібних частинок обумовлюються багатьма факторами, серед яких слід виділити хімічний склад, тип кристалічної решітки, форму та морфологічну будову [4;5].

Частинки магнітних матеріалів відкривають великі перспективи для створення систем, що проявляють підвищену активність в умовах каталітичних реакцій. Одним з оптимальних матеріалів являються наночастинки на основі феритів. Сорбенти на основі оксидних сполук заліза активно застосовуються в різних хімічних технологіях. Магнітно-сорбційний метод очищення води в останні роки набув значного поширення. Встановлено, що наночастинки магнетиту (Fe_3O_4) проявляють сорбційну активність стосовно солей важких металів, нітратів та нафтопродуктів [6]. При цьому сорбційні властивості будуть залежати від розміру часток та площі їх поверхні, що в свою чергу залежить від способу синтезу магнетиту. Найпоширенішими методами отримання магнетиту є співосадження солей заліза в лужному середовищі, золь-гель метод та термічний розклад солей відповідних металів. [7]. Магнітні частинки можливо отримати у вигляді магнітних рідин або суспензій, що представляють собою стабільну колоїдну систему високодисперсних частинок магнітного матеріалу в рідкому

середовищі. Однією з важливих технологічних особливостей отримання магнітних рідин є захист колоїдних частинок від окислення і попередження їх агломерації в процесі отримання та зберігання. Задачу синтезу стійких і високомагнітних рідин успішно можливо рішити використовуючи методи хімічної конденсації, що засновані на з'єднанні окремих молекул або іонів розчиненої речовини в частинки колоїдних розчинів, в результаті хімічних реакцій обміну, окислення-відновлення або гідролізу [8-10]. Проте і даний метод має свої недоліки. По-перше, в процесі синтезу магнетиту у вигляді суспензії утворюються проміжні продукти, які можуть впливати на початково задані властивості магнітного матеріалу. При чому вихід продукту буде залежати від початкових концентрацій іонів заліза, рН середовища, температури та природи осаджувача. По-друге, недоліком є низька ступінь відділення зважених часток магнетиту від розчину при застосуванні їх в технологіях водопідготовки. Тому метою даної роботи було створення магнітного сорбенту-катализатора для очищення води від сполук заліза на основі магнетиту, а також дослідження властивостей синтезованого сорбенту.

Виклад основного матеріалу дослідження. Синтез сорбенту-катализатора проводили на основі магнетиту. Для отримання магнетиту у вигляді суспензії застосували метод осадження магнітних часток з суміші розчинів солей сульфату заліза (II) та хлориду заліза (III) в лужному середовищі. Вихід продукту розраховували при співвідношенні $Fe^{2+}:Fe^{3+} = 1:2$ за реакцією :



Наночастинки магнетиту формували в діапазоні рН 9-10. Для дозрівання синтезовані частки магнетиту залишали у маточному розчині на годину, після чого отриману суспензію промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН. В подальшому магнітну суспензію дозували в модельні розчини в заданих концентраціях від 100-1000 мг/дм³ по Fe₃O₄.

Вивчення процесу видалення двохвалентного заліза проводилося на модельних розчинах приготованих на водопровідній воді з концентраціями заліза(II) від 2-30 мг/дм³ та початковими значеннями рН розчинів 7,9-8,2. Данні розчини відстоювали на протязі 4-х та 24-х годин, В процесі експерименту фіксувалися початкові та кінцеві концентрації заліза, а також рН розчинів. На основі отриманих даних було розраховано ефективність та ємність сорбенту по іонам заліза:

$$O\epsilon = \frac{(C_0 - C_{р\text{івн}}) \cdot V_{р\text{-ну}}}{m}, \text{ мг/г} \quad (2)$$

$$E = \frac{(C_0 - C_{р\text{івн}})}{C_0} \cdot 100, \% \quad (3)$$

де C_0 та $C_{р\text{івн}}$ – вихідна та рівноважна концентрація іонів заліза в розчині, мг/дм³; $V_{р\text{-ну}}$ – об'єм розчину, дм³; m – маса сорбенту, г.

Аналіз отриманих результатів. Першочерговою задачею було встановлення дози магнетиту необхідної для очищення води від сполук заліза для досягнення заданої якості (не більше 0,3 мг/дм³ загального заліза) та часу контакту розчину з магнетитом. Дослідження свідчать що, при початкових концентраціях заліза 30-15 мг/дм³ необхідно не менше 24-х годин відстоювання розчину при будь яких початкових дозах магнетиту. При цьому ступінь вилучення заліза в середньому сягав 75% при відстоюванні протягом 4-х годин та 99% протягом 24 годин за дози магнетиту 0,5-1 г/дм³. У випадку застосування менших доз магнетиту (100-200 мг/дм³) залишкові концентрації заліза через 4 години були рівні 10-15 мг/дм³. За низьких початкових концентрацій заліза 2-10 мг/дм³ вже після першої години контакту з магнетитом, навіть при малих його дозах (100 мг мг/дм³ спостерігається висока ступінь вилучення іонів заліза з розчину 85-95%. При цьому залишковий вміст заліза знаходиться на рівні заданих параметрів 0,3-0,05 мг/дм³. Очевидно, процес знезалізнення води відбувався за рахунок двох факторів, а саме – сорбції та каталізу реакції окислення сполук заліза. Якщо припустити, що очищення відбувається лише за рахунок сорбції, то як видно з таблиці 1, сорбційна ємність зростає із зменшенням дози магнетиту та збільшенням часу контакту. У всіх випадках, незалежно від початкових концентрацій іонів заліза у розчині сорбційна ємність магнетиту зростає із зниженням дози, проте при цьому також зменшується ступінь очищення води.

Таблиця 1

Вплив вихідної концентрації іонів заліза та дози магнетиту на ступінь очищення води та ємність сорбенту за статичних умов

Початкова C _{Fe2+} мг/дм ³	Доза магнетиту мг/дм ³	Рівноважна C _{Fe2+} мг/дм ³			Сорбційна ємність, мг/г			Ступінь очищення, %		
		Час контакту, год								
		1	4	24	1	4	24	1	4	24
28,0	100	24,0	20,0	12,0	40,0	80,0	160,0	14,3	28,6	57,1
15,0		12,0	9,0	0,3	30,0	60,0	147,5	20,0	40,0	98,3
10,0		3,0	0,8	0,1	70,0	92,5	99,5	70,0	92,5	99,5
6,0		1,0	0,5	0,1	50,0	55,0	59,5	83,3	91,7	99,2
3,0		0,5	0,3	0,1	25,0	27,5	29,5	83,3	91,7	98,3
30,0	200	26,0	22,0	14,0	20,0	40,0	80,0	13,3	26,7	53,3
15,0		11,0	8,0	0,3	20,0	35,0	73,5	26,7	46,7	98,0
12,0		4,0	1,3	0,1	40,0	53,5	59,5	66,7	89,2	99,2
5,4		0,3	0,1	0,1	25,8	26,5	26,8	95,4	98,1	99,1
2,7		0,1	0,1	0,1	13,0	13,0	13,3	96,3	96,3	98,1
35,0	500	17,5	10,0	2,6	35,0	50,0	64,8	50,0	71,4	92,6
20,0		5,4	2,7	0,2	29,2	34,6	39,6	73,0	86,5	99,0
34,0	1000	13,5	9,5	2,0	20,5	24,5	32,0	60,3	72,1	94,1
15,0		2,1	0,9	0,1	12,9	14,1	14,9	86,0	94,0	99,3

В цілому, слід відмітити, що на показник сорбційної ємності магнетиту впливають процеси окиснення заліза і вилучення його у вигляді гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_3$. До певної міри показник об'ємної ємності є умовним показником, який враховує перехід Fe^{2+} в $\text{Fe}(\text{OH})_3$ за рахунок сорбції.

Якщо при низьких початкових концентраціях заліза застосування магнетиту було досить ефективним, то у випадку високих концентрацій необхідно додатково інтенсифікувати процес вилучення іонів заліза із води. Для насичення води киснем і уникнення ущільнення шару осаду було проведено аналогічні дослідження при постійному перемішуванні всього об'єму розчину на магнітній мішалці. Таким чином було досягнуто ефекту аерування води та збільшення площі контакту наночастинок магнетиту з іонами заліза (табл.2).

Таблиця 2

Вплив вихідної концентрації іонів заліза та дози магнетиту на ступінь очищення води та ємність сорбенту при перемішуванні розчину

Початкова $C_{\text{Fe}^{2+}}$ мг/дм ³	Доза магнетиту мг/дм ³	Рівноважна $C_{\text{Fe}^{2+}}$ мг/дм ³			Сорбційна ємність ємність, мг/г			Ступінь очищення, %		
		1	4	24	1	4	24	1	4	24
24,0	100	8,8	0,2	0,1	152,0	238,5	239,5	63,3	99,4	99,8
12,0		0,4	0,2	0,1	116,0	118,5	119,0	96,7	98,8	99,2
5,6		0,2	0,0	0,0	54,5	56,0	56,0	97,3	100,0	100,0
2,5		0,2	0,0	0,0	23,5	25,0	25,0	94,0	100,0	100,0
24,0	200	8,0	0,2	0,1	80,0	119,3	119,5	66,7	99,4	99,6
12,0		0,4	0,0	0,0	58,3	60,0	60,0	97,1	100,0	100,0
5,0		0,1	0,0	0,0	24,8	25,0	25,0	99,0	100,0	100,0
2,3		0,1	0,0	0,0	11,3	11,5	11,5	97,8	100,0	100,0
28,0	500	4,0	0,1	0,0	48,0	55,9	56,0	85,7	99,8	100,0
12,0		0,1	0,0	0,0	23,8	24,0	24,0	99,2	100,0	100,0
5,0		0,0	0,0	0,0	10,0	10,0	10,0	100,0	100,0	100,0
2,0		0,0	0,0	0,0	4,0	4,0	4,0	100,0	100,0	100,0
26,0	1000	1,5	0,0	0,0	24,5	26,0	26,0	94,2	100,0	100,0
15,0		0,1	0,0	0,0	15,0	15,0	15,0	99,7	100,0	100,0
5,0		0,0	0,0	0,0	5,0	5,0	5,0	100,0	100,0	100,0
2,0		0,0	0,0	0,0	2,0	2,0	2,0	100,0	100,0	100,0

Не дивлячись на високу сорбційну здатність та ефективність вилучення іонів заліза, застосування частинок магнетиту у вигляді суспензії має свої недоліки. Так як він є дрібнодисперсним сорбентом відбувається постійне винесення частинок магнетиту з розчину та надто повільне його осадження. Одним із рішень цієї проблеми може бути стабілізація часток магнетиту за рахунок введення їх в матрицю полімерного матеріалу. В зв'язку з цим було розроблено новий метод синтезу сорбенту по типу ядро – оболонка. В якості ядра використовували катіоніт КУ-2-8, що являє собою сополімер стирола та дивенілбензола. Для отримання магнетиту в порах та на поверхні ядра попередньо проводили сорбцію іонів двовалентного та тривалентного заліза

у співвідношенні 1:2. Після чого обробляли іоніт розчином луку в заданому діапазоні рН 9...10. Отриманий таким способом сорбент мав задовільні магнітні та механічні властивості. Для визначення сорбційних властивостей синтезованого сорбенту були проведені аналогічні попереднім дослідження вилучення іонів заліза із модельних розчинів близьких до складу природної води.

Для визначення оптимального часу контакту розчину з сорбентом та об'єму сорбенту необхідного для видалення сполук заліза було розраховано ефективність та ємність сорбенту по іонам заліза.

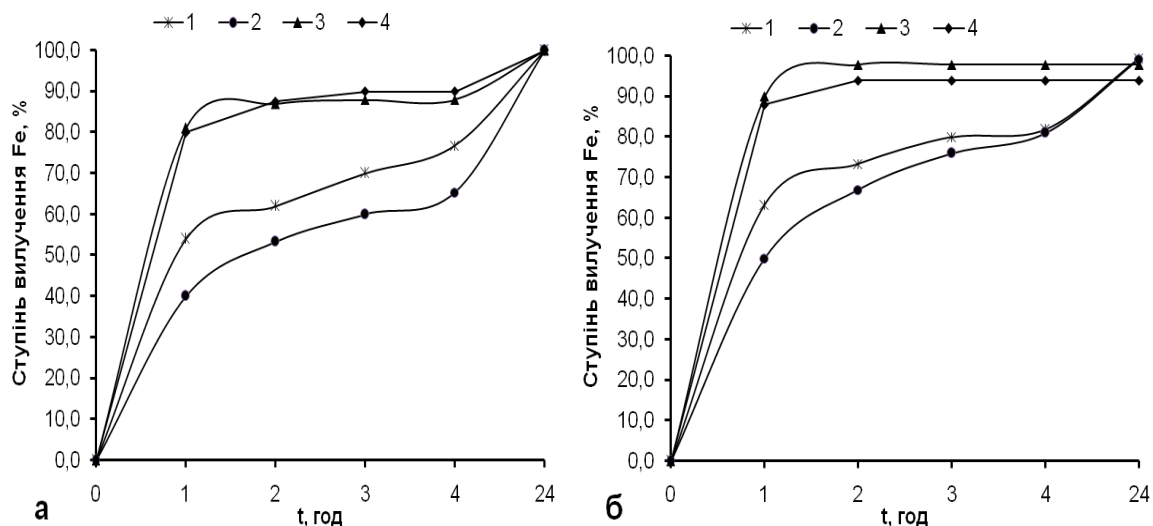


Рис.1. Залежність ступеню вилучення іонів заліза при початкових концентраціях, мг/дм³: 25(1); 15(2); 5(3); 2(4) від часу контакту та об'єму модифікованого магнетитом катіоніту а) 5 см³ та б) 10 см³

Виходячи з отриманих даних спостерігалось значне скорочення часу контакту з сорбентом та відповідне підвищення ступеню вилучення сполук заліза. Вже на протязі першої години відстоювання було зафіксовано зниження концентрацій іонів заліза в розчині. Залишковий вміст заліза становив на рівні 0,3...10 мг/дм³ при відповідних початкових концентраціях 2...25 мг/дм³, незалежно від об'єму сорбенту. А через чотири години на рівні 0,15...5,5 мг/дм³. Загалом очевидно, що для вилучення сполук заліза з розчину при більших початкових концентраціях необхідно більший час контакту незалежно від об'єму модифікованого магнетитом катіоніту. Теж саме спостерігали при зростанні адсорбційної ємності із підвищенням концентрації іонів заліза та часу контакту. Тобто, ступінь очищення зростає із збільшенням кількості заліза, що контактує з фіксованою кількістю сорбенту. При цьому залишкова концентрація заліза може залишатися досить низькою. За концентрації заліза на рівні 25 мг/дм³ досягнуто сорбційної ємності сорбенту 1,25 мг/г за об'єму 5 см³, тоді як за концентрації заліза на рівні 2 мг/дм³ сорбційна ємність була 0,1 мг/г за того ж об'єму. Залишкова

концентрація заліза в розчині в обох випадках була на рівні 0,05...0 мг/дм³ (рис.2).

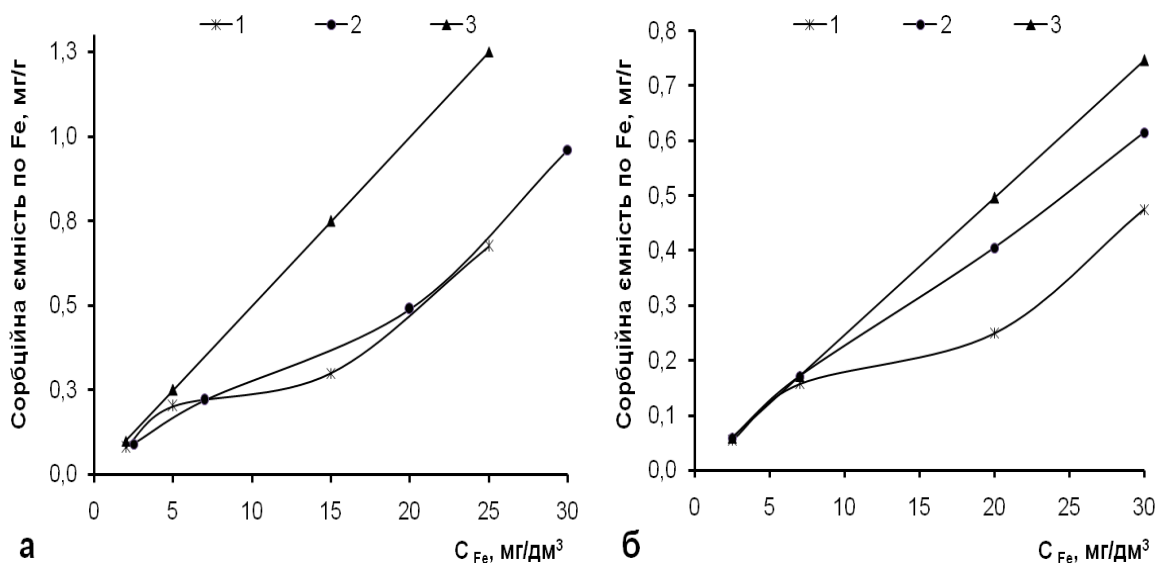


Рис.2. Залежність сорбційної ємності модифікованого магнетитом катіоніту за об'єму а) 5 см³ та б) 10 см³ від початкових концентрацій іонів заліза при різному часі контакту 1 год(1); 4 год(2); 24 год(3)

Слід відмітити, що і в даному випадку очищення води можливе за рахунок паралельно протікаючих трьох процесів. Окиснення заліза до трьохвалентного з послідовним гідролізом і осадженням гідроксиду заліза, за рахунок сорбції іонів заліза на катіоніті в Na⁺ формі на ряду із сорбцією іонів кальцію та магнію, а також сорбції заліза на магнетиті в порах катіоніту. При цьому, магнетит відіграє одночасно роль сорбенту та каталізатору окиснення іонів заліза. Тому, приведені на рис.2 значення сорбційної ємності є умовними показниками розрахованими по зниженню концентрації іонів заліза у розчині за умови, що залізо сорбується на модифікованому катіоніті.

Значний вклад процесу окиснення заліза на модифікованому катіоніті в результати знезалізнення води підтверджується даними по значному підвищенню рН середовища при контакті розчину з сорбентом(рис. 3).

В даному випадку підвищення рН в концентрованих розчинах з 7,7 до 8,5...9,5 та в розведених розчинах з 8,2 до 9,5...10,1 відбувається за рахунок сорбції іонів кальцію та магнію на катіоніті в Na⁺ формі та утворення гідрокарбонату натрію, який є лужним реагентом[11;12]. Разом з цим відомо, що при рН вищих 7,5 процеси окиснення заліза прискорюються. Тому в даному випадку значна швидкість знезалізнення на початковому етапі можлива як за рахунок сорбції так і за рахунок окиснення при підвищенні рН та вільному контакті з повітрям.

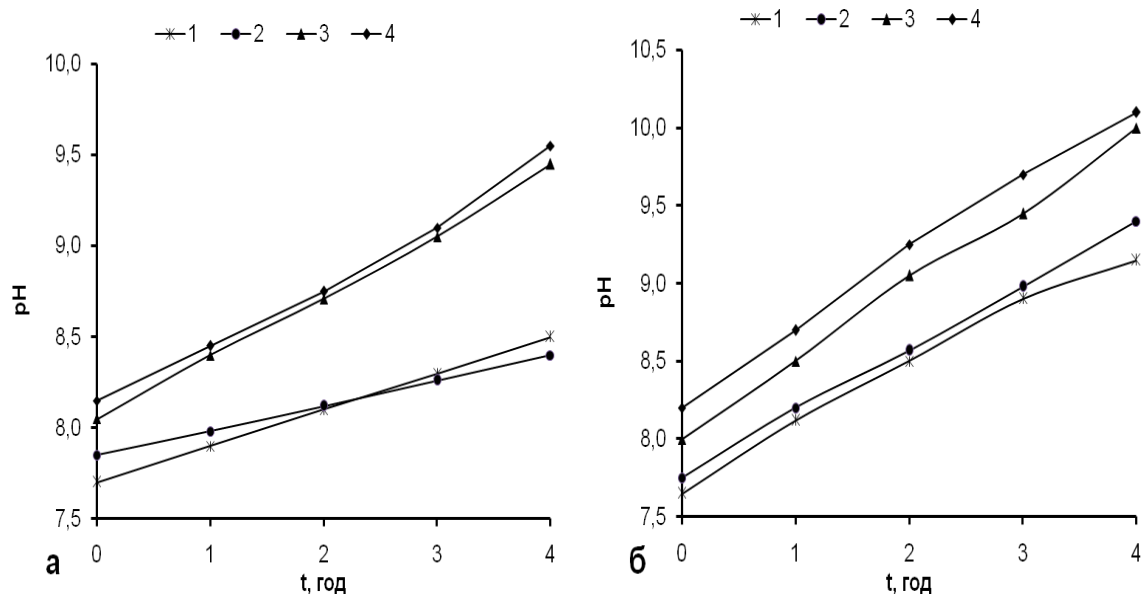


Рис.3. Залежність рН розчину заліза при початкових концентраціях, мг/дм³: 25(1); 15(2); 5(3); 2(4) від часу контакту та об'єму модифікованого магнетитом катіоніту а) 5 см³ та б) 10 см³

Висновки. При застосуванні магнетиту в процесах знезалізнення природних вод відбувається значне прискорення видалення сполук заліза. За низьких концентрацій заліза зниження його вмісту до рівня ГДК досягається за 4 години при дозі 100 мг/дм³ та за 1 годину при дозі 200 мг/дм³. За високих концентрацій ефективне знезалізнення відбувається при дозі магнетиту 500-1000 мг/дм³. Для покращення технологічних параметрів процесу знезалізнення води було розроблено спосіб модифікації катіоніту КУ-2-8 сполуками заліза з отриманням сорбенту модифікованого магнетитом. Встановлено, що застосування такого катіоніту значно прискорює процес очищення води від сполук заліза. Обумовлено це сорбційною та каталітичною властивістю сорбенту, який забезпечує видалення заліза на 50-90% за 1 годину.

Список літератури

1. Чеченин Н.Г. Магнитные наноструктуры и их применение:[учеб. пособие]. М.: Грант Виктория ТК, 2006. 166 с.
2. Ambashta R.D. Water purification using magnetic assistance: A review. / R.D. Ambashta, M. Sillanpaa // J. Hazard. Mat., 2010. Vol. 180. P.38-49.
3. Кубингер У., Сидорин Ю. Ю., Лейнвебер В. Нанокластеры в водоочистке (Российско-Австрийские инновации) // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. М., 2012. Т. 4, № 2. С. 33-37.
4. Somorjai G.A., Tao F., Park J.Y. The nanoscience revolution: Merging of colloid science, catalysis and nanoelectronics// Top. Catal. 2008. No 47. P. 1-14.

5. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.:ФИЗМАТЛИТ, 2007. 416 с.
6. Анисимова Н.Ю., Сенатов Ф.С., Миляева С.И., Киселевский М.В. Исследование сорбционных свойств ферритмагнитных наночастиц // Фундаментальные исследования. 2011. № 11. С. 263-265.
7. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 4. С. 539–574.
8. El Ghandour H., Zidan H. M., Khalil M. M. H. et al. Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles // Int. J. Electrochem. Sci. 2012. Vol. 7. P. 5734–5745.
9. Ларин Г.Г., Викторова А.В., Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Получение наночастиц Fe_3O_4 методом старения осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$ // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27, №6. С.104-107.
10. Егунова О.Р., Герман С.В., Врабие Я.А., Штыков С.Н. Синтез монодисперсного магнетита: влияние температуры, концентрации гидроксида натрия и лимонной кислоты на размер наночастиц // Изв. Саратовск. ун-та. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2015. Т.15. № 4. С. 10-15.
11. Гомеля И.Н., Омельчук Ю.А., Радовенчик В.М. Оценка эффективности ионитов КУ-2-8 и Aqualine К – 100 FC при умягчении воды в присутствии ионов железа // Экотехнологии и ресурсосбережение. 2008. №3. С. 62-65.
12. Гомеля И.Н., Омельчук Ю.А., Радовенчик В. М. Влияние ионов железа на эффективность натрий-катионного умягчения воды на катионите КУ-2-8 // Збірник наукових праць СНУЯЕ та П. 2007. Вип.3(23). С. 174-179.

Стаття надійшла до редакції 30.04.17