

# Удаление мышьяка из питьевой воды при помощи цирконий-марганцевого композитного сорбента

Р. Кемалова<sup>1\*</sup>, К. Сорочкина<sup>2</sup>, Х. Ратнавира<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт", 03056, пр. Победы, 37, Киев, Украина

<sup>2</sup> Украинский государственный химико-технологический университет, 49000, пр. Гагарина, 8, Днепропетровск, Украина

<sup>3</sup> Norwegian University of Life Sciences, PO Box 5003-IMT, 1432 Aas, Norway

\* E-mail: [rade.kemalova@gmail.com](mailto:rade.kemalova@gmail.com); тел.: +38 050 93 79 456

## Аннотация

Цирконий-марганцевый композитный сорбент был исследован в качестве адсорбента для удаления мышьяка из питьевой воды. Проведена серия опытов для определения оптимальной дозы адсорбента. Было исследовано влияние pH раствора (от 4 до 10) на эффективность удаления мышьяка с помощью Zr-Mn адсорбента. Была исследована кинетика адсорбции мышьяка для определения времени установления равновесия для процесса адсорбции. Экспериментальные данные As (III) и As (V) соответствуют подобранной модели псевдо-второго порядка. Определена адсорбционная емкость Zr-Mn адсорбента путем построения и исследования изотермы адсорбции. По величине коэффициентов регрессии (R<sup>2</sup>) и из-за низкой концентрации мышьяка в исходных растворах модель Генри больше подходит для описания поведения адсорбции как для As(V), так и для As (III). Максимальная адсорбционная емкость, рассчитанная из уравнения Ленгмюра, составляет 16,8 мг/г для As (III), и 113,9 мг/г для As (V). Также было исследовано влияние присутствия других анионов на процесс адсорбции, таких как SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и Cl<sup>-</sup>.

**Ключевые слова:** Мышьяк, цирконий-марганцевый композитный сорбент, адсорбция, питьевая вода.

## 1. Введение

Загрязнение природной воды мышьяком является проблемой во всем мире. В настоящее время многие страны сталкиваются с этой проблемой, среди них США, Китай, Чили, Бангладеш, Тайвань, Мексика, Аргентина, Индия и другие [1, 2]. Таким образом, миллионы людей подвергаются огромному риску для здоровья из-за высокой токсичности мышьяка.

Содержание мышьяка в грунтовых водах разных стран варьируется и может достигать сотен (например, США, Чили, Мексика) и тысяч (например, Бангладеш, Индия, Аргентина) мкг As/л. Предельно допустимая концентрация мышьяка в питьевой воде составляет 50 мкг/л. Рекомендованное Агентством по охране окружающей среды США и Всемирной организацией здравоохранения значение составляет 10 мкг/л [3].

Мышьяк внесен в список опасных материалов и является канцерогеном (приводит к раку легких и кожи). Отравление мышьяком может привести к поражениям кожи, гиперкератозу, раку кожи, заболеваниям печени и т.д. [2].

Мышьяк существует в нескольких валентных состояниях. Валентность мышьяка играет важную роль в его поведении и токсичности в водной системе. Согласно Национальной академии наук США, As (III) считается более токсичным, чем As (V). Трехвалентный мышьяк в 60 раз более токсичный, чем пятивалентный. Неорганические соединения мышьяка в 100 раз более токсичны, чем органические [1-4].

Традиционными технологиями удаления мышьяка, являются: коагуляция, электрокоагуляция, мембранная фильтрация, адсорбция и др. Удаление As (III) является более сложным, чем As (V). Для достижения более высокой эффективности удаления As (III),

процессы очистки обычно включают в себя стадию предварительного окисления арсенита в арсенат.

Одним из наиболее эффективных способов удаления мышьяка является адсорбция, которая может быть использована не только в промышленных масштабах, но и в домашних хозяйствах. Последний фактор является очень важным, потому что в основном проблема мышьяка загрязненных вод возникает в районах, не имеющих централизованных систем питьевого водоснабжения. Кроме того с помощью адсорбции в одновременно возможно удаление как As (III), так и As (V) без предварительной обработки [5, 6].

В качестве сорбентов для удаления мышьяка часто используются активированный уголь, оксиды и гидратированные оксиды металлов. Многие из них не используются в чистом виде из-за низкой прочности, низкой селективности в отношении ионов As (III) или высокой стоимости. Обычно используются материалы, основанные на оксидах железа и алюминия. Но они имеют достаточно низкую емкость по отношению к арсениту, а в случае железа, обладают низкой прочностью и стойкостью к воздействию агрессивных сред, что снижает их области применения.

Гидратированный оксид циркония имеет уникальную селективность по отношению к многовалентным анионам (например, арсенатам, арсенитам фосфатам, боратам, карбонатам, хроматам, молибдатам) за счет гидроксил-гидратного покрытия и положительного поверхностного заряда. Кроме того, гидратированный оксид циркония устойчив к воздействию кислот, щелочей, окислителей и восстановителей, что выгодно выделяет его на фоне других материалов для удаления мышьяка.

Для улучшения сорбционных и физико-химических свойств адсорбентов используют бинарные композитные составы [4, 7].

## 2. Методы и материалы

### 2.1 Материалы

Сорбент был синтезирован следующим способом: исходный раствор солей ( $ZrOCl_2$ ,  $MnCl_2$ ) с концентрацией металла С ( $Me$ )=1М смешивают при молярном соотношении  $Zr:Mn = 10:1$ . Смесь нагревают до  $100^\circ C$  в присутствии мочевины при молярном соотношении  $Me:CO(NH_2)_2 = 1:3$ . Полученный в результате золь добавляют по каплям в двухслойный раствор (масло и щелочь), для формирования гелеобразной структуры.. Гранулы гидроксида металла промывают деионизированной водой и сушат при  $200^\circ C$  в течение 24 ч.

Растворы мышьяка были приготовлены с концентрацией  $4 \text{ г/дм}^3$ .  $Na_2HAsO_4 \times 7H_2O$  использовался для приготовления раствора пятивалентного мышьяка, а  $Na_2AsO_2$  – для трехвалентного. Образцы загрязнённой воды с необходимыми концентрациями приготовлены путем смешивания исходных растворов с водопроводной водой.

### 2.2 Эксперименты

Проведена серия экспериментов для определения оптимальной дозы адсорбента: в стеклянных банки, содержащие 250 мл загрязненной мышьяком воды загружали необходимую дозу адсорбента: 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3 г. Образцы перемешивались в течение 18 часов на магнитной мешалке при комнатной температуре.

Были проведены исследования изотермы адсорбции. Исходные концентрации растворов варьировались от 100 до 300 мкг/л. Эксперимент проводился следующим образом: 0,05 г адсорбента помещают в стеклянные банки и заливают 250 мл загрязненной мышьяком воды. Растворы перемешивались в течение 18 ч на магнитной мешалке при комнатной температуре.

Для изучения влияния сосуществующих в воде анионов в пробы воды объемом 250 мл с концентрацией от 100 до 300 мкг/л были добавлены анионы  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$  и  $Cl^-$ .

Концентрация сосуществующих анионов 1 ммоль/л. Количество адсорбента в каждой пробе 0,05 г. Растворы перемешивают в течение 18 ч при комнатной температуре.

Было проведено кинетическое исследование. В каждом опыте 0,05 г адсорбента загружали в стеклянный сосуд и добавляли 250 мл исследуемой воды (концентрации мышьяка 100 мкг/л). Пробы воды перемешивают в течение различного времени: от 0,5 до 18 ч.

С целью изучения влияния рН на процесс адсорбции в пробах воды (100 мкг As/л) объемом 250 мл регулировали начальное значение рН в интервале от 4 до 10 путем добавления HCl и NaOH.

### 2.3 Аналитические методы

Содержание мышьяка определялось при помощи масс-спектрометрии (масс-спектрометр Agilent 8800 ICP-MS).

Данный анализ дает общее содержание мышьяка в воде (As(III) + As(V)). Поэтому для определения концентрации ионов необходимо пропустить 200-250 см<sup>3</sup> исследуемого образца воды через ионообменную колонку (смола Dowex 21K XLT). При этом As(V) сорбируется смолой, а As(III) остается в растворе.

Таким образом, получают два образца для анализа на масс-спектрометре: один даст общее содержание мышьяка As(tot) (до ионного обмена), другой – содержание As(III) (после ионного обмена). Концентрация As(V) определяется по разнице:

$$\text{As(V)} = \text{As(tot)} - \text{As(III)}.$$

## 3. Результаты

### 3.1 Влияние дозы адсорбента

Эффективность удаления мышьяка возрастает с увеличением количества адсорбента. Хотя эффективность удаления изменяется не существенно: от 97,5% ( $m_{\text{адс}} = 0,05$  г) до 99,6% ( $m_{\text{адс}} = 0,3$  г) (рис. 1). Таким образом, даже наименьшее количество сорбента  $m_{\text{адс}} = 0,05$  г обеспечивает очень высокую степень очистки, а остаточное содержание общего мышьяка составляет 2,9 мкг/л, что соответствует стандартам ВОЗ по концентрации мышьяка в питьевой воде.

Для дальнейших экспериментов выбрана доза адсорбента 0,05 г.

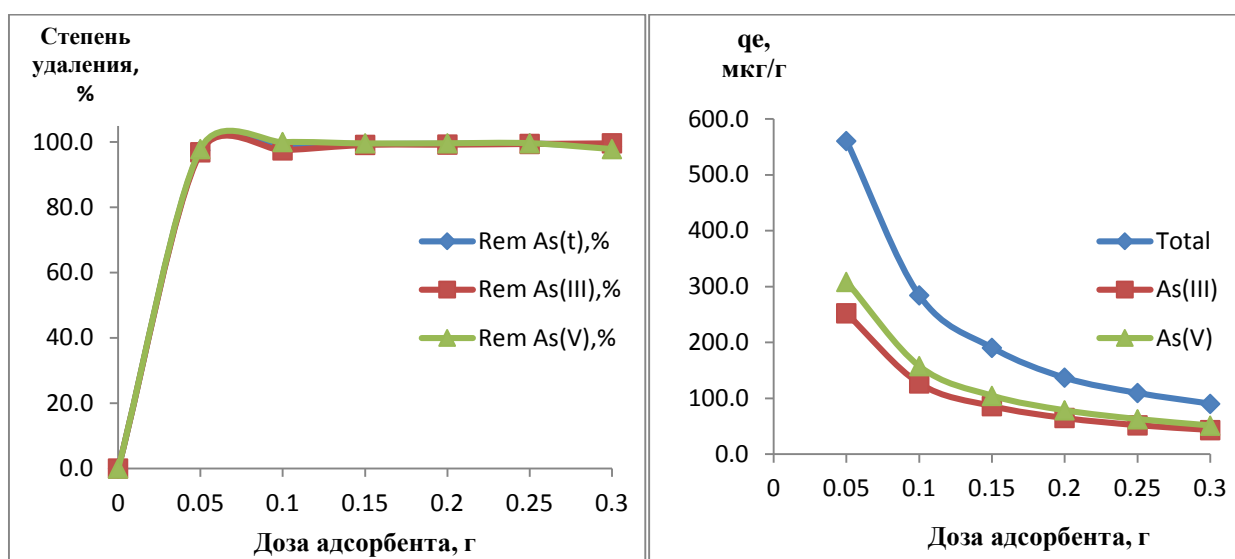


Рисунок 1. Влияние дозы адсорбента на степень удаления мышьяка.

### 3.2 Влияние pH

Было исследовано влияние pH раствора (от 4 до 10) на эффективность удаления мышьяка с помощью Zr-Mn адсорбента.

Влияние pH на адсорбцию As (III) и As (V) показано на рис. 2.

pH играет важную роль в адсорбционных процессах, так как свойства поверхности адсорбентов и то, в виде какого соединения присутствует мышьяк, сильно зависит от величины pH воды [5, 7, 8].

Как видно из графика, самая высокая степень очистки была достигнута при pH < 5.

As(III) и As(V) могут сосуществовать в растворе в течение всего процесса за счет окислительно-восстановительных реакций. При pH > 7,5 поверхность адсорбента положительно заряжена и, таким образом, привлекает доминирующие ионы As (V), что способствует более высокой эффективности удаления в этом диапазоне pH.

Значение pH в процессе существенно не изменяется при начальном pH от 6 до 8. Степень удаления мышьяка выше 95%. Остаточное содержание общего мышьяка не превышает 4,6 мкг As /л

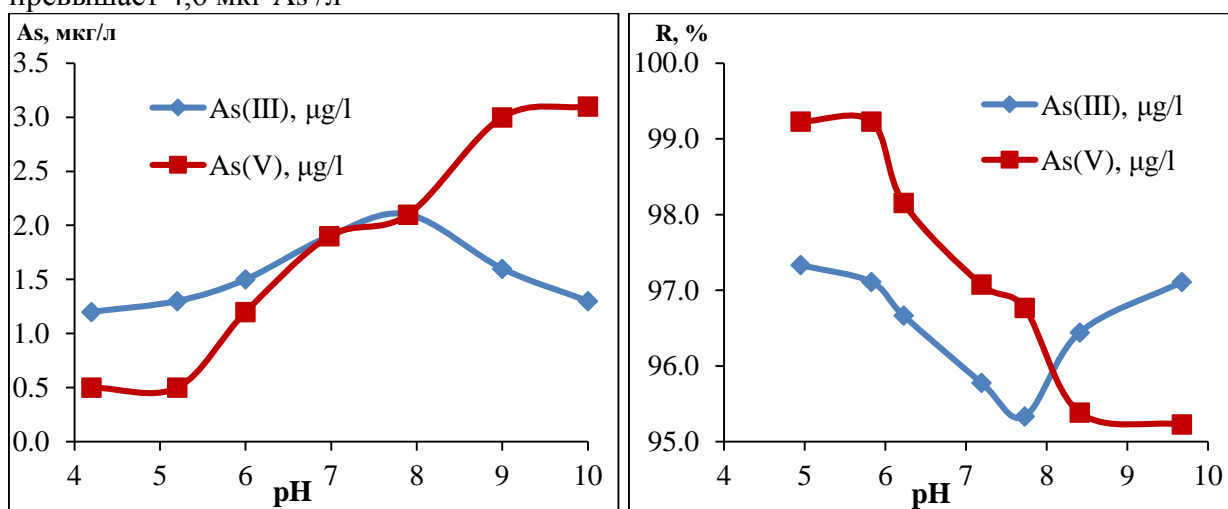


Рисунок 2. Влияние pH на адсорбцию As(V) и As(III).

### 3.3 Кинетика адсорбции

Исследована кинетика адсорбции мышьяка с целью определения времени установления равновесия для процесса адсорбции. Рисунок 3а показывает изменение количества адсорбированного мышьяка в зависимости от времени контакта.

Процесс адсорбции может быть разделен на два этапа. На первом этапе скорость адсорбции высока, и в течение 1 часа была достигнута эффективность удаления для обоих As (III) и As (V) более 80%, хотя адсорбция As (V) произошло быстрее, чем As (III).

После 12 часов эффективность удаления была более 96%, как для As (III) и As (V). Для обоих As (III) и As (V) экспериментальные данные соответствуют модели псевдо-второго порядка.

Кинетическая модель псевдо-второго порядка для моделирования кинетики (рис. 3б).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (1)$$

$k_2$  – константа скорости реакции псевдо-второго порядка (г/(мг мин));  $q_e$  и  $q_t$  – количество вещества, адсорбированного в момент равновесия, и в любое время  $t$  (мг/г) соответственно [8].

Параметры кинетики приведены в таблице 1. Значения коэффициентов регрессии (R2) показывают, что экспериментальные данные соответствуют модели псевдо-второго порядка.

Значение  $k_2$  для адсорбции As (V) выше, чем для адсорбции As (III) при тех же экспериментальных условиях. Это говорит о том, что удаление As (V) было быстрее, чем As (III) [8].

Таблица 1 Кинетические параметры адсорбции As (V) и As (III)

	$q_e$ [ $\mu\text{g/g}$ ]	$k_2$ [ $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ ]	R2
A(III), $\mu\text{g/g}$	271,7391	0,294483	0,9999
A(V), $\mu\text{g/g}$	317,4603	1,130125	0,9999
A(total), $\mu\text{g/g}$	588,2353	0,242653	0,9999

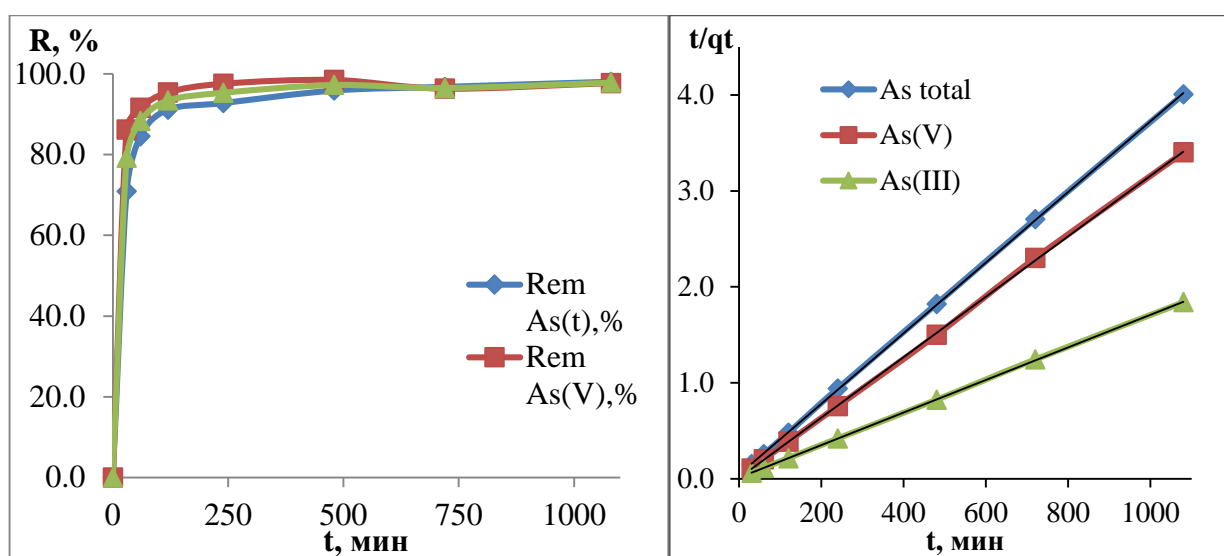


Рисунок 3. Кинетика адсорбции мышьяка

### 3.4 Изотерма адсорбции

Адсорбционная емкость Zr-Mn адсорбента определена путем изучения изотермы адсорбции. Концентрация исходного раствора изменялась от 100 до 300 мкг As/л.

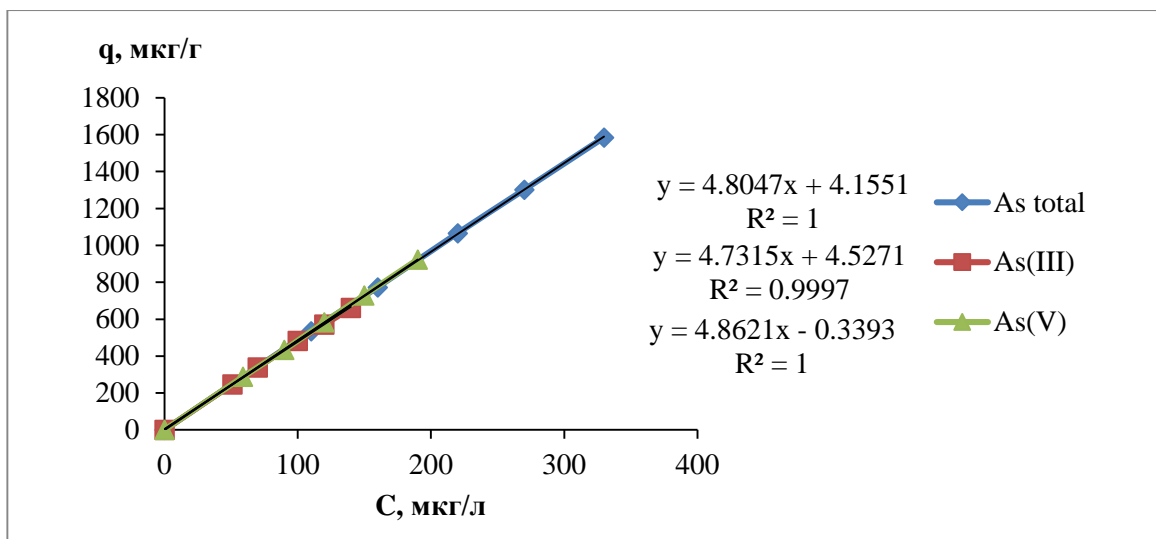
Модели Генри, Ленгмюра и Фрейндлиха были использованы для описания изотермы адсорбции (см. рис. 4 а, б, в), которые описываются следующими уравнениями соответственно:

$$q = KC; \quad (2)$$

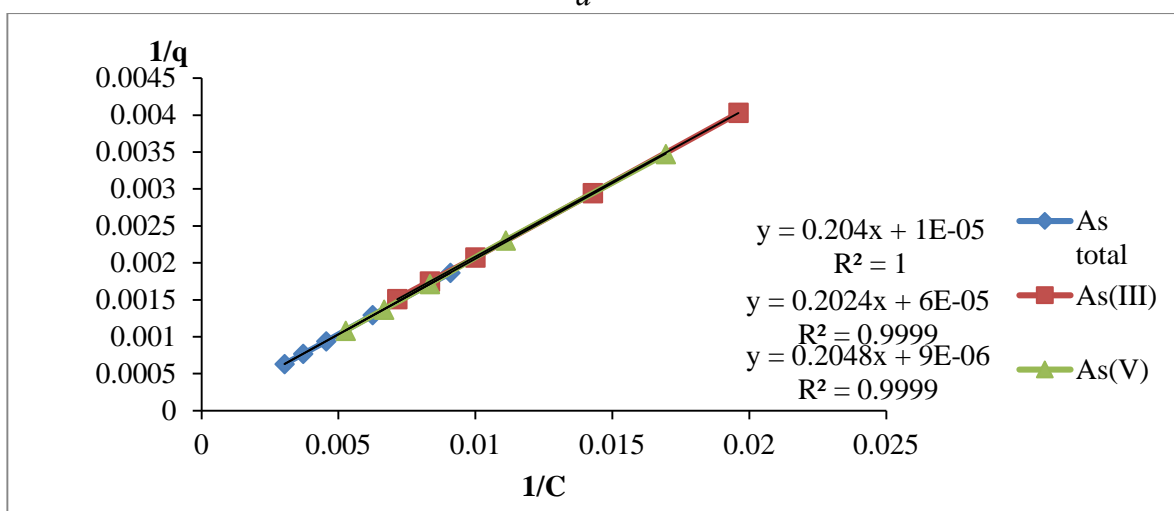
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}; \quad (3)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K; \quad (4)$$

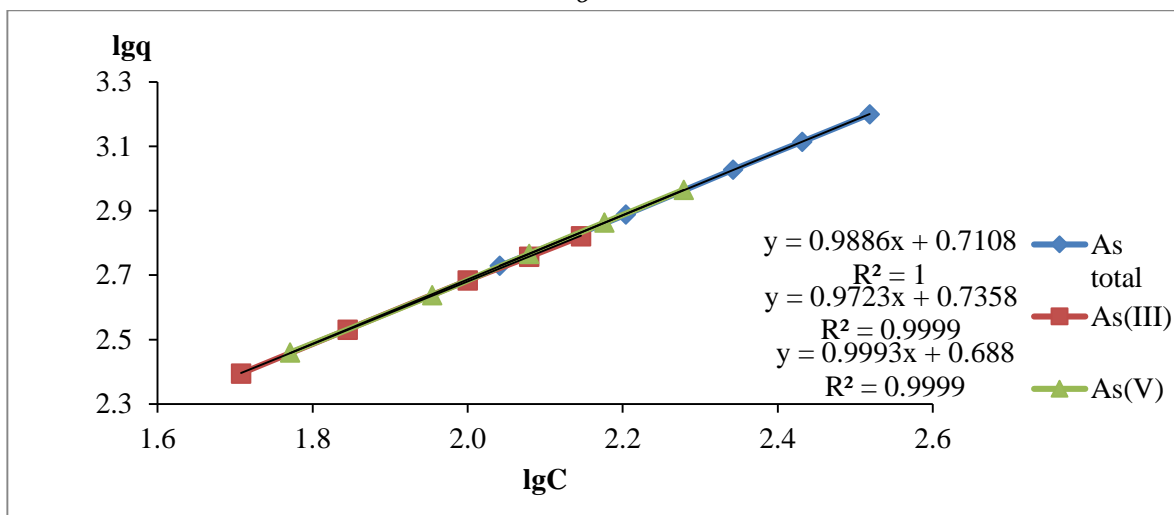
где  $q_e$  – это количество мышьяка, адсорбированного в равновесии (мг/г),  $C_e$  – равновесная концентрация адсорбата (мг/л),  $q_{max}$  и  $b$  – максимальное адсорбционная емкость и константа адсорбции, соответственно, константа Фрейндлиха  $K$  и  $1/n$  – адсорбционная способность и интенсивность адсорбции соответственно [9, 10].



a



б



в

**Рисунок 4** Изотермы адсорбции Генри (а), Ленгмюра (б) и Фрейндлиха (в)

Параметры адсорбции, рассчитанные исходя из изотерм, представлены в таблице 2. По величине коэффициентов регрессии ( $R^2$ ) и из-за низкой концентрации мышьяка в исходных растворах модель Генри больше подходит для описания поведения адсорбции As(V) и As(III).

Константы адсорбции As (III) и As (V) различаются несущественно. Это означает, что для As (III) и As (V) процесс адсорбции протекает одинаково.

Максимальная адсорбционная емкость, рассчитанная из уравнения Ленгмюра составляет 16,8 мг/г для As (III) и 113,9 мг/г для As (V).

**Таблица 2** Параметры изотерм адсорбции Генри, Ленгмюра и Фрейндлиха

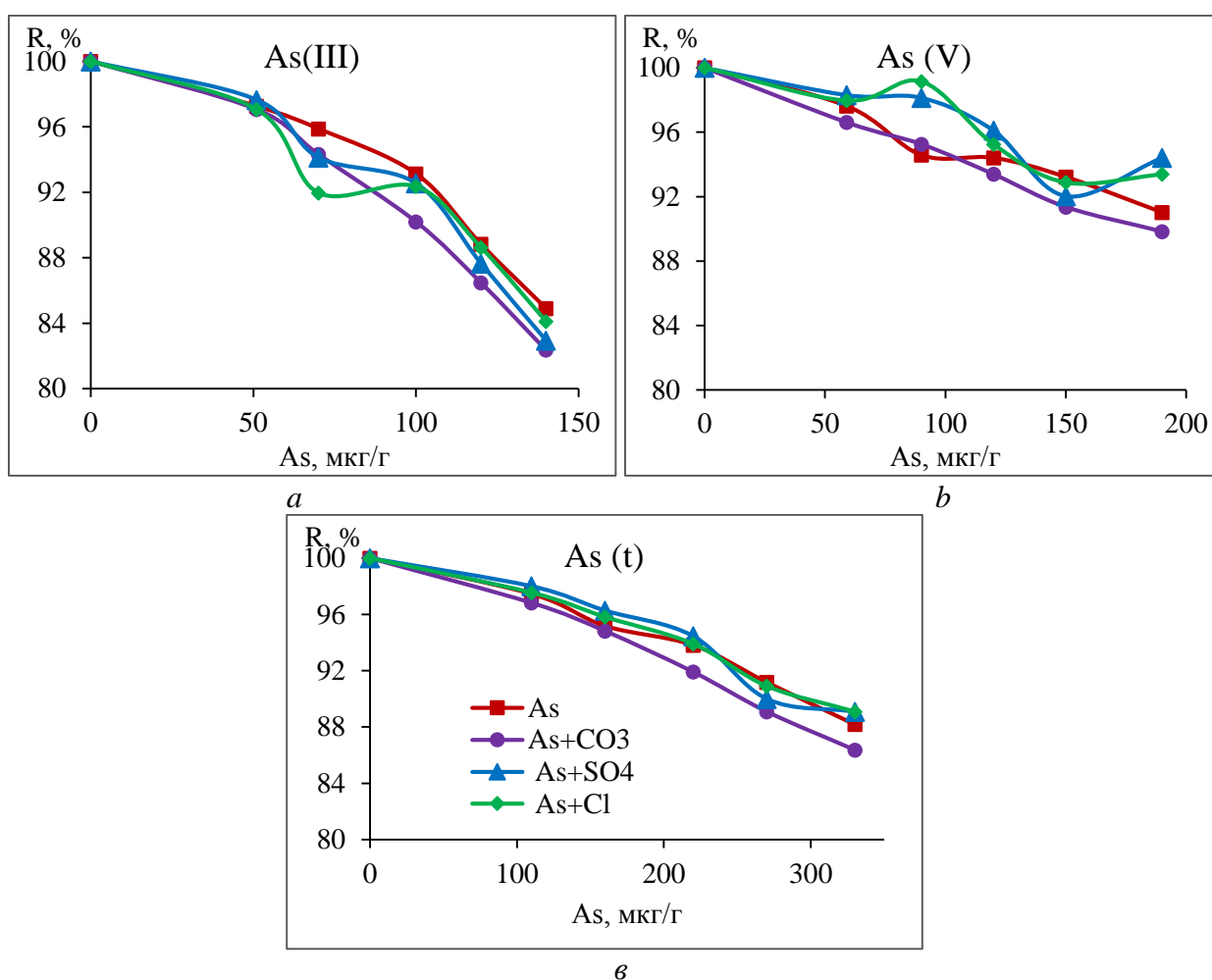
As species	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха			Модель	
	qm, mg/g	b	R2	k	n	R2	k	R2
As(total)	76,68712	0,0639206	1	0,7108	1,01215	1	4,8047	1
As(III)	16,80672	0,2940304	0,9999	0,7357	1,02881	0,99986	4,7315	0,9997
As(V)	113,8952	0,0428613	0,9999	0,688	1,001	0,9999	4,8621	1

### 3.5 Влияние сосуществующих анионов

В природной воде присутствует много компонентов, некоторые из них могут конкурировать с мышьяком за доступные места адсорбции или взаимодействовать с самим мышьяком и, таким образом, снижать эффективность удаления мышьяка.

Исследовано влияние присутствия других анионов, таких как  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$  и  $Cl^-$  при концентрации анионов 1 ммоль / л. Результаты представлены на рис. 5.

Эффективность удаления мышьяка снизилась незначительно. Хотя карбонат-анион оказал большее влияние на процесс адсорбции, особенно As (V) по сравнению с анионами сульфата и хлора. Это может быть вызвано борьбой за центры адсорбции между карбонатом и ионами мышьяка [8, 11].



**Рисунок 5** Влияние сосуществующих анионов на степень удаления As(V) (а), As(III) (б), общего мышьяка (в).

#### 4. Выводы

Цирконий-марганцевый композитный сорбент был исследован в качестве адсорбента для удаления мышьяка из питьевой воды.

Проведена серия экспериментов для определения оптимальной дозы адсорбента. Исследовано влияние pH раствора (от 4 до 10) на эффективность удаления мышьяка с помощью Zr-Mn адсорбента. Самая высокая степень очистки была достигнута при  $\text{pH} < 5$ . Степень удаления мышьяка выше 95%. Остаточное содержание общего мышьяка не превышает 4,6 мкг As/л. Исследована кинетика адсорбции мышьяка. В течение 1 часа адсорбировано более 80% As (III) и As (V), хотя адсорбция As (V) прошла быстрее, чем адсорбция As (III). Для обоих As (III) и As (V) экспериментальные данные соответствуют модели псевдо-второго порядка. Значение  $k_2$  для адсорбции As (V) выше, чем для адсорбции As (III) при тех же экспериментальных условиях. Это говорит о том, что удаление As (V) было быстрее, чем As (III). Адсорбционная емкость Zr-Mn адсорбента определена путем изучения изотермы адсорбции. Модели Генри, Ленгмюра и Фрейндлиха были использованы для описания изотермы адсорбции. По величине коэффициентов регрессии ( $R^2$ ) и из-за низкой концентрации мышьяка в исходных растворах модель Генри больше подходит для описания поведения адсорбции As(V) и As(III). Исследовано влияние присутствия посторонних анионов, таких как  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$ . Эффективность удаления мышьяка снизилась незначительно. Хотя карбонат-анион оказал большее влияние на процесс адсорбции по сравнению с анионами сульфата и хлора.

#### Список литературы

- C. K. Jain, I. Ali, Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques, *Wat. Res.* Vol. 34, No. 17, (2000) 4304±4312,
- M. Karim, Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh, *Wat. Res.* Vol. 34, No. 1(2000) 304±310,
- B.K. Mandal, K.T. Suzuki, Arsenic round the world: a review, *Talanta* 58 (2002) 201– 235
- G. Zhang, A. Khorshed, J. Paul Chen, *Journal of Colloid and Interface Science* 397 (2013) 137–143
- Y. Zheng, L. Yu, D. Wu, J. P. Chen, Simultaneous removal of arsenate and arsenite by a nanostructured zirconium–manganese binary hydrous oxide: Behavior and mechanism, *Chemical Engineering Journal* 188 (2012) 15 – 22
- M. Avilés, S.E. Garrido, M.V. Esteller, J.S. De La Paz, C. Najera, J. Cortés, Removal of groundwater arsenic using a household filter with iron spikes and stainless steel, *Journal of Environmental Management* 131 (2013) 103 – 109
- D. Mohan, C. U. Pittman Jr, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review, *Journal of Hazardous Materials* 142 (2007) 1–53
- J. Wang, W. Xu, L. Chen, X. Huang, J. Liu, Preparation and evaluation of magnetic nanoparticles impregnated chitosan beads for arsenic removal from water, *Chemical Engineering Journal* 251 (2014) 25–34
- Y. Ma, Y. Zheng, J. P. Chen, A zirconium based nanoparticle for significantly enhanced adsorption of arsenate: Synthesis, characterization and performance, *Journal of Colloid and Interface Science* 354 (2011) 785–792
- S. Mandal, M. K. Sahu, R. K. Patel, Adsorption studies of arsenic(III) removal from water by zirconium polyacrylamide hybrid material (ZrPACM-43), *Water Resources and Industry* 4 (2013) 51–67
- Y. Zheng, L. Yu, J. P. Chen, Removal of methylated arsenic using a nanostructured zirconia-based sorbent: Process performance and adsorption chemistry, *Journal of Colloid and Interface Science* 367 (2012) 362–369