

О.П. ХОХОТВА, кандидат технічних наук,  
Ю.І. АВЕТІСЯН, аспірант  
Національний технічний університет України "Київський політехнічний  
інститут"

### ВИДАЛЕННЯ З ВОДИ ІОНІВ МІДІ МОДИФІКОВАНИМ ФЕРИТНИМ СОРБЕНТОМ

*Проведено дослідження сорбції  $Cu^{2+}$  з розчинів концентрації 50 мг/л в присутності іонів кальцію в концентраціях до 400 мг/л, немодифікованим та модифікованим 2% розчином тіокарбамида ферромагнетиком. Отримані результати показали, що модифікований ферромагнетик забезпечує більш глибоке очищення та знижує чутливість процесу до солей жорсткості.*

**Ключові слова:** сорбція, феррит, магнетит, мідь, модифікація сорбенту.

*Проведены исследования сорбции  $Cu^{2+}$  из растворов концентрации 50 мг/л в присутствии ионов кальция в концентрациях до 400 мг/л, немодифицированным и модифицированным 2% раствором тиокарбамида ферромагнетиком. Полученные результаты показали, что модифицированный ферромагнетик обеспечивает более глубокую очистку и снижает чувствительность процесса к солям жесткости.*

**Ключевые слова:** сорбция, феррит, магнетит, медь, модификация сорбента.

*The sorption of  $Cu^{2+}$  from the solutions with concentration 50 mg/l with the presence of ions of calcium in concentration up to 400 mg/l on non-modified and modified by 2% solution of tiocarbamide ferromagnetics were studied. The results showed the modified ferromagnetic provides deeper purification and reduces sensitivity of process before hardness salts.*

**Key words:** sorption, ferrites, magnetite, cuprum, modification of sorbent.

Зі швидким розвитком багатьох галузей промисловості, стічні води забруднені іонами важких металів потрапляють у навколишнє середовище все частіше. На відміну від органічних забруднень, важкі метали практично не піддаються біологічному розкладанню і мають тенденцію накопичуватися в живих організмах, а більшість іонів важких металів, як відомо, є токсичними або канцерогенними. Особливе занепокоєння викликає недостатній рівень

очистки промислових стічних вод, що містять такі токсичні важкі метали як цинк, мідь, нікель, ртуть, кадмій, свинець і хром.

В контексті все більш жорстких вимог нормативного законодавства в галузі охорони довкілля сьогодні тема видалення іонів важких металів є пріоритетною, зокрема, розробка нових та вдосконалення існуючих методів водовідведення. Метою даної роботи було розглянути методи видалення важких металів іонів важких металів із стічних вод сорбцією на феритах.

### **Методи досліджень**

Синтез феромагнетика проводили наступним чином. Наважки солей заліза  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  у співвідношенні  $[\text{Fe(II)}]/[\text{Fe(III)}] = 1/2$  окремо розчиняли в  $40 \text{ см}^3$  дистильованої води, у розчин  $\text{Fe}^{3+}$  додавали розчин тіокарбаміду у кількості, щоб створити 2% концентрацію у  $100 \text{ см}^3$  кінцевого розчину, розчини солей заліза змішували і доводили до рН 10...10,5 10%-м розчином  $\text{NaOH}$ . В інших дослідах тіокарбамід додавали у суміші з 10%  $\text{NaOH}$ . Отриману суспензію відстоювали, відмивали дистильованою водою до нейтрального значення рН, після чого суспензію доводили до об'єму  $100 \text{ см}^3$ , переливали у ємність для зберігання та витримували 12 годин.  $1 \text{ см}^3$  суспензії містить 25 мг феромагнетика.

Досліджували залежність сорбції іонів  $\text{Cu}^{2+}$  на модифікованому і немодифікованому магнетиті від рН середовища. Для цього готували серію розчинів  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  з концентрацією по іонам міді  $100 \text{ мг/см}^3$  з різним значенням рН в діапазоні 4...7, в кожен з яких вносили по  $4 \text{ см}^3$  суспензії фериту і перемішували на магнітній мішалці протягом 3 годин. Величину рН суміші контролювали протягом процесу сорбції, підтримуючи її на початковому рівні. Загальний час контакту складав 24 години.

Потім проби відфільтровували і визначали залишковий вміст іонів міді фотометричним методом за розробленою методикою: відфільтрований розчин в кількості  $1\text{-}20 \text{ см}^3$  вносять до мірної колби місткістю  $25 \text{ см}^3$ , додають  $0,5 \text{ см}^3$  хлоридно-аміачного буферного розчину,  $0,5 \text{ см}^3$  5% розчину Трилону Б, та  $0,1 \text{ см}^3$  5% розчину диетилдитіокарбамату натрію. Після додавання кожного реактиву розчини обережно перемішують. Забарвлені розчини фотометрують на КФК-2 протягом 10 хвилин за довжини хвилі 440 нм в кюветах з товщиною шару 1 см відносно холостого розчину.

Для побудови ізотерм сорбції суспензії фериту по  $0,1 \text{ г}$  поміщали у склянки з модельними розчинами  $\text{Cu}^{2+}$  об'ємом  $100 \text{ см}^3$  у діапазоні концентрацій від 50 до  $2500 \text{ мг/дм}^3$  (по  $\text{Cu}^{2+}$ ) при рН 5,5 та витримували в розчині 24 години при постійному перемішуванні. Потім визначали рівноважну концентрацію  $\text{Cu}^{2+}$ .

### **Обговорення результатів.**

Магнітні властивості модифікованого фериту проявлялися через 2...3 дні, і саме цей ферит використовувався у подальших дослідах.

Залежність ефективності видалення іонів міді магнетитом від рН наведена на рис. 1.

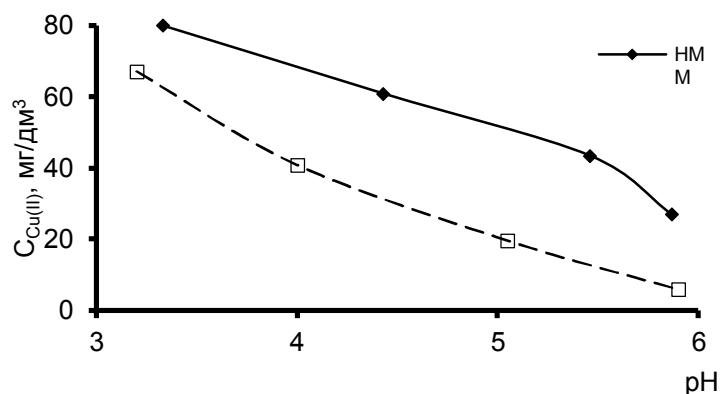


Рис.1. Залежність залишкової концентрації іонів  $Cu^{2+}$  від рН при сорбції немодифікованим (НММ) та модифікованим (ММ) феромагнетитом ( $C_{поч. Cu^{2+}} = 100 \text{ мг/см}^3$ ).

При рН 7 спостерігалось утворення пластівців і випадіння гідроксиду міді в осад. Очевидно, з підвищенням рН зростає ступінь гідратації іонів міді, що позитивно впливає на ефективність їх вилучення. У випадку фериту, модифікованого тіокарбамідом, хелатоутворення іонів міді з азотом та сіркою тіо-групи є додатковим механізмом зв'язування металу з сорбентом. Це проявляється як у вищій ступені очистки, так і у менш різкій залежності величини сорбції від рН.

Ізотерми сорбції на модифікованому і немодифікованому фериті (рис. 2) отримували при рН 5,5, щоб забезпечити максимальну сорбцію і уникнути випадання гідроксидів.

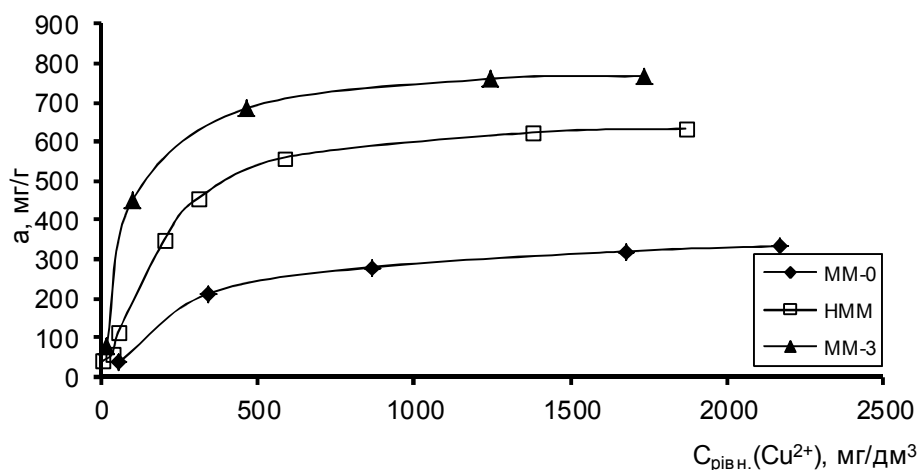


Рис.2. Ізотерми сорбції міді з дистильованої води на немодифікованому фериті (НММ); на модифікованому фериті свіжоприготованому (ММ-0) та через 3 доби (ММ-3).

Користуючись методом найменших квадратів, були розраховані ізотерми Ленгмюра та Фрейндліха у лінійній формі. Розрахунки показали, що найвищі значення коефіцієнту детермінації спостерігаються у разі застосування моделі Ленгмюра (Рис.3), в той час як для моделі Фрейндліха величина  $R^2$  не перевищувала 0,91 (вважається, що модель адекватно описує експериментальні дані, якщо  $R^2 \geq 0,95$ ).

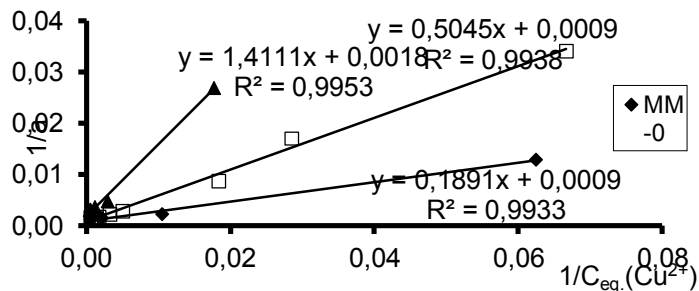


Рис.3. Ізотерми Ленгмюра у лінійній формі для сорбції іонів  $\text{Cu}^{2+}$  на немодифікованому фериті (НММ); на модифікованому фериті свіжоприготованому (ММ-0) та через 3 доби (ММ-3).

Свіжоприготований модифікований тіокарбамідом ферит не проявляв магнітних властивостей і проявляв значно слабші сорбційні властивості, порівняно з немодифікованим феритом. Однак при витримуванні його протягом кількох діб проявлялися магнітні властивості, а з ними і значно зростала гранична сорбційна ємність. Це може бути пояснене упорядкуванням структури фериту і фіксацією на його поверхні молекул тіокарбаміду, які в свою чергу є додатковими активними центрами утримання іонів міді (II).

#### Висновок

Поєднуючи переваги мікроскопічних розмірів часточок фериту і виникнення додаткових активних центрів на поверхні фериту, можна досягти досить глибокого вилучення іонів міді з водних розчинів.

#### Список літератури

1. *Іваненко О.І., Овсянкіна В.О.* Очистка стічних вод від іонів міді(II) феритним методом // Збірка тез доповідей учасників III Всеукраїнської науково-практичної конф. студентів, аспірантів та молодих вчених „Екологія. Людина. Суспільство.” – К.: НТУУ „КПІ”, 2000. – с. 100 – 101
2. *Боженко О.М., Омельчук Ю.А., Гомеля М.Д.* Отримання високоселективних сорбентів для вилучення міді із вод систем охолодження АЕС// Збірник наукових праць СНУАЕТ а П – 2009 – Вип. 4(32). – С. 148-154

Надійшло до редакції 20.05.2014