

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

Кафедра технології неорганічних речовин та
загальної хімічної технології

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»
В. о. завідувача кафедри
_____ Толстопалова Н. М.
(підпис) (ініціали, прізвище)
“ ____ ” _____ 2017 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 8.05130101 – Хімічні технології неорганічних речовин
(код і назва)

на тему: Видалення сполук арсену із водних розчинів за допомогою
сорбційного методу

Виконала: студентка 6 курсу, групи ХН-51м

_____ Яцентюк Іванна Валентинівна _____
(прізвище, ім'я, по батькові) (підпис)

Науковий керівник _____ к.т.н., доц., Толстопалова Н.М.
_____ (посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Консультант _____
(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали) (підпис)

Рецензент _____ ст.н.сп., к.т.н. макарова Н.В.
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць
інших авторів без відповідних
посилань.

Студент _____
(підпис)

Київ – 2017 р.

Реферат

Пояснювальна записка 84 стор.; 15 рис.; 15 табл.; 26 посилань.

Об'єкт дослідження – імітати природних вод різного походження, які містять сполуки As (V) .

Предмет дослідження – ефективні методи видалення сполук арсену з природних вод.

Мета роботи полягала в розробці та обґрунтуванні методів, що дозволять з високою ефективністю вилучати сполуки арсену різних ступенів окиснення з природних вод.

Метод дослідження – експериментальний, що включає опрацювання методики визначення концентрації арсену, дослідження ефективності вилучення сполук арсену з модельних водних розчинів різного складу за допомогою методів коагуляції та адсорбції.

Теоретично обґрунтовано відмінність в ефективності видалення різних арсеновмісних сполук.

Пропозиції щодо напрямку подальших досліджень – видалення сполук арсену комбінованим методом, який буде включати на першій стадії коагуляцію, а на заключній – сорбцію.

ПРИРОДНІ ВОДИ, ПОВЕРХНЕВЕ ДЖЕРЕЛО, ДОМІШКИ, АРСЕН, СОРБЦІЯ, КОАГУЛЯЦІЯ, АРСЕНОПРИТ, ДОЗА КОАГУЛЯНТУ, ДОЗА СОРБЕНТУ, СТУПІНЬ ВИЛУЧЕННЯ

Реферат

Пояснительная записка 84 с., 15 рис., 15 табл., 26 ссылок.

Объект исследования – имитаты природных вод разного происхождения, которые содержат As (V) .

Предмет исследования – эффективные методы удаления соединений мышьяка с природных вод.

Цель работы заключалась в разработке и обосновании методов, которые позволяют с большой эффективностью удалять соединения мышьяка разных степеней окисления с природных вод.

Метод исследования – экспериментальный, который включает обработку методики определения концентрации мышьяка, исследование эффективности удаления соединений мышьяка с модельных водных растворов разного состава при помощи методов коагуляции и адсорбции.

Теоретически обосновано отличие в эффективности удаления разных мышьякосодержащих соединений.

Предложения по направлению дальнейших исследований – удаление соединений мышьяка комбинированным методом, который предполагает на первой стадии коагуляцию, а на заключительной - сорбцию

ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ, ПОВЕРХНОСТНЫЕ ИСТОЧНИКИ,
ПРИМЕСИ, МЫШЬЯК, СОРБЦИЯ, КОАГУЛЯЦИЯ, АРСЕНОПИРИТ,
ДОЗА КОАГУЛЯНТА, ДОЗА СОРБЕНТА, СТЕПЕНЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ

Abstract

Explanatory note of 84 pages, 15 fig., 15 tab., 26 links.

Object of research – models of natural water with different origin which contain As (V).

Subject of research – effective methods of removal arsenic compounds from natural water.

The purpose of research work consisted in development and justification methods which allow to remove arsenic compounds in different oxidation degrees from natural water.

The investigation goes by means of experiment. It comprises investigation processing methods determining concentration of arsenic, efficacy of removal arsenic compounds from model aqueous solutions with different compositions using coagulation and adsorption methods.

It was theoretically proved difference in efficiency of removal various arsenic containing compounds.

In regards to furtherance of the research it is removal of arsenic compounds by a combined method, which will include in the first stage coagulation, and in the final - sorption.

NATURE WATERS, SURFACE SOURCE, HOMES ARSENIC,
SORPTION, COAGULATION, IRON ARSENATE, COAGULA DOSE,
SORBENT DOSE, STEP DISCHARGE

ВСТУП

Вода є одним з найголовніших ресурсів нашої планети, оскільки кожна жива істота для своєї життєдіяльності потребує воду, яка не містить шкідливих домішок. Але часто як антропогенні, так і природні фактори роблять воду поверхневих та підземних джерел непридатною для пиття, що робить необхідною її очищення.

Одним з елементів, що часто зустрічаються в природних водах і роблять її непридатною для споживання без спеціальної обробки, є арсен.

У водойми арсен може поступати як внаслідок людської діяльності, так і в результаті природних процесів.

До антропогенних способів надходження арсену в ґрунтові води та атмосферу можна віднести використання арсеновмісних пестицидів, переробку сульфідних руд тощо.

До природних способів надходження арсену відносяться вулканічна активність та вимивання з арсеновмісних гірських порід.

Актуальність теми. Технічний білий арсен містить домішки деяких металів, вугілля тощо. У воді він розчиняється незначно (1,66 г в 100 г води при 15 °C), але добре розчиняється у хлоридній кислоті, в розчинах кальцинованої і каустичної соди. Щільність його 3,7-4,1 г / см³. Молекулярна маса (молекулярна вага) білого арсену 197,84. Білий арсен отруйний, смертельна доза для людини (при прийомі всередину) 0,06-0,2 г.

Найбільшу загрозу здоров'ю людей становлять неорганічні сполуки арсену, що поступають в людський організм з питною водою.

Довготривале надходження сполук арсену з питною водою може призвести до раку крові, легень, шкіри, носових пазух, печінки тощо. До неканцерогенних ефектів можна віднести імунологічні, неврологічні та ендокринні розлади, а також генотоксичну дію.

Крім того, дефіцит арсену викликає затримку росту тварин і деформацію їх кінцівок. Медики встановили, що в малих кількостях арсен надає благотворну дію на організм людини: покращує кровотворення, підвищує засвоєння азоту і фосфору, обмежує розпад білків і послаблює окиснювальні процеси. Ці властивості використовуються при призначенні з лікувальною метою арсеновмісних препаратів. Неорганічні препарати (розчин арсенату (III) натрію, миш'яковистий ангідрид та ін.) призначають при виснаженні, недокрив'ї, деяких шкірних захворюваннях. У стоматологічній практиці застосовують пасту з арсеновмісним ангідридом («білий миш'як»). Органічні препарати арсену застосовуються при лікуванні поворотного тифу, малярії та ряду інших інфекційних захворювань.

Ось чому видалення сполук арсену є вкрай необхідним у процесі підготовки питної води.

Арсен - розсіяний елемент. Вміст у земній корі $1,7 \cdot 10^{-4}\%$ по масі. У морській воді $0,003 \text{ мг / дм}^3$. Цей елемент іноді зустрічається в природі в самородному вигляді, мінерал має вигляд металево блискучих сірих шкарлупок або щільних мас, що складаються з дрібних зерняток.

Відомо близько 200 арсеновмісних мінералів. Досить поширені два природних мінерали арсену у вигляді сульфідів (бінарних сполук із сіркою): оранжево-червоний прозорий реальгар AsS і лимонно-жовтий аурипігмент As_2S_3 . Мінерал, що має промислове значення для отримання арсену, - арсенопірит (арсеновий колчедан) FeAsS або $\text{FeS}_2 \cdot \text{FeAs}_2$ (46% As), також переробляють арсеновий колчедан - льолінгіт (FeAs_2) (72,8% As), скородит FeAsO_4 (27 - 36% As). Велика частина арсену видобувається попутно при переробці арсеновмісних, свинцево-цинкових і інших руд.

Отже, наукове обґрунтування та розробка методів, що дозволять з високою ефективністю вилучати, як As(V), так і As(III), є актуальною задачею для умов України.

Мета і завдання дослідження. Мета роботи полягала в розробці та науковому обґрунтуванні методу, що дозволять з високою ефективністю вилучати сполуки арсену різних ступенів окиснення з природних вод.

Об'єкт дослідження – модельні арсеновмісні водні розчини різного складу.

Предмет дослідження – створення та застосування нового ефективного методу видалення сполук арсену з природних вод.

Особистий внесок полягає у формулюванні мети і визначенні завдань роботи, проведенні теоретичних та експериментальних досліджень, обробці та узагальненні їхніх результатів.

1 СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ВИДАЛЕННЯ СПОЛУК АРСЕНУ З ПРИРОДНИХ ВОД

1.1 Характеристика та географічне поширення сполук арсену присутніх у природних водах

Арсен – широко поширений в земній корі елемент. Його концентрація в середньому становить 2 мг/кг земної кори. У воді, гірських породах та ґрунтах він зустрічається в ступенях окиснення -3, 0, +3 і +5. Найбільш стійкими формами арсену в природних водах є As(III) в відновлювальних умовах та As(V) в окиснювальних [1- 9].



Рисунок 1.1 – Знаходження арсену в світі

Більшість арсену потрапляє у воду або з природних родовищ в землі або з промислових і сільськогосподарських забруднень. Арсен є природним елементом земної кори. Він використовується в

промисловості і сільському господарстві, а також для інших цілей. Він також є побічним продуктом спалювання гірничорудної та вугільної промисловості [8].

Токсичність сполук арсену відома з давніх часів. Середня напівлетальний доза (LD50) арсеновмісних речовин становить від 0,014 до 0,185 г / кг. Хронічний арсенікоз починає розвиватися при дозах в 1000 разів нижче напівлетальної [13].

Оскільки деякі наслідки впливу арсену на організм незворотні, основною медико-санітарної мірою охорони здоров'я є попередження появи його домішок у питній воді [14]. З цієї метою ВООЗ, а слідом за нею і регулюючі органи більшості країн, знизили гранично допустиму концентрацію арсену у питній воді з 50 до 10 мкг / дм³. Межа 10 мкг / дм³ становлена і діючими в Україні вимогами до якості питної води [15].

У водойми арсен може поступати як внаслідок людської діяльності, так і в результаті природних процесів.

Схема кругообігу арсену в природі наведена на рисунку 1.2.

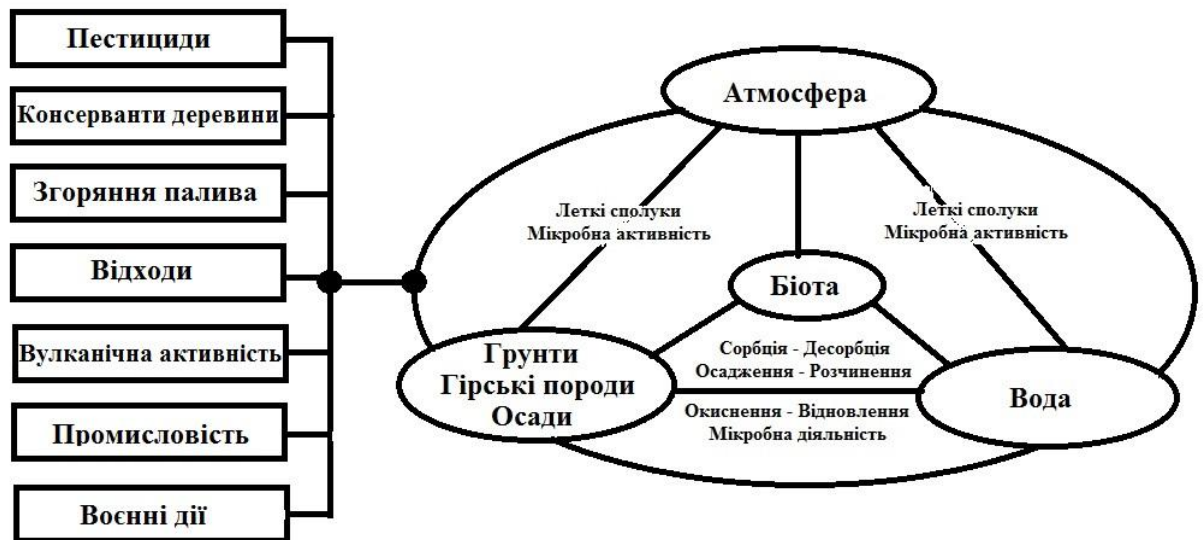


Рисунок 1.2 - Схема кругообігу арсену в природі [10].

Основними антропогенними джерелами надходження сполук арсену в природні води є: шахтна індустрія, фармацевтична промисловість, підприємства з виробництва скла та кераміки, пестицидів, гербіцидів, фарб, а також підприємства з виплавки металів.

До природних способів надходження арсену відносяться вулканічна активність, лісові пожежі та вимивання з арсеновмісних гірських порід [1, 2, 10].

У ґрунтах вміст арсену складає зазвичай від 0,1 до 40 мг / кг. Але в області залягання арсеновмісних руд, а також в вулканічних районах в ґрунті може міститися дуже багато арсену (до 8 г / кг), як, наприклад, в деяких районах Швейцарії і Нової Зеландії. У таких місцях гине рослинність, а тварини хворіють. Діапазон концентрацій арсену в природних водах величезний і становить 0,5 - 5000 мкг / дм³ [1]. Типова концентрація його в прісній воді становить 10, рідше - до 1 мкг / дм³. Природні води з підвищеним вмістом арсену виявлено в багатьох регіонах світу: Південно-Східна Азія (Бангладеш, В'єтнам, Непал, Камбоджа, Монголія, Китай, Таїланд, Пакистан, Тайвань); центральна і Південна Америка (Аргентина, Чилі, Мексика); Північна Америка (США, Канада); Австралія; Європа (Фінляндія, Угорщина, Німеччина, Хорватія, Румунія, Італія, Іспанія, Греція). У значних кількостях він міститься в деяких мінеральних водах. У мінеральних водах Закарпаття (Верхній - Швидкий, Говерла) концентрація арсену досягає 1,5 - 2,0 мг / дм³.

Прикладом природних арсенидів (їх відомо близько 25) можуть служити мінерали льолінгіт FeAs_2 (аналог піриту FeS_2), скутерудит CoAs_2 і нікельскутерудит NiAs_2 , нікелін (червоний нікелевий колчедан) NiAs , раммельсбергит (білий нікелевий колчедан) NiAs_2 , сафлоріт (шпейсовий кобальт) CoAs_2 і кліносафлоріт $(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}) \text{As}_2$, ЛАНГІС $(\text{Co}, \text{Ni}) \text{As}$, сперріліт PtAs_2 , Орегон Ni_2FeAs . Через високої щільності (більше 7 г /

см3) багато хто з них геологи відносять до групи «надважких» мінералів [17].

Головний промисловий мінерал арсену - арсенопірит FeAsS . Великі мідно-арсенові родовища є в Грузії, Середній Азії та Казахстані, в США, Швеції, Норвегії та Японії, арсено-кобальтові - в Канаді, арсено-олов'яні - в Болівії і Англії. Крім того, відомі золото-арсенові родовища в США і Франції. Росія має в своєму розпорядженні численними родовищами арсену в Якутії, на Уралі, в Сибіру, Забайкаллі і на Чукотці [17].

Арсен потрапляє у водоносні горизонти в результаті розчинення мінеральних речовин і руд, що в деяких районах призводить до його значної концентрації в ґрунтових водах.

В Україні в багатьох місцях теж знайдено арсеновмісні мінерали. Арсенопірит зустрічається у Нагольному кряжі на Донбасі, в Криворіжжі, Чивчинських горах, в Закарпатті. Арсенопірит, реальгар та аурипігмент зазвичай зустрічаються в сульфідних рудах таких металів, як мідь, свинець, срібло та золото.

В українських Карпатах також знайдено арсеніди (нікелін, льолінгіт тощо), реальгар та аурипігмент, арсенати (скородит, бедантит тощо).

Арсеновмісні мінерали часто присутні у золорудних родовищах, наприклад, в Бобриківському (Луганська область). В цьому родовищі знайдені скородит та бедантит, в результаті чого вміст арсену в руді може бути від 0,1 до більше ніж 0,5%.

Головними формами арсену в ґрунтових і поверхневих водах є неорганічні сполуки As(V) та As(III) . До неорганічних сполук арсену, що є стійкими в кисеньвмісних водах відносять арсенатну (As(V)) кислоту та аніони, що одержуються в результаті її дисоціації (H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} та AsO_4^{3-}). Арсенатна (As(III)) кислота та аніони, що утворюється в результаті її дисоціації (H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} та AsO_3^{3-}) загалом існують тільки за анаеробних умов [5].

Загалом сполуки As(V) більш характерні для поверхневих вод, тоді як сполуки As(III) частіше зустрічаються в підземних безкисневих водах. Таким чином окисно-відновний потенціал (Eh) та pH впливають на форму сполуки арсену. На рисунку 1.3 наведена Eh-pH діаграма для водних станів арсену в системі As-O₂-H₂O за температури 25°C та тиску 1·10⁵ Па. За окиснювальних умов H₂AsO₄⁻ переважає за низьких значень pH (менших за pH 6,9), тоді як за вищих значень pH переважає HAsO₄²⁻, а H₃AsO₄ або AsO₄³⁻ переважають відповідно тільки за сильнокислотних або сильнолужних умов. За відновлювальних умов за pH менше ніж 9,2 переважає сполука арсену з нульовим зарядом, H₃AsO₃ [1, 10].

Залежність відсоткового вмісту форм сполук As(V) та As(III) від pH наведено на рисунку 1.3.

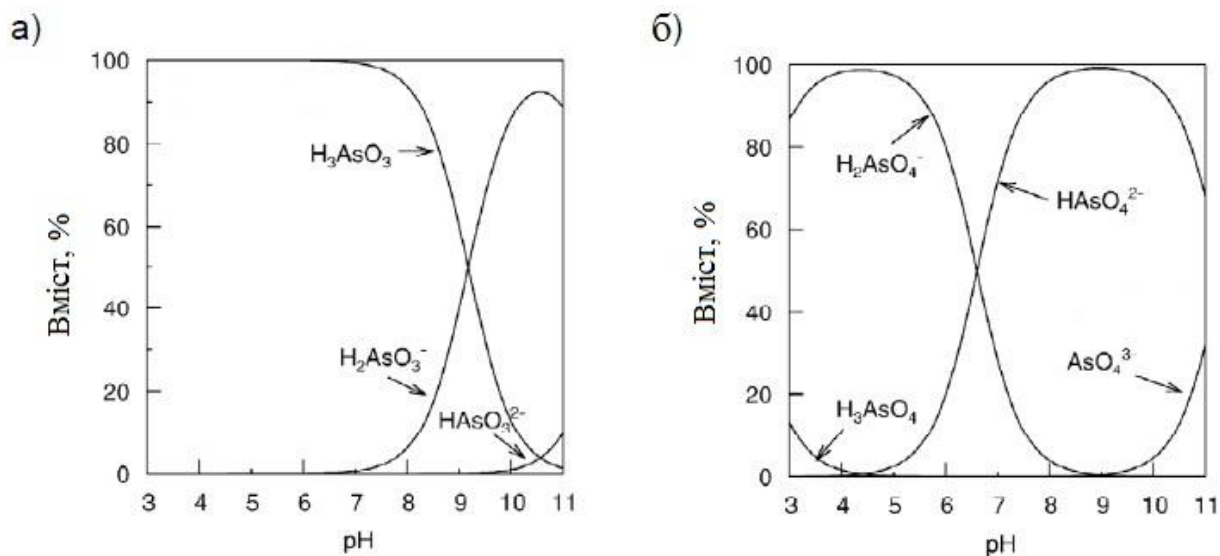


Рисунок 1.3 - а) Арсенат (III); б) Арсенат (V). Розподіл станів в залежності від pH за іонної сили 0,01 М [1].

Часто арсен в природних водах присутній у вигляді нерозчинних сполук, в результаті чого в придонних шарах води вміст арсену є вищим.

Токсичність та рухливість сполук арсену залежить від його ступеня окиснення (сполуки As(III) є токсичнішими за сполуки As(V)), але поведінка сполук арсену значно залежить від біологічного стану природних вод.

Крім геохімічних факторів мікроорганізми також впливають на стан сполук арсену у природних водах. Вони можуть здійснювати метиляцію неорганічних сполук арсену, окиснювати As(III) до As(V), відновлювати As(V). Бактерії та гриби можуть відновити неорганічні сполуки As(V) до летких метиларсинів. Морські водорості перетворюють арсенати в нелеткі метиловані арсеновмісні сполуки, такі як метиларсенова кислота ($\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$) та диметиларсенова кислота ($((\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH}))$) в морській воді. Водяні рослини синтезують комплексні жиророзчинні арсеновмісні сполуки [5, 12].

На рисунку 1.4 наведені структури арсеновмісних сполук, що найчастіше зустрічаються у природних водах.

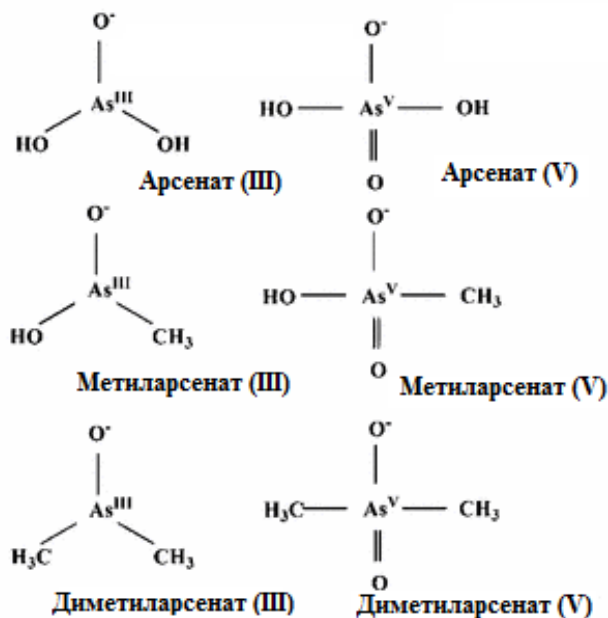


Рисунок 1.4 - Структури арсеновмісних сполук, що найчастіше зустрічаються у природних водах [10].

Органічні арсеновмісні сполуки значно частіше знаходять в поверхневих, ніж в підземних водах. В зразках озерних вод метиларсенові сполуки часто становлять більше ніж 59% від загального вмісту арсену [5]. Але концентрація органічних арсеновмісних сполук не є сталою і варіюється в залежності від сезону.

Хоча органічні солуки арсену є менш шкідливими, ніж неорганічні, але внаслідок своєї токсичності вони потребують видалення.

Внаслідок різних мінерального складу гірських порід, геохімічних та біологічних умов, густоти та чисельності населення число постраждалих від токсичної дії сполук арсену значно відрізняється в залежності від країни.

Проблема наявності сполук арсену в природних водах є проблемою не тільки малорозвинених країн, де водопідготовка здійснюється застарілими методами, а і багатьох розвинених, які потребують більш економічно та екологічно ефективних способів очистки води від сполук арсену. Так з шести досліджених джерел водопостачання в Римі тільки в чотирьох вміст арсену відповідає нормативу (5-8 мкг/дм³), тоді як в інших двох існує перевищення (26 та 31 мкг/дм³ відповідно).

Як показують результати дослідження на наявність сполук арсену зразків з різних джерел питного водопостачання, дана проблема є актуальною і в Україні, а саме в 70% проаналізованих проб природних вод було зафіксовано вміст арсену вищий за 10 мкг/дм³. В 17 пробах підземних вод концентрація арсену знаходиться в межах 20-83 мкг/дм³, в 19 пробах ґрунтових вод – 20-100 мкг/дм³ і в 5 пробах поверхневих вод – 10-85 мкг/дм³ [2].

1.2 Для видалення сполук арсену із води використовувались методи:

В наш час зворотний осмос, нанофільтрація, електродіаліз широко використовуються в галузі водопостачання, водопідготовки та водоочищення для опріснення солонуватих та морських вод, очищення стічних вод та забруднених водних ресурсів, а також покращення фізико-хімічних та мікробіологічних властивостей води, отриманої традиційними методами водопідготовки [1–11].

Коагуляція. Цей метод є одним з найчастіше використовуваних для видалення сполук арсену з природних вод. Метод полягає в сорбції сполук арсену на пластівцях, що утворилися в результаті коагуляції. Використання алюмінієвих коагулянтів дає значний ефект тільки у випадку дозування окисника (наприклад, хлору), який перетворює наявні у воді сполуки As(III) в As(V) та pH 7 та нижче [13-16]. Тоді як у випадку використання солей Fe(III) як коагулянтів, дозування додаткового окисника не є необхідним, оскільки Fe(III) виступає окисником для As(III). За даними [12], використання як коагулянтів хлориду заліза (III) та вапняно-полізалізо сульфату дозволяє практично повністю видалити сполуки арсену з води. Використання сульфату заліза (III) теж дає високі результати [14]. Найкраще видалення арсену залізними коагулянтами спостерігається за pH менше за 8,5. Основними недоліками коагуляційної очистки є: необхідність постійного дозування хімічних реагентів, матеріаломісткість обладнання, проблема утилізації утвореного шламу.

Вапняне пом'якшення. Як відомо, вапняне пом'якшення видаляє з води сполуки, що спричиняють твердість води, переводячи їх у осад, але сполуки арсену теж можуть бути видалені цим методом. Хоча для ефективнішого видалення арсену необхідне дозування окисника [14-16]. За даними [15], за pH 10,8 і вище може бути видалено 95% арсену з води, тоді як за pH 8,5 видалено лише 30% арсену. Метод доцільно

використовувати тільки у випадку необхідності пом'якшення води. Основні недоліки ті ж, що і для коагуляційного очищення.

Адсорбція. Сьогодні все більшого поширення знаходить очищення води від арсену із застосуванням вже відпрацьованих матеріалів, що істотно знижує витрати на очищення води. Але ніхто не виключає можливість використання методу очищення води адсорбцією для отримання чистої води [9].

Серед різних методів очищення питних і стічних вод велике поширення одержав сорбційний метод. Сорбція (від лат. Sorbeo - поглинаю), поглинання твердим тілом або рідиною різних речовин (рідин або газів) з навколишнього середовища. Тіло, яке поглинає називають сорбентом, речовина, що поглинається - сорбатом [16]. Для очищення води все більше застосування знаходять неуглецеві сорбенти природного і штучного походження (глинисті породи, цеоліти і деякі інші матеріали) [16].

Нанопорошки (з розмірами частинок менше 0,1 мкм) є новими матеріалами, що володіють рядом унікальних властивостей, що відрізняють їх від матеріалів в масивному стані.

Вони відрізняються високими сорбційними властивостями, що дозволяє використовувати такі сорбенти для селективного вилучення цінних компонентів із складних розчинів, а також для очищення природних вод від токсичних металів. Перспективними в різних застосуваннях є зразки оксигідроксида алюмінію волокнистої будови, що складаються з ниток товщиною в кілька нанометрів. Вони мають велику і порівняно доступну поверхню.

Цей метод очищення води від арсену передбачає використання відпрацьованого вугілля або золи, на поверхню якого наноситься гідроксид заліза (II). При пропущенні води через шар попелу очищення води від арсену відбувається наступний чином: гідроксид заліза (II)

вступає в реакцію з арсеном, повністю його видаляючи. Це фактично нагадує механічне очищення води [9].

Для адсорбції сполук арсену можна використовувати різноманітні сорбенти. Ефективність сорбції залежить від типу сорбенту, температури, рН води тощо. Активоване вугілля є одним з найчастіше використовуваних сорбентів для видалення сполук арсену з води [14, 18, 19]. За даними [19], активоване вугілля, в структуру якого введений оксид заліза показує значно кращі результати ніж не доповане вугілля.

За даними [18], пудра активованого вугілля модифікована хлоридом цетилпіридину дозволяє успішно сорбувати арсенат-йони. Максимальна адсорбована кількість арсенату цим сорбентом становить 0,087 ммоль/г.

Оксиди та гідроксиди заліза є іншими поширеними сорбентами для видалення сполук арсену з природних вод, які показують високі результати і не потребують дозування додаткових окисників [19].

За даними [14], високу ефективність як сорбенту для вилучення сполук As(V) з водних рочинів демонструють наночастинки маггеміту (γ -Fe₂O₃), максимальна адсорбція на яких становить 50 мг/г.

Необхідно згадати такі нові сорбенти для видалення сполук арсену в процесах водоочищення як оксид заліза допований Ce(IV), каоліново-гуміновий комплекс, активований червоний шлам, залізо-марганцевий оксид, пористу гуму з оксидом цирконію тощо, але ці сорбенти ще не достатньо досліджені [14, 18].

Для сорбції сполук арсену з природних вод також можна використовувати активний оксид алюмінію, цеоліти, різноманітні матеріали рослинного походження тощо, але всі ці методи потребують додаткового дозування окисників для перетворення As(III) в As(V) [18].

До основних недоліків методу можна віднести необхідність регенерації сорбентів та проблему утилізації промивочних та регенераційних розчинів.

Іонний обмін. Цей метод в основному використовується в водопідготовці з метою пом'якшення води, тобто вилучення солей жорсткості. Суть процесу полягає в обміні іонами між водою і спеціальним матеріалом, званим іонітом. Іоніти поділяються на катіоніти і аніоніти в залежності від типу обмінюваних іонів.

В природних водах As(V) часто наявний у вигляді аніонів, що робить можливим його вилучення з води за допомогою аніонітів, але вилучення As(III) іонним обміном зазвичай не є можливим. Але оскільки форми сполук арсену сильно залежать від pH, то і ефективність іонного обміну в даному випадку теж сильно залежить від pH.

До основних недоліків методу можна віднести необхідність регенерації іонітів та проблему утилізації промивочних вод та регенераційних розчинів [14].

Мембранні процеси. Використання мембранних процесів для видалення сполук арсену з природних вод є економічно вигіднішим, ніж реагентні методи очистки, але у випадку високого вмісту сполук As(III) у воді ефективність значно зменшується, оскільки за допомогою мембранних процесів вода значно краще очищується від сполук As(V) , ніж As(III) . У випадку відсутності сполук As(III) зворотній осмос дозволяє досягнути високих ступенів вилучення за відсутності постійних витрат на хімічні реагенти.

Використання нанофільтраційної установки працюючої під тиском $7 \cdot 10^5$ Па дозволяє видалити 95% As(V) , а згідно з [10] в залежності від типу мембрани та робочого тиску можливим є видалення від 70 до 99% As(V) з природних вод, тоді як ступені вилучення As(III) є значно меншими.

Одним з маловідомих мембранних способів вилучення арсену з водних середовищ є електроультрафільтрація. Згідно з даними [11], пропускання струму через мембрану значно покращує ефективність очищення, але коригування рН є необхідним, оскільки As(V) та гумінові речовини видаляються за рН 6, а As(III) - за рН 10, отже, необхідним є додавання лужних реагентів.

До інших недоліків зворотньоосмотичної очистки відносять корозійність та низьку буферну ємність води після очистки, що є результатом високої чистоти очищеної води. Іншим недоліком зворотнього осмосу є високий відсоток концентрату.

Ультрафільтрація. В технології очищення води від арсену, як правило, не використовуються інтенсивні енергетичні процеси, такі як ультрафільтрація, що само по собі знижує вартість очищення води, саме тому висока вартість очищення води від арсену диктувалася раніше високою вартістю реагентів. Сьогодні очищення води від арсену може бути проведена за набагато нижчими цінами [9].

Комбіновані методи. На сьогодні все більшої популярності набувають комбіновані методи очищення, або як їх ще називають «гібридні». Ці методи дозволяють поєднати переваги різних способів очищення з взаємним зменшенням їх недоліків.

До комбінованих методів очищення природних вод від сполук арсену можна віднести поєднання коагуляції та мікрофільтрації, яке за даними [14], за умови використання дози коагулянта FeCl_3 10 мг/дм³ зменшує загальну концентрацію арсену у воді з 30-40 мкг/дм³ до менше ніж 0,5 мкг/дм³. Оскільки мікрофільтраційні мембрани працюють під меншим тиском, ніж зворотньоосмотичні, то їх робота є економічно вигіднішою. В той же час метод є значно менш матеріаломістким, ніж звичайна коагуляція. Також необхідно згадати, що шлам, утворений в результаті використання поєднання коагуляції з мікрофільтрацією, має

більшу густину, ніж шлам після коагуляції, а його кількість відповідно є меншою. Це частково вирішує проблему утилізації шламів одержаних в результаті очищення природних вод. Але не зважаючи на всі переваги цей метод досі не є широко розповсюдженим і потребує додаткових досліджень.

Перспективними в контексті видалення сполук арсену з природних вод виглядають і такі поєднання як сорбція/мембранна фільтрація, дозування окисників/мембранна фільтрація, але інформація про проведення систематичних досліджень за даною тематикою в Україні на сьогоднішній день відсутня.

Електрокоагуляція. Являє собою комплексний метод, що поєднує мембранний і електричний процеси. З його допомогою можна видалити з води різні іони і проводити знесолення. На відміну від звичайних мембранних процесів, в електродіалізі використовуються спеціальні іоноселективні мембрани, пропускають іони тільки певного знака.

За даними [20], електрокоагуляційна установка з залізними електродами за рН 8,30 видаляє більше ніж 99% загального арсену, проте за нижчих рН процес перебігає гірше і за рН 2,86 зовсім не відбувається. За рахунок перебігу окисно-відновних реакцій видаляється як As(V), так і As(III). До основних недоліків можна віднести чутливість процесу видалення сполук арсену до рН, можливість вторинного забруднення води сполуками заліза, енергомісткість.

Біологічні методи. Для видалення сполук арсену крім хімічних та фізико-хімічних методів можна використовувати і біологічне очищення. За даними [16], такі рослини як *Pteris vittata* та *Pteris cretica* можуть зменшувати концентрацію арсену у воді з 200 до 2,8 мкг/дм³ та з 20 до 0,4 мкг/дм³ за 24 години.

1.3 Способи перетворення наявного в природних водах As(III) в As(V)

За даними [21], ефективність окиснення сполук As(III) значною мірою залежить від рН, вихідної концентрації As(III), виду та кількості окисника та тривалості процесу. Перевірка ефективності діоксиду хлору, гіпохлориту натрію, перманганату калію та монохлораміну як окисників As(III) здійснювалась з використанням модельних розчинів (демінералізована вода, NaAsO₂) з різною концентрацією As(III) (50 і 300 мкг/дм³), різними рН (5,7; 6; 7; 8) та різної кількості окисників (стехіометрична та трикратний надлишок).

Необхідна стехіометрична кількість окисника визначалась за наступними реакціями [21].

Для гіпохлориту натрію:



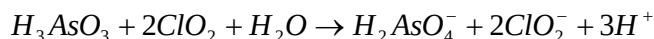
Стехіометричне співвідношення 0,95 мг Cl₂/мг As(III).

Для перманганату калію:

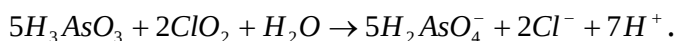


Стехіометричне співвідношення 1,06 мг MnO₄/мг As(III).

Для діоксиду хлору:

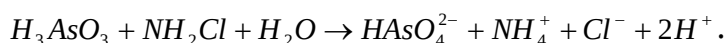


або



Стехіометричне співвідношення відповідно 1,80 і 0,36 мг ClO₂/мг As(III).

Для монохлораміну:



Стехіометричне співвідношення 0,69 мг NH₂Cl/мг As(III).

За даними [12], найкращі результати продемонстрували гіпохлорит натрію та перманганат калію, тоді як діоксид хлору та монохлорамін для досягнення високих ступенів перетворення арсену потребують кілька годин.

Згідно [12] для окиснення As(III) доцільно використовувати надлишкову кількість окисника за рН 5,7-8 для гіпохлориту натрію, а для перманганату калію за рН 5,7-8 достатньо стехіометричної кількості. Проте, згідно чинного законодавства України перманганат калію причислено до прекурсорів і заборонено вільно розповсюджувати, що робить використання гіпохлориту натрію перспективнішим в питанні окиснення As(III) в процесах водопідготовки.

У випадку використання озонування перед стадією нанофільтрації в результаті наявності у поверхневих водах органічних сполук (гумінові та фульво-кислоти тощо), відбувається утворення органічних сполук з малою молекулярною масою, які проникають крізь мембрану.

У випадку хлорування в результаті реакцій з органічними домішками можливе утворення шкідливих побічних продуктів.

У випадку дозування сполук Fe(III) вони одночасно працюють і як окисники, і як сорбенти, проте є можливим підвищення вмісту заліза в очищеній воді.

Також можливим є використання сполук мангану у якості окисників, наприклад піролюзиту. Після фільтрування через шар піролюзиту рекомендується здійснювати осадження вапняним молоком в присутності фосфат-іонів. Крім окисних властивостей піролюзит має ще й сорбційні, але його сорбційна ємність незначна. Крім того в результаті окисно-відновних реакцій у воду поступають іони мангану, що є значним недоліком.

Отже, для окиснення As(III) до As(V) в процесах водопідготовки найбільш доцільним є використання гіпохлориту натрію та сполук Fe(III).

Використання цих сполук в майбутньому може стати важливою частиною комбінованих методів видалення сполук арсену з природних вод, але, на жаль, на даний час такі дослідження не проводяться.

ВИСНОВКИ

Таким чином, на підставі проведеного огляду літературних наукових джерел було обрано сорбційний метод очищення води від сполук арсену.

Позитивними факторами сорбційного очищення води є: високий ступінь очищення, стабільність ступеня очищення при несподіваних викидах забруднень, економічність, пов'язана з багаторазовим використанням сорбенту.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Сравнительная оценка сорбционных свойств промышленных и экспериментальных гибридных материалов по отношению к примесям As(III) и As(V) в воде / [З. Малецкий, Т. Митченко, Н. Макарова та ін.]. // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. – 2012. – С. 21–30.
2. Kang M., Kawasaki M., Tamada S., Kamei T., Magara Y. // Desalination. – 2000. – 131. – P. 293 – 298.
3. ВОЗ. Уменьшение содержания мышьяка в целях обеспечения безопасности грунтовых вод / Доклад Секретариата от 25 мая 2006 г. – 7 с..
4. Smedley P., Nicolli H.B., Macdonald D.M.J., Barros A.J., Tullio J.O. // Appl. Geochem. – 2002. – 17, N 3. – P. 259 – 284.
5. Ng K. Arsenic removal technologies for drinking water treatment / K. Ng, Z. Ujang, P. Le-Clech. // Reviews in Environmental Science and Bio Technology. – 2004. – №3. – С. 43–53.
6. Litter M. I. Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption / M. I. Litter, M. E. Morgada, J. Bundschuh. // Environmental Pollution. – 2010. – №158. – С. 1105–1118.
7. Федеральное государственное бюджетное учреждение "Центральная научно-производственная ветеринарная радиологическая лаборатория" [Электронный ресурс]. – Режим доступа:
<http://www.fgu-radiovetlab.ru/deystvie-myshyaka-na-organizm.html>
8. ИнжСтрой.Безреагентные установки обезжелезивания артезианской воды [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://injstroj.ru/myshyak-v-pitevoj-vode/>
9. Аквафор Трейдинг. Очистка воды от мышьяка [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.a-filter.ru/ochistka_vody_ot_myshjaka
10. Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other countries / [A. H. Malik, Z. M. Khan, Q. Mahmood та ін.]. // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – №168. – С. 1–12.

11. Removal of arsenic and humic substances (HSs) by electro-ultrafiltration (EUF) / [Y. Weng, L. H. Chaung-Hsieh, H. Lee та ін.]. // Journal of Hazardous Materials. – 2005. – №122. – С. 171–176.

12. Sorlini S. Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine / S. Sorlini, F. Gialdini. // Water Research. – 2010. – №30. – С. 1–7.

13. Oregon Department of Human Services. Health effects information. Arsenic. Oregon : Office of Environmental Public Health, 2002.

14. WHO. Arsenic in Drinking-water. Geneva : World Health Organization, 2003

15. DSanPiN 2.2.4-171-10. Public health standards and regulations "Hygienic requirements for drinking water intended for human use ". MOZ Ukraine, 2010 . (in Ukrainian)

16. Исследовательская работа «Очистка питьевой воды с использованием в качестве сорбента оксигидроксида алюминия» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.nkj.ru/konkurs/detail.php?ID=24141>

17. Онлайн Энциклопедия Кругосвет. Мышьяк. [Электронный ресурс].

–

Режимдоступу:<https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D1%8B%D1%88%D1%8C%D1%8F%D0%BA>

18. Practical perfomance and its efficiency of arsenic removal from groundwater using Fe-Mn binary oxide / [F. Chang, J. Qu, R. Liu та ін.]. // Journal of Environmental Sciences. – 2010. – №22. – С. 1–6.

19. Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other coutries / [A. H. Malik, Z. M. Khan, Q. Mahmood та ін.]. // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – №168. – С. 1–12.

20. Removal of arsenic and humic substances (HSs) by electro-ultrafiltration (EUF) / [Y. Weng, L. H. Chaung-Hsieh, H. Lee та ін.]. // Journal of Hazardous Materials. – 2005. – №122. – С. 171–176.

21. Sorlini S. Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine / S. Sorlini, F. Gialdini. // Water Research. – 2010. – №30. – C. 1–7.