

*Досліджено фізико-хімічні особливості процесів очищення вод від сполук хрому(VI) та урану(VI) з використанням сорбційно-відновлювальних матеріалів на основі нанорозмірного  $Fe^0$  і глинистих мінералів. Методом макроелектрофорезу визначено електрокінетичні властивості композиційних сорбентів. Встановлено, що перебіг сорбційних процесів обумовлений структурою поверхні одержаних матеріалів, яка містить різні за своєю хімічною поведінкою функціональні групи*

*Ключові слова: іммобілізоване нанорозмірне  $Fe^0$ , сорбційна здатність, сполуки хрому(VI) та урану(VI), електроповерхневі властивості*

*Исследованы физико-химические особенности процессов очистки вод от соединений хрома(VI) и урана(VI) с использованием сорбционно-восстановительных материалов на основе наноразмерного  $Fe^0$  и глинистых минералов. Методом макроелектрофореза определены электрокинетические свойства композиционных сорбентов. Установлено, что протекание сорбционных процессов обусловлено структурой поверхности полученных материалов, которая содержит разные по химическому поведению функциональные группы*

*Ключевые слова: иммобилизованное наноразмерное  $Fe^0$ , сорбционная способность, соединения хрома(VI) и урана(VI), электроповерхностные свойства*

УДК 628.315+546.76+546.791

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.48885

## ОЧИЩЕННЯ ВОД ВІД ХРОМУ(VI) ТА УРАНУ(VI) З ВИКОРИСТАННЯМ ІММОБІЛІЗОВАНОГО НАНОДИСПЕРСНОГО $Fe^0$

В. Ю. Тобілко

Асистент\*

E-mail: v\_tobilko@mail.ru

О. Л. Маковецький

Кандидат технічних наук, провідний інженер\*

E-mail: olekslavr@ukr.net

І. А. Ковальчук

Кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України

вул. Генерала Наумова, 13, м. Київ, Україна, 03164

E-mail: kov\_irina73@mail.ru

Б. Ю. Корнілович

Член-кореспондент НАН України,

Доктор хімічних наук, професор,

завідувач кафедри\*

E-mail: b\_kornilovych@kpi.ua

\*Кафедра хімічної технології кераміки та скла

Національний технічний університет

України «Київський політехнічний інститут»

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

### 1. Вступ

Серед неорганічних забруднювачів водного басейну одними з найбільш небезпечних є сполуки хрому(VI) та урану(VI), котрі в значних кількостях містяться в стічних водах гальванічних виробництв або в рідких відходах видобутку та переробки уранових руд. Для цих сполук характерна висока токсичність поруч зі значною розчинністю у воді. При суттєвому їх вмісті в забруднених водах і при утворенні за їх участю псевдоколоїдів, колоїдів або великих за розміром комплексних іонів доцільно використовувати такі методи водоочищення як коагуляція-співосадження, а також фільтрування, ультра- та нанофільтрація. Досягнення ж високих ступенів очищення, що відповідає сучасним стандартам, можливе, перш за все, з використанням сорбційних методів із застосуванням високоефективних органічних і неорганічних іонообмінників, що забезпечують практично повне видалення іонних форм цих елементів [1].

Однак сорбційне очищення таких складних за своєю хімією забруднених вод потребує використання достатньо дорогих синтетичних іонообмінників. Роботи по розширенню кола сорбційних матеріалів, що проявляють високі іонообмінні властивості і, в той же час

можуть вироблятися на основі дешевої сировини, такої як, наприклад, природні алюмосилікати, провадяться наразі в багатьох лабораторіях. Перспективними для видалення хрому(VI) та урану(VI) із забруднених вод є природні алюмосилікати, на поверхні яких іммобілізовані частинки нанорозмірного  $Fe^0$  [2, 3].

У зв'язку з цим актуальність роботи обумовлена необхідністю розробки сорбційних технологій глибокого очищення вод, що забруднені сполуками хрому(VI) та урану(VI), з використанням високоефективних дешевих сорбуючих матеріалів.

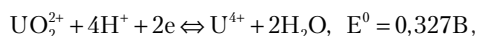
### 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Складність сорбційного видалення хрому(VI) та урану(VI) обумовлена тим, що у водних розчинах вони можуть знаходитись у аніонних формах, які погано сорбуються на звичайних катіонообмінниках, таких як глинисті мінерали, цеоліти, тощо. Так, основними формами Cr(VI) у водному середовищі є  $HCrO_4^-$  та  $CrO_4^{2-}$ . При  $pH < 4$  домінуючою формою є  $HCrO_4^-$ , а при  $pH > 9$  переважають хромат – іони [4].

Характерною рисою водних розчинів сполук урану є можливість гідролізу найбільш типової форми

урану(VI) – ураніл іону  $UO_2^{2+}$  – з утворенням різних за складом і зарядом гідроксиокомплексів  $UO_2OH^+$ ,  $(UO_2)_3(OH)_5^+$ ,  $(UO_2)_4(OH)_7^+$  та ін. При цьому по мірі зміни величини рН від кислої області до лужної частка іонів уранілу, що добре зв'язуються катіонообмінниками зменшується, а кількість нейтральних та негативно заряджених складних гідроксиокомплексів  $(UO_2)(OH)_2$ ,  $[(UO_2)(CO_3)_3]^{4-}$ ,  $[(UO_2)(CO_3)_2(H_2O)_2]^{2-}$  та ін., які не сорбуються, зростає [3, 4].

Особливістю сполук шестивалентних хрому та урану є їх редокс-чутливість. Іони  $CrO_4^{2-}$  і  $UO_2^{2+}$  легко відновлюються до три- або чотирьохвалентного стану, відповідно, навіть в достатньо м'яких умовах. Так відновлення урану(VI) відбувається за реакцією:



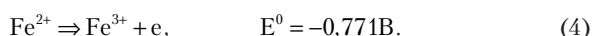
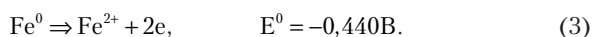
$$\lg K = 9,017. \quad (1)$$

Важливим з технологічної точки зору є те, що сполуки цих елементів в нижчих ступенях окиснення є малорозчинними і це обумовлює їх подальше осадження з розчинів:



В зв'язку з цим, перспективним підходом до вирішення проблеми глибокого очищення забруднених сполуками хрому(VI) та урану(VI) вод є поєднання сорбційного та відновлювального механізмів в одному процесі. Саме таким вимогам задовольняють технології, що базуються на використанні композиційних сорбційно-відновлювальних матеріалів на основі нанорозмірного  $Fe^0$  і природних глинистих мінералів [5]. Використання при синтезі такого роду композитів неорганічної матриці, на поверхні якої іммобілізуються первинні зародки  $Fe^0$ , забезпечує підвищену дисперсність нанорозмірного заліза та перешкоджає його агрегації [6, 7]. В якості останньої можуть виступати природні глинисті мінерали, характерним для яких є здатність до утворення міцних поверхневих комплексів з іонами металів за рахунок значної кількості активних центрів, які можуть знаходитись як на базальних, так і на бічних гранях кристалів [8]. Крім природних мінералів в якості стабілізаторів нанодисперсного заліза також застосовують алюмосилікати, модифіковані різними органічними речовинами [9, 10].

Оксидно-гідроксидний шар, що складає зовнішню оболонку нанодисперсних частинок  $Fe^0$  (<100 нм) з типовою, так званою, «core-shell» структурою, проявляє високі аніонообмінні або, навіть, одночасно катіоно- і аніонообмінні властивості [11]. З іншого боку, металічне залізо є ефективним донором електронів, що може забезпечити практично повне сорбційно-відновлювальне осадження сполук хрому(III) та урану(IV) з розчинів [12]:



Таким чином, використання композиційних матеріалів, які містять нанодисперсне  $Fe^0$ , іммобілізоване

на неорганічній матриці може дати змогу вирішити проблему глибокого очищення вод, забруднених сполуками хрому та урану. При цьому використання дешевих природних матеріалів дозволить суттєво знизити витрати на відповідні технологічні процеси.

### 3. Ціль та задачі дослідження

Метою роботи є встановлення фізико-хімічних особливостей процесів очищення забруднених вод від таких небезпечних токсикантів, як сполуки хрому(VI) та урану(VI) з використанням композиційних силікатних сорбентів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

– визначити електроповерхневі властивості частинки глинистих мінералів з нанесеним шаром нанорозмірного  $Fe^0$ , які обумовлюють перебіг сорбційних процесів в цих системах;

– дослідити фізико-хімічні особливості процесів сорбційного очищення забруднених вод від сполук хрому(VI) та урану(VI) з використанням нанодисперсного реакційноактивного матеріалу на основі глинистого мінералу.

### 4. Матеріали та методи дослідження процесів сорбції

#### 4. 1. Синтез сорбційних матеріалів та методика визначення їх електроповерхневих властивостей

Дослідження проводили з використанням шаруватого силікату з набухаючою структурою (структурний пакет 2:1) – монтморилоніту (ММТ) та шарувато-стрічкового силікату палигорськіту (ПГ) (обидва мінерали Черкаського родовища, Україна). Очищення вихідних мінералів від домішок та модифікування їх поверхні нанодисперсним  $Fe^0$  з використанням  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  та  $NaBH_4$ , як відновника проводили за методиками, що були детально описані раніше [13, 14]. Одержану дисперсію композиційного сорбенту відділяли від рідкої фази центрифугуванням, промивали спиртом, а далі висушували під вакуумом при температурі 60 °С та подрібнювали до отримання фракції  $\leq 0,1$  мм. Масове співвідношення між складовими композиційного сорбенту ( $Fe^0$  – ММТ) становило 0,1 г  $Fe^0$  на 1г глинистого мінералу. Феригідрит ( $Fe_5O_3(OH)_9$ ) був синтезований за методикою [15].

Дослідження електроповерхневих властивостей ( $\xi$ -потенціал,  $\mu$  – електрофоретична рухливість) синтезованих сорбентів проводили на модифікованій електрофоретичній установці [16, 17]. Її принципова відмінність від відомих полягає в тому, що, для підведення напруги для створення електричного поля в суспензії та боковій рідині, замість агарових ключів, традиційно приготовлених на концентрованих розчинах KCl (від  $10^{-1}$  М до насичених), використано агарові ключі, приготовлені на основі дисперсійного середовища досліджуваної колоїдної системи (на практиці концентрація його знаходиться в межах  $10^{-1}$ – $10^{-4}$  М). Таким чином підвищується точність визначення, оскільки виключено дифузійний переніс хлористого калію із агарових ключів у досліджувану дисперсну систему, що в процесі вимірювання призводило до

зміни електропровідності бокової рідини та електрокінетичних властивостей системи.

Підготовка зразків для визначення електрокінетичних характеристик включала наступне: суспензії монтморилоніту та свіжосинтезованого феригідриту (об'єм – 50 см<sup>3</sup>) обробляли ультразвуком (частота – 22 кГц). Інтенсивність випромінювання для аломосилікату складала 12,4 Вт / см<sup>2</sup>, тривалість обробки – 3 хв, а для феригідриту – 2,5 Вт / см<sup>2</sup> та 30 с відповідно. Композиційний сорбент Fe<sup>0</sup> – ММТ диспергуванню не піддавали. Всі зразки відмивали та приводили у рівновагу з розчином NaCl (10<sup>-2</sup> М): залізовмісні матеріали феригідрит і Fe<sup>0</sup> – ММТ промивали 6 разів, змінюючи розчин після перемішування та відстоювання, а ММТ – 5 разів з центрифугуванням при 2400 g протягом 12 хвилин. Відмивання сорбентів закінчували, коли електропровідність розчину після промивання відрізнялась від такої для розчину NaCl (10<sup>-2</sup> М) не більш ніж на 3 %.

**4. 2. Методи дослідження процесів сорбції хрому(VI) та урану(VI)**

Сорбцію важких металів і радіонуклідів глинистими мінералами та композиційними силікатними сорбентами проводили в статичних умовах при кімнатній температурі та заданій іонній силі (I=0,01) при безперервному струшуванні зразків (об'єм розчинів – 50 см<sup>3</sup>, наважка сорбенту – 0,1 г). Після встановлення адсорбційної рівноваги водну фазу відділяли центрифугуванням та визначали в ній рівноважну концентрацію металу спектрофотометричним методом на приладі UNICO 2100UV з використанням реагенту дифенілкарбазиду при довжині хвилі 540 нм для хрому, та реагенту Арсеназо III при довжині хвилі 665 нм для урану [18].

**5. Результати досліджень електроповерхневих властивостей сорбентів і фізико-хімічних особливостей процесів сорбції**

Для характеристики електроповерхневих властивостей синтезованих композиційних сорбентів було проведено експериментальне визначення  $\xi$  – потенціалу – основного параметру, що описує електрокінетичні властивості дисперсних систем. Результати експериментального визначення електрокінетичних характеристик суспензій сорбентів наведені в табл. 1. Крім того, були досліджені електроповерхневі властивості вихідних дисперсій монтморилоніту та феригідриту.

Таблиця 1

Умови\* та результати визначення електрокінетичних характеристик суспензій сорбентів методом макроелектрофорезу

Суспензія	Масова концентрація твердої фази С, %	Гradient електричного поля в суспензії E, В·м <sup>-1</sup>	Електрофоретична рухливість частинок $\mu$ , м <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup> ·В <sup>-1</sup>	Дзета потенціал $\xi$ , мВ
На – ММТ	0,50	284	-2,4	-30
Феригідрит	0,10	275	4,4	56
Fe <sup>0</sup> – ММТ	0,25	319	-1,6	-20

Примітка: \* – дисперсійне середовище – водний розчин NaCl (10<sup>-2</sup> М)

При встановленні фізико-хімічних особливостей очищення природних вод від забруднення хромом(VI) з використанням композиційних сорбентів на основі глинистих мінералів, модифікованих нанорозмірним залізом, було досліджено вплив основних факторів на процес сорбції, а саме: дисперсності частинок сорбенту, співвідношення основних компонентів в складі композиційного сорбенту та рН водного середовища. Ефективність вилучення хрому модифікованими силікатними матеріалами порівнювали з сорбційною здатністю дисперсій синтезованого нанорозмірного Fe<sup>0</sup>.

Для визначення оптимальних умов сорбції хрому залізовмісними матеріалами було вивчено вплив часу контакту сорбентів із розчином (I=0,01, C<sub>Cr(VI)</sub>=1000 мкмоль / дм<sup>3</sup>). На рис. 1 представлені кінетичні залежності, отримані при рН 7.

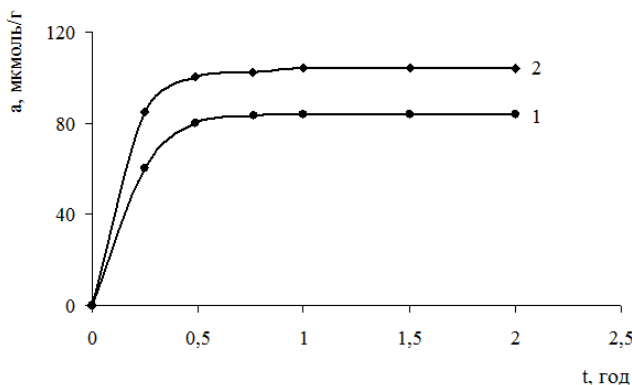


Рис. 1. Кінетика сорбції Cr(VI) залізовмісними сорбентами: 1 – нанорозмірне Fe<sup>0</sup>; 2 – Fe – ММТ (0,01:1)

Для визначення ефективності вилучення хрому(VI) Fe<sup>0</sup> було досліджено сорбційні властивості зразків заліза різної дисперсності. На рис. 2 представлені ізотерми сорбції хрому(VI), отримані при рН 6.

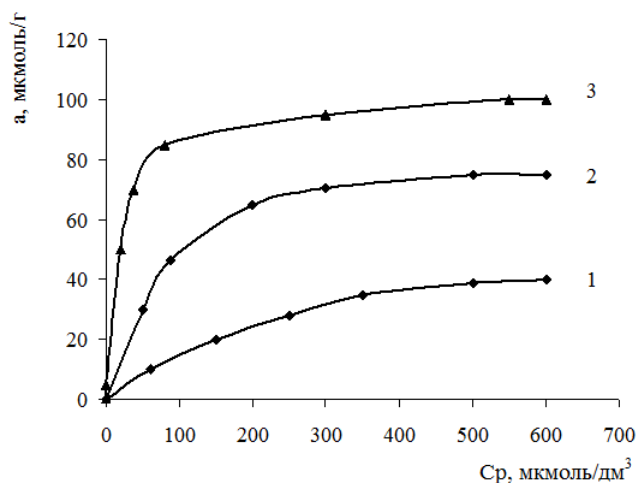


Рис. 2. Ізотерми сорбції хрому(VI) залізом Fe<sup>0</sup> різної дисперсності: 1 – Fe<sup>0</sup> (<=0,1 мкм); 2 – Fe<sup>0</sup> – Merck (10 мкм); 3 – синтезоване Fe<sup>0</sup> (<=100 нм)

Отримані дані вказують на те, що максимальна величина сорбції хрому дослідженими зразками Fe<sup>0</sup>

закономірно зростає із збільшенням дисперсності. Проте, як було викладено вище, не зважаючи на значну сорбційну здатність нанодисперсного  $Fe^0$ , його основним недоліком при практичному застосуванні є схильність до агрегації часточок за рахунок високої реакційної здатності, що призводить до зменшення реакційноздатної поверхні синтезованих сорбентів.

Для підвищення дисперсності нанорозмірного  $Fe^0$  було проведено його синтез у присутності монтморилоніту та вивчено фізико-хімічні особливості його сорбційної здатності по відношенню до аніонів металів.

На рис. 3 представлені результати впливу рН на сорбцію хрому ( $I=0,01$ ,  $C_{Cr(VI)}=650$  мкмоль/дм<sup>3</sup>) залізовмісними матеріалами. Як видно з рис. 3, при збільшенні лужності середовища сорбційна здатність одержаних матеріалів знижується.

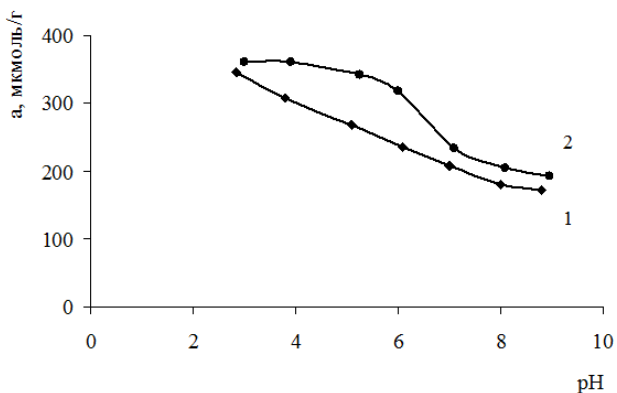


Рис. 3. Вплив рН на сорбцію Cr(VI): 1 – нанорозмірне  $Fe^0$ ; 2 –  $Fe^0$  – ММТ (0,01:1)

Результати по вивченню впливу вмісту нанодисперсного  $Fe^0$  в сорбенті на величини сорбції хрому(VI) представлені на рис. 4. Як видно з рисунку, ефективність вилучення хрому із водних середовищ силікатними матеріалами, модифікованими нанорозмірним залізом, залежить від складу сорбенту, зокрема, масового співвідношення  $Fe^0$ :монтморилоніт. При підвищенні вмісту заліза з 0,01 до 0,1 г на г монтморилоніту сорбційна здатність композиційних матеріалів зростає, проте додавання ще більшої кількості заліза призводить до зменшення сорбційних характеристик одержаних зразків.

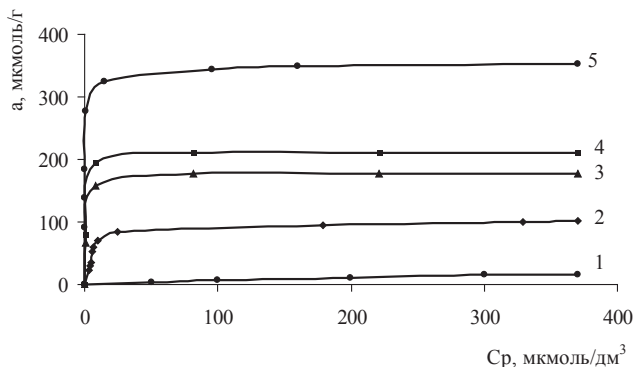


Рис. 4. Ізотерми сорбції Cr(VI) композиційними сорбентами з різним вмістом  $Fe^0$  при рН=7,0: 1 – Na – ММТ; 2 –  $Fe^0$  – ММТ (0,01:1); 3 –  $Fe^0$  – ММТ (0,02:1); 4 –  $Fe^0$  – ММТ (0,5:1); 5 –  $Fe^0$  – ММТ (0,1:1)

Було досліджено також сорбційну здатність зразків  $Fe^0$  різної дисперсності по відношенню до сполук урану(VI). На рис. 5 представлені ізотерми сорбції.

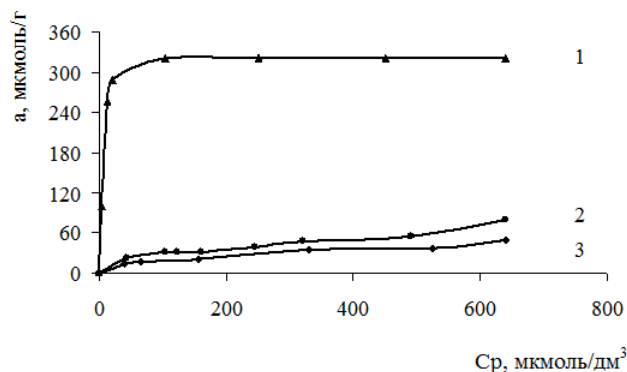


Рис. 5. Ізотерми сорбції U(VI) дисперсним  $Fe^0$  при рН=6,2: 1 – нанорозмірне  $Fe^0$ ; 2, 3 –  $Fe^0$  ( $\leq 0,1$  мм) в атмосфері азоту та на повітрі відповідно

На рис. 6 представлені ізотерми сорбції урану монтморилонітом, модифікованим нанорозмірним залізом при різному масовому співвідношенні  $Fe^0$ :глинистий мінерал.

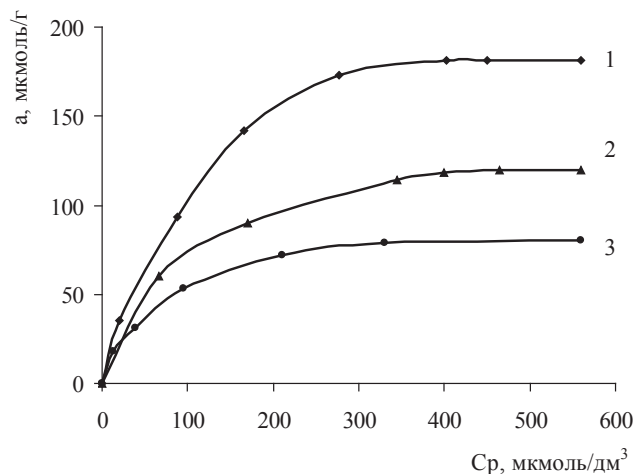


Рис. 6. Ізотерми сорбції U(VI) вихідним і модифікованим монтморилонітом при рН=6,2: 1 –  $Fe^0$  – ММТ (0,1:1); 2 –  $Fe^0$  – ММТ (0,5:1); 3 – Na – ММТ

Цікаво порівняти отримані дані з сорбційною здатністю композиційних матеріалів на основі палигорськіту, модифікованого нанорозмірним залізом  $Fe^{3+}/Fe^0$  – ПГ (кількість нанесеного заліза відповідає катіонообмінній ємності мінералу – 25 мМ  $Fe^{3+}$  на 100 г силікату). На рис. 7 представлені ізотерми сорбції урану, отримані при рН 6. Для порівняння зображена ізотерма сорбції на природному палигорськіті.

З отриманих даних можна побачити, що композиційний матеріал з нанесеним шаром нанодисперсного заліза на поверхню палигорськіту у кількості, яка відповідає катіонообмінній ємності мінералу, проявляє вищу сорбційну здатність, чим природний силікат.

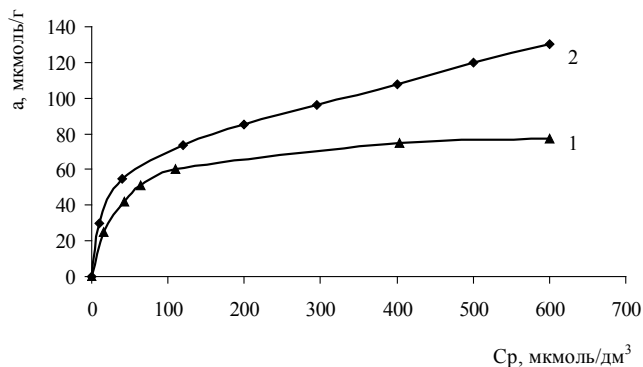


Рис. 7. Ізотерми сорбції урану сорбентами на основі палигорськіту: 1 – Ca – ПГ; 2 – Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>0</sup> – ПГ

## 6. Обговорення результатів дослідження фізико-хімічних характеристик композиційних матеріалів

Дисперсія монтморилоніту з нанесеним шаром Fe<sup>0</sup> представляє собою нестійку систему, що коагулює під дією електричного поля в електрофоретичній комірці. Величина  $\xi$ -потенціалу складала для неї  $-20$  мВ (табл. 1). В той же час величини  $\xi$ -потенціалу для компонентів сорбенту – чистого монтморилоніту і синтезованого нанорозмірного Fe<sup>0</sup> значно відрізняються між собою і, навіть, мають різні знаки:  $-30$  мВ і  $+12$  мВ [19, 20] відповідно. Для порівняння визначена величина для  $\xi$ -потенціалу феригідриту становить  $56$  мВ.

Це свідчить про мозаїчну структуру поверхні композиційних сорбентів: базальні поверхні плоских гексагональних частинок монтморилоніту можуть бути щільно вкриті шаром нанорозмірного заліза, в той час як бічні грані зберігають свій первинний стан. Така структура поверхні з наявністю різних за своєю хімічною поведінкою функціональних груп визначає і сорбційні властивості одержаних сорбентів [19, 21].

Вивчення кінетики взаємодії водних розчинів сполук Cr(VI) з композиційними сорбентами показало, що процес протікає досить інтенсивно (рис. 1). За перші 15–30 хвилин сорбується більша частина іонів хрому, а після 1 год контакту величина адсорбції практично не змінюється. При цьому композиційний сорбент проявляє кращі сорбційні властивості, ніж чисте нанорозмірне залізо, навіть, при невисокому вмісті Fe<sup>0</sup>. Це обумовлено тим, що додавання глинистих мінералів у процесі синтезу такого типу сорбентів підвищує сорбційну здатність отриманих композитів за рахунок збільшення їх дисперсності у зв'язку із зменшенням агрегації часточок нанорозмірного заліза та підвищенням при цьому питомої поверхні модифікованих сорбентів [22].

Визначальне значення ролі дисперсності частинок Fe<sup>0</sup> в процесах сорбції хрому(VI) підтверджується ізотермами сорбції (рис. 2). Максимальні величини сорбції спостерігаються для нанорозмірного заліза і становить  $100$  мкмоль/г при pH=6,0.

Процес вилучення іонів хрому(VI) матеріалами на основі монтморилоніту та нанорозмірного заліза можна умовно розділити на декілька стадій: дифузії аніону хрому з розчину до поверхні сорбенту, сорбцію на зовнішній поверхні (тонкій оболонці із змішаних оксидів заліза) та дифузії через захисний

оксидний шар до ядра частинки Fe<sup>0</sup> з подальшим відновленням хрому(VI) до хрому(III). Враховуючи хімію поверхні нанодисперсного заліза, найбільш вірогідним в окислювальному середовищі є вилучення аніонів хрому за рахунок утворення складних сполук типу Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>(OOH) в результаті процесів сорбції [23]. Проте, при очищенні підземних вод та створенні анаеробних умов, найбільш ймовірним буде складний сорбційно-відновлювальний механізм цього процесу.

Зменшення величин сорбції хрому при підвищенні pH (рис. 3) пов'язано з властивостями поверхні залізовмісних сорбентів. У водному середовищі оксигідроксиди заліза, які, як відомо, покривають тонким шаром ядро синтезованого Fe<sup>0</sup>, хімічно взаємодіють з молекулами води, що призводить до процесів протонування та депротонування поверхневих функціональних груп. При цьому поверхня може бути як позитивно (>OH<sub>2</sub><sup>+</sup>), так і негативно (>O<sup>-</sup>) зарядженою в залежності від pH водного розчину. В кислому і нейтральному середовищі поверхня частинок нанодисперсного заліза має позитивний заряд (pH ізоелектричної точки знаходиться біля 8), що обумовлює добру сорбцію аніонних форм хрому. З підвищенням pH, при переході в лужну область, відбувається зміна заряду поверхні до негативного, що і є причиною зменшення величин сорбції.

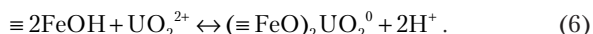
Характерною рисою одержаних композиційних сорбентів є екстремальний характер залежності сорбційних характеристик від вмісту найбільш реакційно здатного компоненту – Fe<sup>0</sup> (рис. 4). Максимальні значення величин сорбції досягаються при співвідношенні нанозалізо – монтморилоніт 0,1: 1 при якому на поверхні глинистого мінералу формуються найменші за розміром частинки Fe<sup>0</sup>. Сорбент, який містить  $0,5$  г Fe<sup>0</sup> на  $1$  г глинистого мінералу проявляє нижчу сорбційну здатність, проте вищу, ніж чистий монтморилоніт.

Перебіг процесів сорбції сполук урану(VI) модифікованим монтморилонітом подібний таким для сполук хрому(VI) (рис. 5–7). Так, дані, представлені на рис. 5, вказують на те, що на процес вилучення урану, як і для хрому, суттєво впливає розмір часток дисперсного заліза. Синтезоване нанорозмірне Fe<sup>0</sup> ефективно вилучає уран із водного середовища і величина максимальної адсорбції при pH=6,2 становить  $320$  мкмоль/г, а більш грубо дисперсне комерційне залізо значно гірше сорбує U(VI) як в атмосфері повітря, так і в анаеробних умовах.

Модифікування глинистих мінералів (монтморилоніту, палигорськіту) нанодисперсним Fe<sup>0</sup> приводить до значного покращення сорбційних властивостей природних силікатів. Так, дані, представлені на рис. 6, вказують на те, що величина максимальної адсорбції урану композиційним сорбентом на основі монтморилоніту (співвідношення Fe<sup>0</sup> до монтморилоніту складає 0,1:1) при pH=6,2 становить  $170$  мкмоль/г, що майже в 3 рази перевищує таку для чистого мінералу. В той же час, зразки з більшим вмістом заліза ( $0,5$  г на  $1$  г мінералу), як і у випадку з сорбцією хрому, мають гірші сорбційні властивості, хоча і суттєво кращі, ніж чистий монтморилоніт (рис. 6). В свою чергу, палигорськіт з нанесеним шаром нанодисперсного Fe<sup>0</sup> у кількості, яка відповідає катіонообмінній ємкості мінералу, проявляє вищу сорбційну здатність, чим природний силікат (рис. 7), але нижчу, чим композиційні сорбенти на

основі монтморилоніту, що обумовлено значно більшою катіонообмінною ємкістю останнього (майже у 4 рази) та особливостями структури алюмосилікатів.

Адсорбція урану нанорозмірним  $Fe^0$  суттєво залежить від електростатичної взаємодії між зарядженими функціональними групами окисно-гідроксидної плівки на поверхні частинок заліза та складними іонами U(VI) в розчині. При вилученні сполук урану нанодисперсним  $Fe^0$  можливе утворення складних поверхневих комплексів [24]:



Формування саме таких складних комплексних сполук на поверхні модифікованих глинистих мінералів є однією з головних причин ефективного видалення небезпечних токсикантів з забруднених вод.

## 7. Висновки

Експериментально визначено електроповерхневі властивості синтезованих композиційних сорбентів. Встановлено, що дисперсія монтморилоніту з нанесеним шаром  $Fe^0$  представляє собою нестійку систему,

що коагулює під дією електричного поля в електрофоретичній комірці, а величина  $\zeta$ -потенціалу складає для неї  $-20$  мВ. Показано, що електрокінетичний потенціал для компонентів сорбенту – чистого монтморилоніту і синтезованого нанорозмірного  $Fe^0$  значно відрізняються між собою і, навіть, мають різні знаки:  $-30$  мВ і  $+12$  мВ відповідно. Отримані дані свідчать про мозаїчну структуру поверхні композиційних сорбентів, яка має різні за своєю хімічною поведінкою функціональні групи, що обумовлює сорбційні властивості одержаних матеріалів.

Досліджено фізико-хімічні особливості процесів сорбційного очищення забруднених вод від сполук хрому(VI) та урану(VI) з використанням нанодисперсного реакційно активного матеріалу на основі глинистого мінералу. Показано, що на ефективність видалення іонів металів суттєво впливає рН водного середовища та кількість іммобілізованого нанорозмірного  $Fe^0$  на поверхні алюмосилікатів. Встановлено, що композиційний сорбент проявляє кращі сорбційні властивості по відношенню як до хрому, так і до урану, ніж чисте нанорозмірне залізо, що обумовлено додаванням глинистих мінералів у процесі синтезу. Це підвищує сорбційну здатність отриманих композитів за рахунок збільшення їх дисперсності у зв'язку із зменшенням агломерації часточок нанорозмірного заліза та підвищенням при цьому питомої поверхні модифікованих зразків.

## Література

1. Корнілович, Б. Ю. Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості [Текст] / Б. Ю. Корнілович, О. Г. Сорокін, В. М. Павленко, Ю. Й. Кошик. – Київ, 2011. – 156 с.
2. Scott, T. B. Nano-scale metallic iron for the treatment of solutions containing multiple inorganic contaminants [Text] / T. B. Scott, I. C. Poercu, R. A. Crane, C. Noubacter // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Vol. 186, Issue 1. – P. 280–287. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.113
3. Fu, F. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review [Text] / F. Fu, D. D. Dionysiou, H. Liu // Journal of Hazardous Materials. – 2014. – Vol. 267. – P. 194–205. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.12.062
4. Гринвуд Н. Химия элементов: в 2-х кн. Т. 2 [Текст] / Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 670 с.
5. Fan, M. Synthesis, characterization and size control of zerovalent iron nanoparticles anchored on montmorillonite [Text] / M. Fan, P. Yuan, T. Chen et. al. // Chinese Science Bulletin. – 2010. – Vol. 55. – P. 1092–1099.
6. Cheng, G. U. Synthesis of highly reactive subnano-sized zero-valent iron using smectite clay templates [Text] / G. U. Cheng, J. I. A. Hanzhong, H. Li et. al // Environmental Science & Technology. – 2010. – Vol. 44, Issue 11. – P. 4258–4263. doi: 10.1021/es903801r
7. Shi, L.-N. Removal of Chromium (VI) from wastewater using bentonite- supported nanoscale zero-valent iron [Text] / L.-N. Shi, X. Zhang, Z.-L. Chen // Water Research. – 2011. – Vol. 45, Issue 2. – P. 886–892. doi: 10.1016/j.watres.2010.09.025
8. Корнілович, Б. Ю. Фізична хімія кремнезему і нанодисперсних силікатів [Текст] / Б. Ю. Корнілович, О. Р. Андрієвська, М. М. Племянніков, Л. М. Спасьонова. – К.: Освіта України, 2013. – 176 с.
9. Li, Z. Enhanced Reduction of Chromate and PCE by Pelletized Surfactant-Modified Zeolite/Zerovalent Iron [Text] / Z. Li, H. K. Jones, R. S. Bowman // Environmental Science & Technology. – 1999. – Vol. 33. – Issue 23. – P. 4326–4330. doi: 10.1021/es990334s
10. Pang, Z. Debromination of decabromodiphenyl ether by organo-montmorillonite supported nanoscale zero-valent iron: Preparation, characterization and influence factors [Text] / Z. Pang, M. Yan, X. Jia, Z. Wang, J. Chen // Journal of Environmental Sciences. – 2014. – Vol. 26, Issue 2. – P. 483–491. doi: 10.1016/s1001-0742(13)60419-2
11. Yan, W. Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water [Text] / Y. Weile., A. Herzing, C. J. Kiely, W. Zhang // Journal of Contaminant Hydrology. – 2010. – Vol. 118, Issue 3-4. – P. 96–104. doi: 10.1016/j.jconhyd.2010.09.003
12. Cundy, A. B. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review [Text] / A. B. Cundy, L. Hopkinson, R. L. D. Whitby // Science of The Total Environment. – 2008. – Vol. 400, Issue 1-3. – P. 42–51. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.07.002
13. Li, X. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects [Text] / X. Li, D. W. Elliott, W. Zhang // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2006. – Vol. 31, Issue 4. – P. 111–122. doi: 10.1080/10408430601057611
14. Shi, L.-N. Synthesis, characterization and kinetics of bentonite supported nZVI for the removal of Cr(VI) from aqueous solution [Text] / L.-N. Shi, Y.-M. Lin, X. Zhang, Z. Chen // Chemical Engineering Journal. – 2011. – Vol. 171, Issue 2. – P. 612–617. doi: 10.1016/j.cej.2011.04.038

15. Schwertman, U. Iron Oxides in the Laboratory [Text] / U. Schwertman, R. M. Cornell. – WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim (Federal Republic of Germany), 2000. – 188 p.
16. Баранов, В. И. Практикум по коллоидной химии [Текст] / В. И. Баранов, Е. Е. Бибики, Н. М. Кожевникова и др. – М.: Высш. шк., 1983. – 100 с.
17. Мчедлов-Петросян, М. О. Колоїдна хімія [Текст] / М. О. Мчедлов-Петросян, В. І. Лебідь, О. М. Глазкова, О. В. Лебідь. – Харків: ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2010. – 500 с.
18. Лурье, Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод [Текст] / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
19. Sondi, I. Electrokinetic investigations of clay mineral particles [Text] / I. Sondi, V. Pravdic // In Interfacial electrokinetics and electrophoresis. Marcel Dekker, Inc. – New York, 2002. – P. 773–797.
20. Sun, Y.-P. Characterization of zero-valent iron nanoparticles [Text] / Y.-P. Sun, X. Li, J. Cao, W. Zhang, H. P. Wang // Advances in Colloid and Interface Science. – 2006. – Vol. 120, Issue 1-3. – P. 47–56. doi: 10.1016/j.cis.2006.03.001
21. Корнилович, Б. Ю. Электрокинетические свойства механически активированных глинистых минералов [Текст] / Б. Ю. Корнилович, В. Н. Морару, Ф. Д. Овчаренко // Доклады АН СССР. – 1984. – Т. 275, № 3. – С. 675–677.
22. Shi, L. Synthesis, characterization and kinetics of bentonite supported nZVI for the removal of Cr(VI) from aqueous solution [Text] / L. Shi, Y.-M. Lin, X. Zhang, Z. Chen // Chemical Engineering Journal. – 2011. – Vol. 171, Issue 2. – P. 612–617. doi: 10.1016/j.cej.2011.04.038
23. Cao, J. Stabilization of chromium ore processing residue (COPR) with nanoscale iron particles [Text] / J. Cao, W.X. Zhang // Journal of Hazardous Materials. – 2006. – Vol. 132, Issue 2-3. – P. 213–219. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.09.008
24. Shin, Y. Formation of surface mediated iron colloids during U(VI) and nZVI interaction [Text] / Y. Shin, S. Bae, W. Lee // Advances in Environmental Research. – 2013. – Vol. 2, Issue 3. – P. 167–177. doi: 10.12989/aer.2013.2.3.167

*Стаття присвячена ретроспективному аналізу змін складу води басейну р. Сіверський Донець та Червонооскільського водосховища (Ізюмський район Харківської області, Україна). Встановлено основні причини погіршення екологічного стану поверхневих джерел питного водопостачання. Запропоновано рекомендації з реконструкції очисних споруд каналізації м. Ізюм, а також для Сіверсько-Донецького басейнового управління водних ресурсів*

*Ключові слова: поверхневі джерела, хімічний аналіз, питна вода, стічна вода, солі жорсткості, нітрати, фосфати, сульфати, показники якості питної води*

*Статья посвящена ретроспективному анализу изменений состава воды бассейну р. Северский Донец и Краснооскольского водохранилища (Изюмский район Харьковской области, Украина). Установлены основные причины ухудшения экологического состояния поверхностных источников питьевого водоснабжения. Предложены рекомендации по реконструкции очистных сооружений канализации г. Изюм, а также для Северско-Донецкого бассейнового управления водных ресурсов*

*Ключевые слова: поверхностные источники, химический анализ, питьевая вода, сточная вода, соли жесткости, нитраты, фосфаты, сульфаты, показатели качества питьевой воды*

УДК 621.187.1

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.51398

## ПІДВИЩЕННЯ РІВНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПИТНОГО ВОДОПОСТАЧАННЯ ХАРКІВСЬКОГО РЕГІОНУ (УКРАЇНА)

**О. В. Третьяков**Кандидат технічних наук, доцент  
Кафедра «Охорони праці та  
безпеки життєдіяльності»\*  
E-mail: ovtr@mail.ru**Т. О. Шевченко**Кандидат технічних наук, доцент  
Кафедра «Водопостачання,  
водовідведення і очищення вод»\*  
E-mail: tamarashevchenko@yandex.ru**В. Л. Безсонний**Провідний інженер  
Освітній центр «Мегаполіс»\*  
E-mail: bvl@bk.ru\*Харківський національний університет міського  
господарства ім. О. М. Бекетова  
вул. Революції, 12, м. Харків, Україна, 61002

### 1. Вступ

Забезпечення населення України питною водою для багатьох регіонів країни є однією з пріоритетних проблем, розв'язання якої необхідно для збереження

здоров'я, поліпшення умов діяльності та підвищення рівня життя населення.

Загальнодержавна програма «Питна вода України» на 2006–2020 роки (далі – Програма), що затверджена Законом України від 03.03.2005 р., № 2455-IV,