

Олександр Хохотва, Людмила Бутченко, Микола Гомеля

ВИКОРИСТАННЯ МОДИФІКОВАНИХ І КОМПОЗИЦІЙНИХ ФЕРИТНИХ СОРБЕНТІВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВИЛУЧЕННЯ Cu^{2+}

Актуальність теми дослідження. Надходження навіть невеликих кількостей важких металів у довкілля становить глобальну проблему внаслідок екоотоксичності, мутагенності важких металів та здатності до біоаккумуляції та біотрансформації.

Постановка проблеми. Недостатньо очищені промислові стічні води містять невеликі кількості важких металів і підвищений сольовий вміст, тому їх не можна скидати в природні поверхневі водойми і така вода не придатна до повторного використання у водооборотних циклах.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Сорбенти з нанорозмірними часточками активної фази використовуються в технологіях очистки води від іонів важких металів.

Виділення недосліджених частин загальної проблеми. Недослідженим є питання селективності вилучення іонів важких металів з водних розчинів.

Постановка завдання. Вивчення процесів сорбції іонів міді на синтетичному модифікованому магнетиті та композиційному сорбенті КУ-2-8-магнетит у присутності солей жорсткості.

Вигляд основного матеріалу. Гранична сорбційна ємність не модифікованого магнетиту становила 65 мг/г, магнетиту, модифікованого тіокарбамідом – 80 мг/г, композиційного сорбенту – 170 мг/г. При зростанні концентрації кальцію з 0 до 400 мг/дм³ коефіцієнт розподілу іонів міді між розчином і немодифікованим магнетитом зменшився більш як вдвічі – з 1076 до 467, у той час як для модифікованого – з 2182 до 1651. Використання композиційного сорбенту забезпечувало стабільність ступеня очистки води від іонів міді в діапазоні концентрацій солей кальцію 0-2000 мг/дм³, при цьому коефіцієнт розподілу іонів міді лишався сталим – 1150, а коефіцієнт розділення іонів міді і кальцію зростав з 0,5 до 95.

Висновки відповідно до статті. Сорбенти з активною фазою магнетиту здатні не тільки ефективно вилучати іони важких металів з води, але й проявляють високу селективність до них. Модифікований магнетит і композиційний сорбент у процесах вилучення іонів міді в конкурентному іонному середовищі були малочутливими до присутності солей жорсткості.

Ключові слова: важкі метали; сорбція; композиційний сорбент; магнетит; солі жорсткості; селективність.

Табл.: 5. Рис.: 3. Бібл.: 14.

Вступ. Більшість промислових підприємств у великих містах мають установки локального очищення, на яких стічні води очищуються лише частково, а частково очищена вода розбавляється і скидається. При неефективній очистці стічних вод, що містять важкі метали, останні потрапляють у природні водойми. Більшість іонів важких металів відноситься до I-II класу небезпеки, вони відрізняються канцерогенними, мутагенними властивостями та мають кумулятивні властивості [1; 2]. Токсичність металу пов'язана з його впливом на обмін речовин живих організмів і здоров'я людини. Виникають екологічні проблеми: втрачається природна здатність водойм до самоочищення; порушується функціонування активного мулу на станціях очистки міських стічних вод.

Постановка проблеми. Проблема очищення стічних вод від важких металів – загальнодержавна, оскільки токсичні сполуки з приток великих річок неминуче досягнуть водозаборів міст і населених пунктів, які безпосередньо використовують воду відкритих водойм. Тому локальна очистка стічних вод промислових підприємств повинна здійснюватися до практично повного видалення важких металів. Захист водного басейну від забруднення промисловими стічними водами найповніше реалізується при впровадженні оборотних циклів водопостачання. Однак організація оборотного водопостачання з використанням стічних вод на підприємстві можлива тільки за умови їх глибокого очищення від токсичних інгредієнтів.

Для видалення важких металів з води використовуються різні методи: мембранна фільтрація, адсорбція, іонний обмін, коагуляція-флокуляція, хімічне осадження, флотація та електрохімічні методи. Більшість з них є досить дорогими та нездатними видалити слідові кількості іонів важких металів. Адсорбція, як виняток, є найефективнішою та широковживаною завдяки більшій продуктивності та низькій вартості сорбенту [3].

Проблема у вилученні малих кількостей іонів важких металів з води полягає у тому, що такі води є багатокомпонентними за катіонним складом і містять солі лужних і луж-

ноземельних металів, насамперед кальцію, у концентраціях, які у десятки, а то й сотні разів перевищують концентрацію важких металів. Саме тому традиційні методи, які використовуються для вилучення катіонів – іонний обмін і зворотний осмос, – є малоефективними. За їх використання з води вилучатимуться не тільки іони важких металів, але також, іноді значно більшою мірою, солі кальцію, магнію, натрію, що тягне за собою значні витрати на обслуговування і забезпечення стабільної роботи такого обладнання.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Останніми роками нанотехнології значно прискорили розвиток, їх досягнення також можуть бути використані у вирішенні цієї екологічної проблеми [4]. Магнітні наночасточки, поряд з іншими видами наночастинок, є предметом активного й всебічного вивчення у фізиці, хімії, біології та медицині [5]. Вони можуть використовуватися для очищення стічних вод [6] або концентрування поллютантів [7]. Актуальною є розробка ефективних магнітних сорбентів для видалення високотоксичних сполук з використанням методу магнітної сепарації [8; 9]. Створення магнітних сорбентів обґрунтовано технологічною простотою повного видалення відпрацьованих сорбентів після поглинання ними високотоксичних сполук з сильно забруднених середовищ.

Нанокompозити, які поєднують у собі особливі властивості стабільних наночастинок і властивості полімерної матриці – структурну рухливість, високу проникність і сорбційну ємність, – є дуже перспективними для видалення неорганічних сполук. Процес отримання таких спеціальних композитних сорбентів методом хімічного осадження магнітних оксидів заліза технологічно нескладний. Полімерні композити можуть використовуватися для видалення іонів міді й цинку з розведених водних розчинів [10]. Показана ефективність застосування магнітних полімерів акриламід у частинками магнетиту для очищення стічних вод, забруднених іонами кобальту і нікелю [11].

Недослідженою частиною загальної проблеми є відсутність досліджень ефективності вилучення іонів важких металів сорбентами на основі магнетиту з водних розчинів у присутності сторонніх електролітів, які можуть суттєво впливати на процеси катіонного обміну та комплексоутворення.

Мета дослідження. Метою цієї роботи є синтез та модифікація синтетичного магнетиту й композиційного магнетит-вмісного сорбенту на основі катіонообмінної смоли для селективного вилучення іонів важких металів з води у присутності солей жорсткості.

Матеріали та методи дослідження. Синтез магнетиту проводили за такою методикою. 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 мольному співвідношенні $K = [\text{Fe(II)}]/[\text{Fe(III)}] = 0,5$ окремо розчиняли у дистильованій воді, змішували разом і доводили до об'єму 100 см^3 . Потім при $t = 30\text{--}35 \text{ }^\circ\text{C}$ і постійному перемішуванні швидко додавали 20%-й розчин NaOH до встановлення значення $\text{pH } 9,5\text{--}10$. Після витримання протягом 20 хв суспензію переливали в мірний циліндр, промивали дистильованою водою до нейтрального значення pH і відстоюванням і декантацією доводили об'єм суспензії до 100 см^3 . Вміст магнетиту в суспензії визначали гравіметрично [12]. Отриманий сорбент позначений НММ.

Синтезу модифікованого магнетиту проводили аналогічно, з тією відмінністю, що перед змішуванням розчинів солей заліза у розчин Fe^{3+} додавали 20 см^3 10%-го розчину тіокарбаміду (у кількості, щоб створити 2 %-у концентрацію у 100 см^3 кінцевого розчину). Отриманий сорбент позначений ММ.

Композиційний сорбент отримували змішуванням катіоніту КУ-2-8 з розчинами солей $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у співвідношенні $[\text{Fe(II)}]/[\text{Fe(III)}] = 0,5$, промиванням і додаванням NaOH до $\text{pH } 10$ з наступним відмиванням до нейтрального pH . Отриманий композиційний сорбент КУ2-8-М мав чорний колір.

Для побудови ізотерм сорбції суспензії НММ і ММ по $0,1 \text{ г}$ поміщали у склянки з модельними розчинами Cu^{2+} об'ємом 100 см^3 у діапазоні концентрацій від 50 до 2500 мг/дм^3 при $\text{pH } 5,5$ та витримували в розчині 4 години при постійному перемішуван-

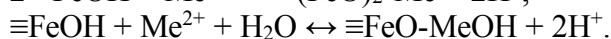
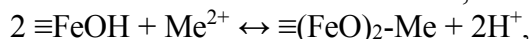
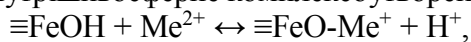
TECHNICAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES

ні, після чого відділяли суспензію магнетиту і визначали рівноважну концентрацію Cu^{2+} у рідкій фазі фотометричним методом з діетилдитіокарбаматом [12]. Ізотерму сорбції Cu^{2+} на КУ-2-8-М отримували в аналогічних умовах у наважках сорбенту 1 г у діапазоні концентрацій металу 74 до 3500 мг/дм³.

Дослідження впливу Ca^{2+} (діапазон концентрацій 50 – 400 мг/дм³) на вилучення Cu^{2+} зразками магнетиту НММ і ММ проводили зі 100 см³ розчинів міді з концентрацією 50 мг/дм³ наважками 0,1 г магнетиту.

Дослідження впливу Ca^{2+} на вилучення Cu^{2+} композиційним сорбентом КУ-2-8-М були проведені на наважках сорбенту 1 г зі 100 см³ модельних розчинів при вмісті міді 100 і 200 мг/дм³ у присутності кальцію 25-2000 мг/дм³. Сорбент витримували в розчині 3 години при постійному перемішуванні, після чого відбирали проби для визначення рівноважної концентрації Cu^{2+} .

Результати досліджень. Сорбційна здатність магнетиту визначається структурними атомами кисню, які виходять на поверхню і частково гідратовані у водному середовищі. Сорбція катіонів міді на поверхні оксидів магнетиту пояснюється з погляду теорії поверхневого комплексоутворення утворенням ковалентного зв'язку з поверхневими ОН-групами (внутрішньосферне комплексоутворення, специфічна адсорбція) за такими схемами:



Ізотерми сорбції Cu^{2+} на модифікованому і немодифікованому магнетиті показані на рис. 1.

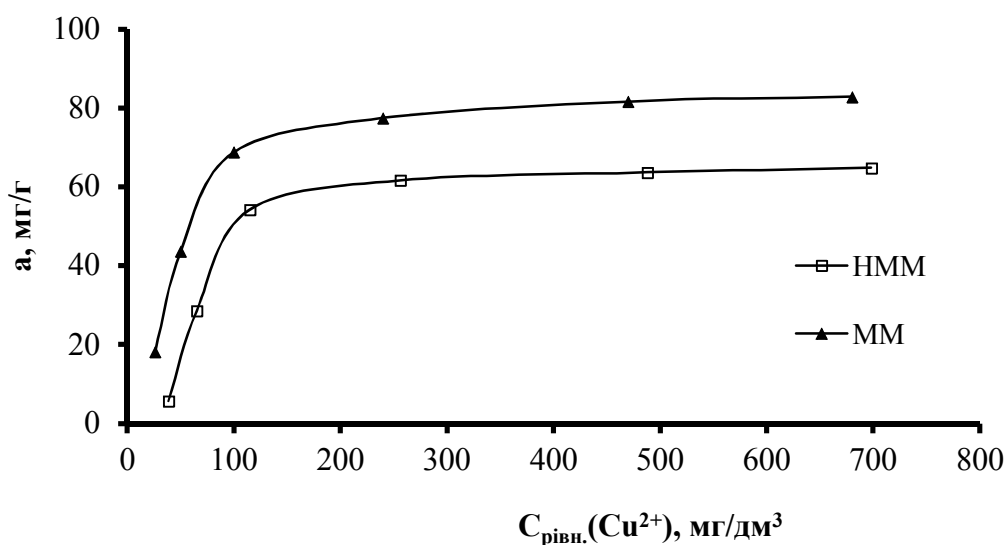


Рис. 1. Ізотерми сорбції міді на немодифікованому та модифікованому тіокарбамідом магнетиті (ММ)

Користуючись методом найменших квадратів, були розраховані ізотерми коефіцієнти Ленгмюра та Фрейндліха у лінійній формі. Найвищі значення коефіцієнтів детермінації спостерігаються в разі застосування моделі Ленгмюра. Модель Ленгмюра основана на припущеннях, всі активні центри однорідної поверхні сорбенту мають однакову енергію і ентальпію сорбції, і між адсорбованими молекулами, що утворюють мономолекулярний шар, немає взаємодії. Розраховані параметри ізотерм Ленгмюра наведено в табл. 1.

Параметри ізотерми Ленгмюра для сорбції Cu^{2+} на не модифікованому (НММ) та модифікованому тіокарбамідом (ММ) магнетиті

Сорбент	a_m експ., МГ/Г	a_m експ., ММОЛЬ-ЕКВ/Г	K_L	a_m , МГ/Г	R^2
НММ	65	2,02	0,015	63	0,9938
ММ	83	2,59	0,013	80	0,9953

Дослідження ефективності вилучення іонів Cu^{2+} немодифікованим і модифікованим тіокарбамідом магнетитом у присутності солей Ca^{2+} (рис. 2) показали, що сорбційні властивості не модифікованого магнетиту знижуються на незначну величину, а у модифікованого магнетиту вони були кращими і лишалися практично незмінними при зростанні концентрації кальцію до 400 мг/дм^3 . Розраховані коефіцієнти розподілу і величини питомої ємності наведені у табл. 2.

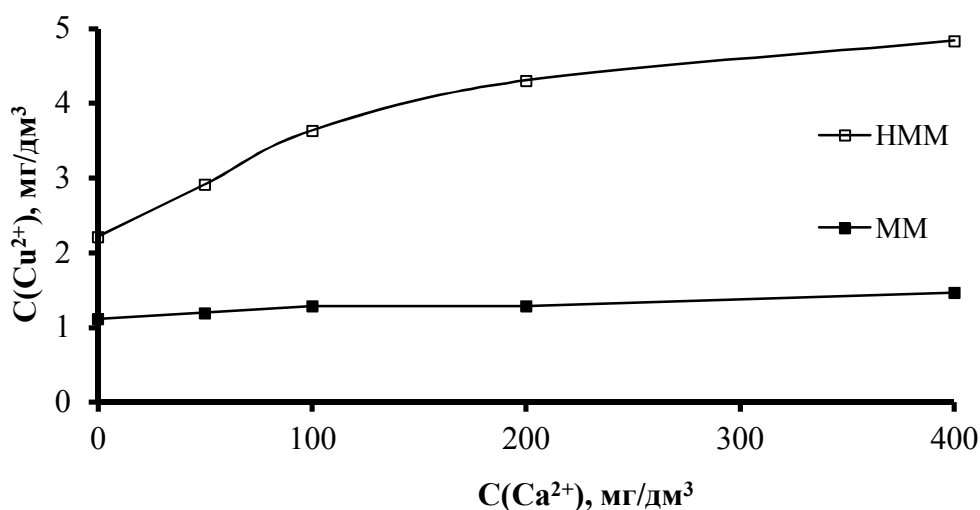


Рис. 2. Залежність залишкової концентрації іонів Cu^{2+} при сорбції модифікованим та немодифікованим магнетитом (початкова концентрація $\text{Cu}^{2+} 50 \text{ мг/дм}^3$) від вмісту іонів Ca^{2+}

Таблиця 2

Питома сорбційна ємність сорбентів і коефіцієнти розподілу (K_d) при різних концентраціях Ca^{2+} (початкова концентрація $\text{Cu}^{2+} 50 \text{ мг/дм}^3$)

$C \text{ Ca}^{2+},$ мг/дм^3	Коеф. надл. Ca^{2+}	НММ			ММ		
		$C \text{ Cu}^{2+}$ зал., мг/дм^3	$a,$ мг/г	$K_d \text{ Cu}^{2+}$	$C \text{ Cu}^{2+}$ зал., мг/дм^3	$a,$ мг/г	$K_d \text{ Cu}^{2+}$
0	0	2,22	47,78	1076	1,12	48,88	2182
50	1	2,92	47,08	806	1,2	48,8	2033
100	2	3,64	46,36	637	1,29	48,71	1888
200	4	4,31	45,69	530	1,29	48,71	1888
400	8	4,84	45,16	467	1,47	48,53	1651

Таким чином, поєднуючи переваги мікроскопічних розмірів часточок фериту (мають значну притому поверхню) і приєднання додаткових активних центрів на поверхні фериту, можна досягти досить глибокого вилучення іонів міді з водних розчинів. Коефіцієнт розподілу Cu^{2+} у випадку НММ був удвічі меншим порівняно з ММ і зменшувався більш як у два рази при зростанні фонові концентрації кальцію. На відміну від нього, коефіцієнт розподілу Cu^{2+} у випадку ММ зі зростанням концентрації кальцію до 8-ми кратного надлишку змінювався мало.

Ізотерма сорбції іонів міді на КУ-2-8-М показана на рис. 3. Вона найкраще описується моделлю Ленгмюра. Розрахована гранична сорбційна ємність за моделлю Ленгмюра 175 мг/г близька до експериментально отриманої 170 мг/г.

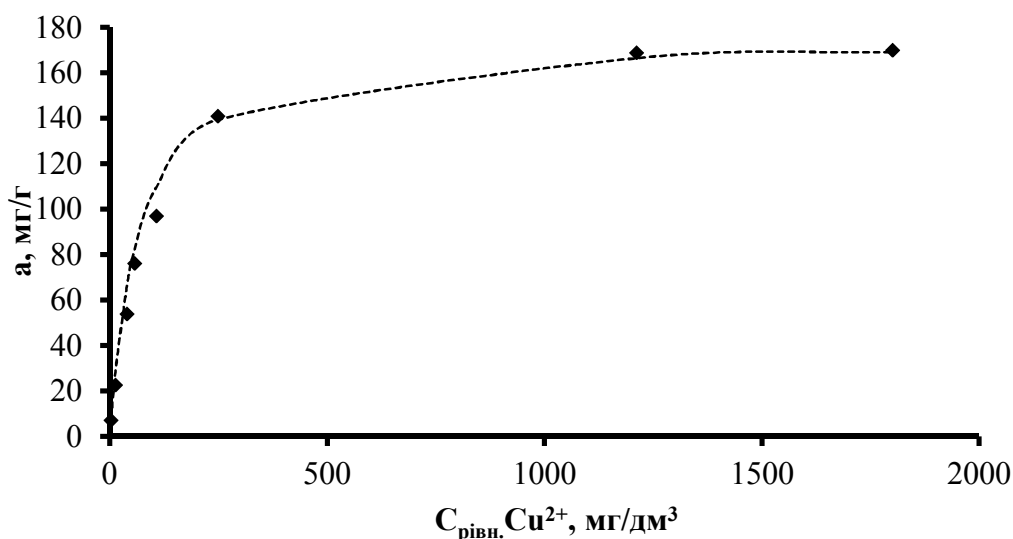


Рис. 3. Ізотерма адсорбції Cu^{2+} композиційним сорбентом КУ-2-8-М (пунктирна лінія – розрахована ізотерма за моделлю Ленгмюра)

Значне збільшення сорбційної здатності композиційним сорбентом КУ-2-8-М у порівнянні з магнетитом можна пояснити збільшенням активної поверхні першого. Формування фази магнетиту при приготуванні сорбенту відбувається в об'ємі пор іонообмінної смоли за рахунок взаємодії сорбованих іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} з гідроксид-іонами. Відомо, що питома поверхня пор іонообмінних смол може досягати 150-280 m^2/g [13], що в кілька разів перевищує аналогічну величину для магнетиту. Утворена в порах смоли сорбційно активна фаза магнетиту виключає з процесу найбільш вузькі пори іоніта, сприяючи переведенню процесу переважно в кінетичну стадію.

При синтезі КУ-2-8-М фаза магнетиту осідає в пористому просторі катіоніту на глибині до 50 μm [14], а частина іонів заліза, очевидно, не переходить у магнетит і лишається в рухливій іонній формі, приєднаній до кислотних центрів іонообмінної смоли. У присутності іонів Ca^{2+} у модельних розчинах міді після сорбції на композиційному сорбенті спостерігалися значні концентрації заліза, а при високих концентраціях металів розчин набував помітно рудого відтінку.

Для зниження, а по можливості, уникнення десорбції заліза з КУ-2-8-М синтезований сорбент висушували у сушильній шафі при температурі 60 $^{\circ}\text{C}$. Як видно з табл. 3, композиційний сорбент, який висушили після синтезу, дозволяє досягнути нижчих залишкових концентрацій міді як у монокомпонентних розчинах, так і у присутності іонів кальцію. При цьому десорбція заліза припиняється.

Таблиця 3

Порівняння сорбційних властивостей вологого та попередньо висушеного КУ-2-8-М ($m = 1 \text{ г}$, $V = 0,1 \text{ дм}^3$, $C \text{ Cu}^{2+}_{\text{поч.}} = 100 \text{ мг/дм}^3$)

Висушування сорбенту	$C \text{ Ca}^{2+}_{\text{поч.}}, \text{ мг/дм}^3$	$C \text{ Cu}^{2+}_{\text{кін.}}, \text{ мг/дм}^3$	$C \text{ Ca}^{2+}_{\text{кін.}}, \text{ мг/дм}^3$	$C \text{ Fe}_{\text{зал.}}, \text{ мг/дм}^3$
Без висушування	-	14	-	0,011
	50	22	0	0,015
З висушуванням	-	<0,01	-	<0,01
	50	<0,01	0	<0,01

При додаванні до розчинів, що містять Cu^{2+} , різних концентрацій Ca^{2+} , ефективність вилучення міді попередньо висушеним композиційним сорбентом не знижується (табл. 4).

Таблиця 4

Коефіцієнти розподілу (Kd) та коефіцієнти розділення Cu^{2+} і Ca^{2+} ($C(\text{Cu}^{2+}_{\text{поч.}}) = 250 \text{ мг/дм}^3$) при сорбції на КУ-2-8-М

$C \text{ Ca}^{2+}_{\text{поч.}}$, мг/дм ³	$C \text{ Cu}^{2+}_{\text{кін.}}$, мг/дм ³	$C \text{ Ca}^{2+}_{\text{кін.}}$, мг/дм ³	Fe заг., мг/дм ³	Kd Cu^{2+}	Kd Ca^{2+}	K розд
0	20	0	<0,01	1150	–	–
25	16	0	<0,01	1463	–	–
50	20	3	<0,01	1150	2400	0,5
100	22	5	<0,01	1036	1900	0,5
200	18	22	<0,01	1289	809,1	1,6
500	20	315	<0,01	1150	58,7	19,6
1000	20	861	<0,01	1150	16,1	71,2
2000	20	1784	<0,01	1150	12,1	95,0

У дослідах з вилучення іонів міді з розчинів різної концентрації в присутності однакових концентрацій кальцію спостерігались ті ж тенденції, як і попередніх дослідах. До певної концентрації металів кальцій і мідь вилучались повністю, після чого спостерігалося їх поступове зростання їх концентрацій (табл. 5). Слід відмітити, що використання композиційного катіоніту не змінювало рН очищуваних розчинів, що важливо для очисних споруд у системах оборотного водокористування на підприємствах.

Таблиця 5

Вплив іонів кальцію на сорбцію міді на КУ-2-8-М

$C \text{ Cu}^{2+}_{\text{поч.}}$, мг/дм ³	$C \text{ Ca}^{2+}_{\text{поч.}}$, мг/дм ³	$C \text{ Cu}^{2+}_{\text{кін.}}$, мг/дм ³	$C \text{ Ca}^{2+}_{\text{кін.}}$, мг/дм ³	pH
0	50	0	0	6,6
10	50	0	0	6,5
20	50	0	0	6,6
50	50	1	0	6,6
100	50	20	5	6,5
500	50	36	24	6,6

Очевидно, при малих концентраціях Cu^{2+} і Ca^{2+} у їх вилученні за рахунок неспецифічної сорбції беруть участь катіонообмінні центри самого КУ-2-8 у Na-формі. Іони міді також вилучаються на активних центрах наночастинок магнетиту в пористому просторі сорбенту. При досягненні стану насичення іонообмінних центрів смоли сорбція кальцію припиняється, а іони міді вилучаються лише за рахунок специфічної сорбції на фазі магнетиту. Таким чином, усувається конкуренція сорбції важких і лужноземельних металів.

Висновки відповідно до статті. Поєднуючи переваги мікроскопічних розмірів часточок фериту (мають значну притому поверхню) і приєднання додаткових активних центрів на поверхні фериту, можна досягти досить глибокого вилучення іонів міді з водних розчинів.

Модифікований тіокарбамідом магнетит і композиційний сорбент КУ-2-8-М у процесах вилучення іонів важких металів нечутливі до присутності солей жорсткості і не знижують своєї ефективності при багатократному надлишку іонів кальцію.

Список використаних джерел

1. *Toxicity, Accumulation, and Removal of Heavy Metals by Three Aquatic Macrophytes* / A. Basile, S. Sorbo, B. Conte, R. Castaldo Cobianchi, F. Trinchella, C. Capasso, V. Carginale // International Journal of Phytoremediation. – 2012. – Vol. 14, № 4. – Pp. 374–387.
2. *Chan S. M.* The uptake of Cd, Cr, and Zn by the Macroalga *Enteromorpha crinita* and Subsequent Transfer to the Marine Herbivorous Rabbitfish, *Siganus canaliculatus* / S. M. Chan, W. Wang, I. Ni // Archives of Environmental Contamination and Toxicology. – 2003. – № 44. – Pp. 298–306.

TECHNICAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES

3. *Adsorption* investigation of MA-DTPA chelating resin for Ni (II) and Cu (II) using experimental and DFT methods / X. Zhao, L. Song, Z. Zhang, R. Wang, J. Fu // *Journal of Molecular Structure*. – 2011. – Vol. 986, № 1-3. – Pp. 68–74.
4. Nanotechnology and nanoscale science: Educational challenges / M. G. Jones, R. Blonder, G. E. Gardner, V. Albe, M. Falvo, J. Chevrier // *International Journal of Science Education*. – 2013. – Vol. 35, № 9. – Pp. 1490–1512.
5. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74, № 6. – С. 539–574.
6. *Ambashta R. D.* Water purification using magnetic assistance: A review / R. D. Ambashta, M. Sillanpää // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – Vol. 180, № 1-3. – Pp. 38–49.
7. *Giakisikli G.* Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review / G. Giakisikli, A. N. Anthemidis // *Analytica chimica acta*. – 2013. – Vol. 789. – Pp. 1–16.
8. *Структура* и свойства магнитных композитных сорбентов на основе сверхсшитых полистиролов / А. В. Пастухов, В. А. Даванков, К. И. Лубенцова, Е. Г. Косандрович, В. С. Солдатов // *Журнал физической химии*. – 2013. – Т. 87, № 10. – С. 1721–1727.
9. *Structure* and sorption properties of hypercrosslinked polystyrenes and magnetic nanocomposite materials based on them / A. V. Pastukhov, V. A. Davankov, V. V. Volkov, S. V. Amarantov, K. I. Lubentsova // *Journal of Polymer Research*. 2014. – Vol. 21, № 4. – Pp. 1–11.
10. *Leun D.* Preparation and characterization of magnetically active polymeric particles (MAPPs) for complex environmental separations / D. Leun, A.K. SenGupta // *Environmental Science and Technology*. – 2000. – Vol. 34, № 15. – Pp. 3276–3282.
11. *Kaminski M. D.* Extractant-coated magnetic particles for cobalt and nickel recovery from acidic solution / M. D. Kaminski, L. Nunez // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1999. – Vol. 194. – Pp. 31–36.
12. *Лурье Ю. Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1984. – 448 с.
13. *Иониты* в цветной металлургии / К. Б. Лебедев, Е. И. Казанцев, В. М. Розманов, В. С. Пахолков. – М. : Металлургия, 1975. – 352 с.
14. *Аветисян Ю. И.* Синтез композиционного сорбента для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод / Ю. И. Аветисян, А. П. Хохотва // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2015. – Т. 4, № 10 (76). – С. 4–8.

References

1. Basile, A., Sorbo, S., Conte, B., Castaldo Cobianchi, R., Trinchella, F., Capasso, C. & Carginale, V. (2012). Toxicity, Accumulation, and Removal of Heavy Metals by Three Aquatic Macrophytes. *International Journal of Phytoremediation*, 4 (14), 374–387 [in English].
2. Chan, S. M., Wang, W. & Ni, I. (2003). The uptake of Cd, Cr, and Zn by the Macroalga *Enteromorpha crinita* and Subsequent Transfer to the Marine Herbivorous Rabbitfish, *Siganus canaliculatus*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 44, 298–306 [in English].
3. Zhao, X., Song, L., Zhang, Z., Wang, R. & Fu, J. (2011). Adsorption investigation of MA-DTPA chelating resin for Ni (II) and Cu (II) using experimental and DFT methods. *Journal of Molecular Structure*, 1-3 (986), 68–74 [in English].
4. Jones, M. G., Blonder, R., Gardner, G. E., Albe, V., Falvo, M. & Chevrier, J. (2013). Nanotechnology and nanoscale science: Educational challenges. *International Journal of Science Education*, 9 (35), 1490–1512 [in English].
5. Gubin, S. P., Koksharov, Yu. A., Khomutov, G. B. & Yurkov, G. Yu. (2005). Magnitnye nanochastitsy: metody polucheniia, stroenie i svoistva [Magnetic nanoparticles: preparation methods, structure and properties]. *Uspekhi khimii – Advances in Chemistry*, 6 (74), 539–574 [in Russian].
6. Ambashta, R. D. & Sillanpää, M. (2010). Water purification using magnetic assistance: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 1-3 (180), 38–49 [in English].
7. Giakisikli, G. & Anthemidis, A. N. (2013). Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review. *Analytica chimica acta*, 789, 1–16 [in English].

8. Pastukhov, A. V., Davankov, V. A., Lubentcova, K. I., Kosandrovich, E. G. & Soldatov, V. S. (2013). Структура і властивості магнітних композитних сорбентів на основі сферікрослінгових полістиролів [Structure and properties of magnetic composite sorbents based on super-cross-linked polystyrenes]. *Zhurnal fizicheskoi khimii – Journal of Physical Chemistry*, 10 (87), 1721–1727 [in Russian].

9. Pastukhov, A. V., Davankov, V. A., Volkov, V. V., Amarantov, S. V. & Lubentsova, K. I. (2014). Structure and sorption properties of hypercrosslinked polystyrenes and magnetic nanocomposite materials based on them. *Journal of Polymer Research*, 4 (21), 1–11 [in English].

10. Leun, D. & SenGupta A. K. (2000). Preparation and characterization of magnetically active polymeric particles (MAPPs) for complex environmental separations. *Environmental Science and Technology*, 15 (34), 3276–3282 [in English].

11. Kaminski, M. D. & Nunez, L. (1999). Extractant-coated magnetic particles for cobalt and nickel recovery from acidic solution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 194, 31–36 [in English].

12. Lurie, Yu. Yu. (1984). *Analiticheskaia khimiia promyshlennykh stochnykh vod [Analytical chemistry of industrial wastewater]*. Moscow: Khimiia [in Russian].

13. Lebedev, K. B., Kazantsev, E. I., Rozmanov, V. M. & Pakholkov, V. S. (1975). *Ionity v tsvetnoi metallurgii [Ionites in non-ferrous metallurgy]*. Moscow: Metallurgiiia [in Russian].

14. Avetisian, Yu. I. & Khokhotva, A. P. (2015). Синтез композиционного сорбента для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод [Composit sorbent for ions of heavy metals retention from waste water syntethis]. *Vostochno-Evropeiskii zhurnal peredovykh tekhnologij – Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 10 (76), 4–8 [in Russian].

UDK 628.31:628.543

Oleksandr Khokhotva, Liudmyla Butchenko, Nikolai Gomelya

THE USE OF MODIFIED AND COMPOSITE FERRITIC SORBENTS FOR SELECTIVE EXTRACTION OF Cu^{2+}

Urgency of the research. The arrival of even small amounts of heavy metals in the environment is a global problem due to ecotoxicity, the mutagenicity of heavy metals and the ability to bioaccumulate and biotransform.

Target setting. Insufficiently purified industrial wastewater contains small amounts of heavy metals and increased salt content, so they can not be discharged into natural surface water bodies and this water is not recyclable in water cycles.

Actual scientific researches and issues analysis. Sorbents with nanosized particles of active phase are used in water treatment technologies for the removal of heavy metal ions

Uninvestigated parts of general matters defining. The selectivity problem of the removing heavy metal ions from aqueous solutions is not investigated.

The research objective Study of sorption processes of copper ions on synthetic modified magnetite and composite sorbent KU-2-8-magnetite in the presence of hardness salts.

The statement of basic materials. The maximum absorption capacity of unmodified magnetite was 65 mg/g, magnetite modified with tiocarbamide – 80 mg/g, composite sorbent – 170 mg/g. With the increase in the concentration of calcium from 0 to 400 mg/dm³, the distribution coefficient of copper ions between the solution and unmodified magnetite decreased by more than two folds – from 1076 to 467, while for the modified one – from 2182 to 1651. The use of the composite sorbent provided the constant degree of water purification from copper ions in the range of concentrations of calcium salts 0-2000 mg/dm³, and the copper ion distribution coefficient remained constant – 1150, and the coefficient of separation of copper ions and calcium increased from 0.5 to 95.

Conclusions. Sorbents with active phase of magnetite are able not only to effectively remove ions of heavy metals from water, but also exhibit high selectivity to them. Modified magnetite and composite sorbent in the processes of copper ion removal in a competitive ionic environment were less sensible to the presence of hardness salts.

Keywords: heavy metals; sorption; composite sorbent; magnetite; hardness salts; selectivity.

Table: 5. Fig.: 3. References: 14.

УДК 628.31:628.543

Александр Хохотва, Людмила Бутченко, Николай Гомеля

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ФЕРРИТНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ Cu^{2+}

Актуальность темы исследования. Поступление даже небольших количеств тяжелых металлов в окружающую среду представляет собой глобальную проблему вследствие экотоксичности, мутагенности тяжелых металлов и способности к биоаккумуляции и биотрансформации.

TECHNICAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES

Постановка проблеми. Недостаточно очищенные промышленные сточные воды содержат небольшие количества тяжелых металлов и повышенное соледержание, поэтому их нельзя сбрасывать в природные поверхностные водоемы и такая вода не пригодна к повторному использованию в водооборотных циклах.

Анализ последних исследований и публикаций. Сорбенты с наноразмерными частицами активной фазы используются в технологиях очистки воды от ионов тяжелых металлов.

Выделение неисследованных частей общей проблемы. Не исследован вопрос селективности извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов.

Постановка задания. Изучение процессов сорбции ионов меди на синтетическом модифицированном магнетите и композиционном сорбенте КУ-2-8-магнетит в присутствии солей жесткости.

Изложение основного материала. Предельная сорбционная емкость не модифицированного магнетита составляла 65 мг/г, магнетита, модифицированного тиокарбамидом – 80 мг/г композиционного сорбента – 170 мг/г. При росте концентрации кальция с 0 до 400 мг/дм³ коэффициент распределения ионов меди между раствором и не модифицированным магнетитом уменьшился более чем в два раза – с 1076 до 467, в то время как для модифицированного – с 2182 до 1651. Использование композиционного сорбента обеспечивало постоянство степени очистки воды от ионов меди в диапазоне концентраций солей кальция 0-2000 мг/дм³, при этом коэффициент распределения ионов меди оставался постоянным – 1150, а коэффициент разделения ионов меди и кальция возрастал с 0,5 до 95.

Выводы в соответствии со статьей. Сорбенты с активной фазой магнетита способны не только эффективно удалять ионы тяжелых металлов из воды, но и проявляют к ним высокую селективность. Модифицированный магнетит и композиционный сорбент в процессах извлечения ионов меди в конкурентной ионной среде были малочувствительны к присутствию солей жесткости.

Ключевые слова: тяжелые металлы; сорбция; композиционный сорбент; магнетит; соли жесткости; селективность.

Табл.: 5. Рис.: 3. Библ.: 14.

Хохотва Александр Петрович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры экологии та технології рослинних полімерів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (просп. Перемоги, 37, м. Київ, 03056, Україна).

Хохотва Александр Петрович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры экологии и технологии растительных полимеров, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» (просп. Победы, 37, г. Киев, 03056, Украина).

Khokhotva Aleksandr – PhD in Technical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of Department of Ecology and Plant Polymers Technology, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» (37 Peremohy Av., 03056 Kyiv, Ukraine).

E-mail: khokhotva@bigmir.net

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2607-9242>

Scopus Author ID: 35091271200

Бутченко Людмила Іванівна – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри екології та технології рослинних полімерів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (просп. Перемоги, 37, м. Київ, 03056, Україна).

Бутченко Людмила Ивановна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры экологии и технологии растительных полимеров, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» (просп. Победы, 37, г. Киев, 03056, Украина).

Butchenko Liudmyla – PhD, Associate Professor, Associate Professor of Department of Ecology and Plant Polymers Technology, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» (37 Peremohy Av., 03056 Kyiv, Ukraine).

E-mail: butchenkoludmila@gmail.com

Гомеля Микола Дмитрович – доктор технічних наук, професор, завідуючий кафедрою екології та технології рослинних полімерів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (просп. Перемоги, 37, м. Київ, 03056, Україна).

Гомеля Николай Дмитриевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой экологии и технологии растительных полимеров, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» (просп. Победы, 37, г. Киев, 03056, Украина).

Gomelya Nikolai – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department of ecology and technology of plant polymers, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» (37 Peremohy Av., 03056 Kyiv, Ukraine).

E-mail: m.gomelya@kpi.ua

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1165-7545>

Scopus Author ID: 6507653734