

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИИ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ШЛЫК ДАРЬЯ ХАМИТОВНА

**СОРБЦИЯ МЫШЬЯКА(V) ГИБРИДНЫМИ СОРБЕНТАМИ
НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН И ХИТОЗАНА,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ МАРГАНЦА И МОЛИБДЕНА**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Земскова Лариса Алексеевна

Владивосток - 2019

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| Список сокращений..... | 4 |
| ВВЕДЕНИЕ..... | 5 |
| ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР..... | 11 |
| 1.1 Мышьяк в природных водах, поведение, распространенность..... | 11 |
| 1.2 Токсикологическое действие мышьяка..... | 12 |
| 1.3 Общепринятые методы удаления мышьяка из водных растворов..... | 14 |
| 1.4 Неорганические сорбенты на основе оксидов металлов | 17 |
| 1.4.1 Железооксидные сорбенты..... | 17 |
| 1.4.2 Сорбенты на основе оксидов марганца..... | 23 |
| 1.4.3 Диоксид титана TiO_2 для удаления мышьяка..... | 30 |
| 1.4.4 Другие оксиды..... | 35 |
| 1.5 Сорбенты на основе биополимера хитозана | 37 |
| 1.5.1 Общие сведения о хитозане..... | 37 |
| 1.5.2 Сорбционные свойства хитозана..... | 38 |
| 1.6. Гибридные органо-неорганические сорбенты на основе хитозана и оксидов металлов..... | 39 |
| 1.6.1 Хитозан, содержащий частицы оксидов железа, титана, алюминия, кремния..... | 39 |
| 1.6.2 Хитозан, модифицированный молибденом..... | 44 |
| 1.7 Композитные сорбенты на основе углеродных материалов..... | 46 |
| 1.7.1 Углеродные материалы и композиты на их основе для сорбции мышьяка..... | 46 |
| 1.7.2 Углеродные волокна, модифицированные оксидами железа, титана и марганца..... | 48 |
| Заключение к литературному обзору | 52 |
| ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ | 55 |
| 2.1 Реагенты и материалы, использованные в работе..... | 55 |
| 2.2 Методы и приборы, использованные в работе..... | 55 |

| | | |
|---|---|----|
| 2.3 | Объекты исследования..... | 56 |
| 2.4 | Получение сорбентов углеродное волокно/оксиды марганца..... | 56 |
| 2.5 | Получение сорбентов углеродное волокно/хитозан/оксида молибдена..... | 58 |
| 2.6 | Исследование сорбционных свойств композитных сорбентов..... | 61 |
| 2.6.1 | Сорбция арсенат-ионов из водных растворов в статических условиях..... | 61 |
| 2.6.2 | Сорбция арсенат-ионов в динамическом режиме..... | 61 |
| 2.6.3 | Оценка экспериментальных данных..... | 62 |
| ГЛАВА 3 СОРБЦИЯ МЫШЬЯКА КОМПОЗИЦИОННЫМИ СОРБЕНТАМИ..... | | 64 |
| 3.1 | Исследование сорбции мышьяка(V) композиционными сорбентами углеродное волокно/оксид марганца..... | 64 |
| 3.1.1 | Морфология и структурные особенности сорбентов..... | 64 |
| 3.1.2 | Определение валентного состояния марганца методом РФЭС.... | 67 |
| 3.1.3 | Сорбционные свойства и устойчивость сорбентов | 70 |
| 3.2 | Исследование сорбции мышьяка(V) композитными сорбентами углеродное волокно/хитозан/оксид молибдена..... | 76 |
| 3.2.1 | Морфология сорбентов и особенности сорбции молибдена хитозан-углеродными материалами..... | 76 |
| 3.2.2 | Сорбционные свойства и устойчивость сорбентов..... | 80 |
| 3.3 | Сорбция мышьяка(V) композитными сорбентами в динамических условиях | 86 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ..... | | 89 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | | 93 |

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

| | |
|-----------------------|---|
| АУВ | - активированное углеродное волокно |
| АУ | - активированный уголь |
| ВОЗ | - Всемирная организация здравоохранения |
| ПДК | - предельно допустимая концентрация |
| РФЭС | - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия |
| РФА | - рентгенофазовый анализ |
| СЭМ | - сканирующая электронная микроскопия |
| УВ | - углеродное волокно |
| УВМ | - углеродный волокнистый материал |
| УМ | - углеродные материалы |
| ХУМ | - хитозан-углеродный материал |
| ХУМ(+900) | - хитозан-углеродный материал, полученный в анодном режиме при потенциале +900 мВ |
| ХУМ(-900) | - хитозан-углеродный материал, полученный в катодном режиме при потенциале -900 мВ |
| ХУМ(б/п) | - хитозан-углеродный материал, полученный при потенциале разомкнутой цепи (без поляризации) |
| ХУМ(SO ₄) | - хитозан-углеродный материал, полученный осаждением хитозана в сульфатной форме |
| к.о | - колоночный объем |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Мышьяк, поступающий в окружающую среду в результате техногенных и природных процессов, является специфическим загрязнителем и оказывает вредное влияние на здоровье человека даже в следовых концентрациях. Он может существовать в воде как в органической, так и в неорганических формах $As(V)$ и $As(III)$ в зависимости от редокс-потенциала и pH. Форма $As(III)$ является более токсичной и подвижной, труднее удаляется из растворов. Всемирная организация здравоохранения рекомендует снизить ПДК по мышьяку в питьевой воде до 10 мкг/л (вместо ранее принятой во многих странах величины 50 мкг/л).

Для удаления мышьяка из загрязненных вод предлагаются и испытываются различные методы и процессы, среди которых сорбционные методы являются наиболее эффективными и экономичными для использования в водоочистке. В качестве сорбентов испытаны разнообразные материалы: от ионообменных смол, неорганических сорбентов, активированных углей (АУ) различного происхождения, до природных биосорбентов и биополимеров. Среди них неорганические ионообменники на основе обладающих сродством к мышьяку оксидов металлов (синтетических и природных оксидов железа, марганца и др.), позволяющие извлекать как $As(V)$, так и $As(III)$ с его предварительным окислением.

Прогресс в решении проблемы удаления мышьяка связывают с использованием селективных композиционных сорбентов, в которых оксиды металлов внесены в полимерные матрицы или пористые подложки. Такой подход позволяет улучшить физико-химические свойства порошков оксидов металлов при использовании их в качестве сорбентов в колоннах.

Активированные углеродные волокна являются высокопористыми углеродными материалами, имеющими высокую удельную поверхность. Это делает их идеальной матрицей для нанесения частиц оксидов металлов с целью увеличения сорбционной ёмкости материала и улучшения кинетических

параметров сорбционного процесса. Другим привлекательным приемом для получения сорбентов на основе высокодисперсных оксидов металлов является внесение их в природный биополимер хитозан, к достоинствам которого относятся доступность, низкая стоимость, высокая эффективность. Кроме того, биополимер хитозан непосредственно был испытан для извлечения мышьяка из растворов.

Таким образом, разработка более активных сорбционных форм и поиск матриц для их иммобилизации с целью получения новых материалов для удаления мышьяка в области низких концентраций является актуальной.

Степень разработанности темы исследования

Анализ отечественных и мировых исследований показал, что для удаления мышьяка из загрязненных вод и растворов в ряду большого числа методов адсорбция/ионный обмен рассматривается как наиболее перспективный метод водоподготовки. Усилия исследователей сосредоточены на развитии новых технологий, а также на поиске новых адсорбентов, которые являются дешевыми, высокоактивными и быстро удаляют загрязнитель. Стоимость очистки зависит от цены сорбента, поэтому рассматриваются большие группы материалов, в том числе сорбенты, полученные из отходов сельского хозяйства и пищевой промышленности, шламов различных производств, порошки оксидов металлов и др. Сорбция оксидами металлов основывается на использовании гидратированных оксидов металлов III-IV групп периодической системы, проявляющих избирательность к многозарядным анионам. Принципиальным решением является разработка гибридных адсорбентов на основе таких оксидов. Для таких материалов в качестве органических матриц применяются ионообменные смолы (примером являются коммерческие сорбенты на основе оксидов железа) или природный биополимер хитозан (гибридные сорбенты). Однако на сегодняшний день остаются нерешенными проблемы улучшения кинетики сорбентов и повышения эффективности удаления мышьяка на уровне низких концентраций.

Целью работы является разработка способов получения композиционных сорбционных материалов на основе углеродного волокна, в том числе в составе с природным полисахаридом хитозаном, модифицированных оксидами металлов

(Mn и Mo), и установление физико-химических закономерностей сорбции мышьяка полученными материалами при его низких концентрациях в растворах.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

– Получить ряд композиционных сорбентов с оксидами металлов, обладающими сродством к извлекаемому компоненту, иммобилизованными в пористую углеродную матрицу, в том числе в составе с полисахаридом хитозаном.

– Исследовать физико-химические свойства полученных материалов, включая структурные (морфологические) характеристики, валентное состояние металла, состав оксида.

– Изучить равновесные, кинетические и динамические характеристики полученных композитов при сорбции As(V).

– Исследовать устойчивость сорбентов в водных растворах в процессах извлечения мышьяка.

Научная новизна работы

– Разработаны методы получения новых композиционных сорбентов на основе углеродного волокна и известных рекомендуемых для извлечения мышьяка материалов – оксидов марганца, хитозана и хитозана, модифицированного оксидами молибдена.

– Определены особенности сорбционных свойств углеродного волокна (УВ), хитозан-углеродных материалов (ХУМ) по отношению к молибдену. Методом энергодисперсионного анализа (СЭМ–ЭДА) показана разница в концентрации молибдена на поверхности модифицированных ХУМ и УВ, свидетельствующая о диффузии ионных форм комплексов молибдена вглубь исходного волокна и об их задержке в хитозановой пленке.

– Определены физико-химические закономерности сорбции As(V) полученными композитами при его извлечении из низкоконцентрированных модельных растворов в дистиллированной и водопроводной воде в статических и динамических условиях.

– Показано различие в сорбционных свойствах по отношению к As(V) модифицированных молибденом хитозан-углеродных материалов, полученных разными методами. Установлено определяющее значение формы, в которой хитозан осажден на поверхность УВ (методом ионного гелирования или электроосаждения в катодной области).

Теоретическая и практическая значимость работы

– Разработаны подходы к получению сорбентов для извлечения мышьяка из растворов с его низкой концентрацией.

– Полученные композиционные сорбенты могут применяться в комбинированных схемах очистки промышленных вод и технологических растворов, так как обеспечивают удаление мышьяка до уровня $\sim 0,5$ ПДК (по нормам ВОЗ).

– Результаты исследования могут использоваться в процессах тонкой доочистки загрязненных вод.

– Принципы получения сорбентов, заключающиеся в модификации углеродного волокна хитозаном и оксидами металлов, могут быть использованы при разработке гибридных сорбционных материалов для удаления других микрокомпонентов, поскольку сорбенты на основе оксидов металлов являются, в основном, полифункциональными.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 3. «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях» и 11. «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием совокупности физико-химических методов исследования, таких как рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения, энергодисперсионный анализ, РФЭС; а также атомно-абсорбционной спектроскопии (с применением пламенной, электротермической, гидридной

атомизации) в качестве метода количественного элементного анализа; проведением исследований по стандартным методикам с использованием поверенных приборов.

Основные положения, выносимые на защиту

– Усовершенствованные методики получения композитов на основе УВ, хитозана и оксидов марганца и молибдена, иммобилизованных в углеродную и полимерную матрицы.

– Результаты исследования полученных сорбентов методами СЭМ-ЭДА, РФЭС.

– Результаты исследования процессов сорбции мышьяка(V) полученными материалами в статических и динамических условиях из низкоконцентрированных водных растворов.

Апробация работы. Результаты работы были доложены на XII международной научно-технической конференции «Современные проблемы экологии» (Тула, 2015); международных научных конференциях по комплексной переработке минерального сырья (Плаксинские чтения) (Иркутск, 2015; Санкт-Петербург, 2016; Красноярск, 2017); VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (ФАГРАН 2015) (Воронеж, 2015); Международном симпозиуме «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства ISCHEM 2015» (Санкт-Петербург, 2015); III Российском совещании по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2015» (Москва, 2015); V Международной конференции-школе по химической технологии ХТ'16 (Волгоград, 2016); X и XI Международных конференциях «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, Троицк, 2016, 2018); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); XV Международной научно-практической конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов» (ИОНИТЫ-2017) (Воронеж, 2017); 8th International IUPAC Symposium “Macro- and Supramolecular Architectures and Materials” (MAM-17), (Sochi, 2017); 9th International IUPAC Symposium “Molecular

mobility and order in polymer systems” (St. Petersburg, Peterhof, 2017); Международной научно-практической конференции «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья» ICNTE-2018 (Санкт-Петербург, 2018).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 25 печатных работ, из них 7 статей в рецензируемых журналах, в том числе 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и 18 докладов и тезисов в материалах конференций.

Личный вклад автора состоит в анализе состояния изученности вопросов, касающихся получения эффективных сорбционных материалов для удаления мышьяка из растворов и природных вод, в планировании и проведении экспериментальных исследований, анализе и обобщении полученных результатов, подготовке статей и материалов конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 116 страницах, включает 12 таблиц, 29 рисунков и состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы из 193 наименований.

Работа выполнена в соответствии с комплексной программой фундаментальных исследований ДВО РАН «Дальний Восток» (проект 15-I-3-031), в 2015-2017 гг., и в рамках темы: Направленный синтез и исследование строения и свойств новых веществ, материалов и покрытий (включая наноразмерные) для морских технологий и техники и различного функционального назначения (№ гос. регистрации 01.2014.59476), раздел 9.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Мышьяк в природных водах, поведение, распространенность

Вопросы, связанные с загрязнением воды мышьяком, входят в число глобальных проблем общественного здравоохранения и признана существенной более чем в 20 странах мира, среди которых США, Канада, Мексика, Чили, Аргентина, КНР, Индия, Бангладеш, и др. [1– 4].

Мышьяк содержится в природных водах в интервале концентраций от 0,5 до 5000 мкг/л. В минеральных водах концентрация мышьяка может достигать нескольких мг/л, в морских его содержание составляет в среднем 3 мкг/л, а в подземных может меняться от 0,2 до 4000 мкг/л [1, 2].

В поверхностные воды мышьяк поступает из минеральных источников, районов мышьяковистого оруднения. Мышьяк входит в состав более 200 минералов. Токсикант переходит в природные воды в результате реакций выветривания, биологических, геохимических и вулканических процессов, а также антропогенной деятельности. Значительные количества мышьяка поступают в водные объекты со сточными водами, отходами производства красителей и пестицидов, обогатительных фабрик, кожевенных заводов, а также с сельскохозяйственных угодий, на которых применяются пестициды [2, 5 – 7].

В природных водах соединения мышьяка находятся обычно в растворенном и взвешенном состоянии, соотношение между которыми определяется химическим составом воды и значениями рН. В растворенном виде мышьяк встречается в трёх- и пятивалентной форме, главным образом в виде анионов. Основными формами мышьяка являются: арсенит - As(III), арсенат - As(V), мышьяковистые кислоты - H_3AsO_3 , $\text{H}_2\text{AsO}^{3-}$, HAsO_3^{2-} , мышьяковые кислоты - H_3AsO_4 , $\text{H}_2\text{AsO}^{4-}$, HAsO_4^{2-} (в зависимости от рН), метил- и диметил- формы. Арсенаты преобладают и являются стабильными в богатых кислородом аэробных условиях. Арсениты, в свою очередь, преобладают в умеренно анаэробных условиях, таких как подземные воды [1, 7].

Распределение As(III) и As(V) в зависимости от pH среды показаны на рисунке 1.1. В кислых условиях (при pH меньше 7) H_3AsO_3 (рисунок 1.1а), а также H_3AsO_4 и H_2AsO_4^- (рисунок 1.1б) являются преобладающими формами мышьяка в растворе. При более высоких значениях pH обнаруживаются такие ионы как H_2AsO_3^- (рисунок 1.1а) и HAsO_4^{2-} (рисунок 1.1б). В сильнощелочной среде доминируют формы AsO_3^{3-} (рисунок 1.1а) и AsO_4^{3-} (рисунок 1.1б) [1, 2, 8, 9].

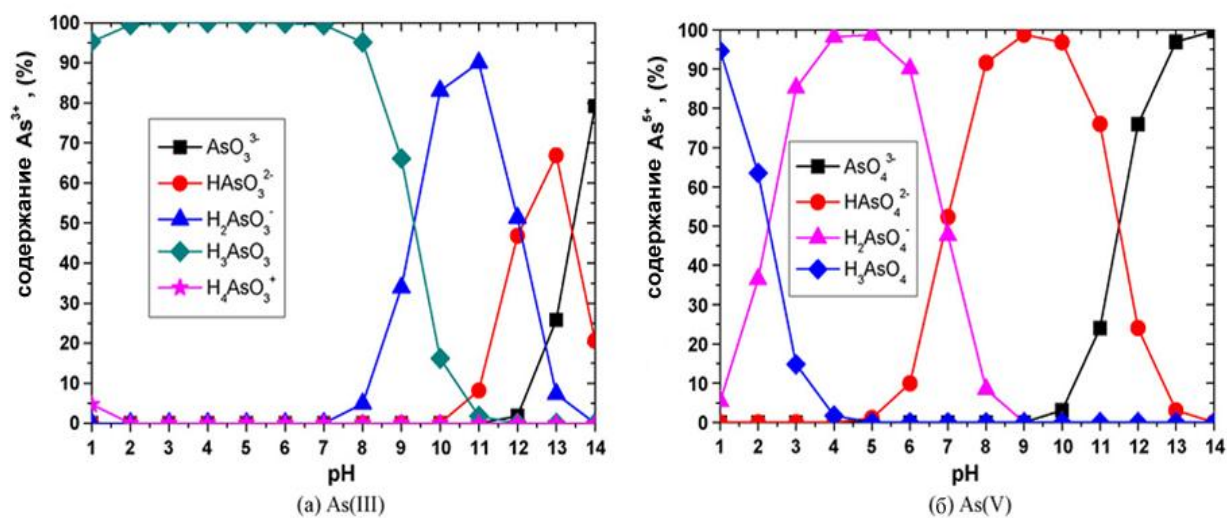
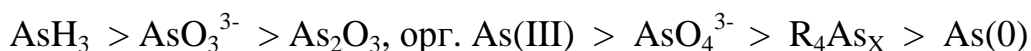


Рисунок 1.1 - Диаграмма распределения мышьяка в зависимости от pH раствора: (а) As(III), (б) As(V) [9]

1.2 Токсикологическое действие мышьяка

Мышьяк является особо опасным токсичным и канцерогенным элементом. Смертельная доза для человека составляет 0,15 – 0,3 г, при этом соединения мышьяка относятся к числу веществ, способных накапливаться в организмах людей и животных, оказывая крайне негативное воздействие даже на низких уровнях концентрации. Хроническое отравление мышьяком вызывает заболевания нервной системы, нарушение памяти, речи, атрофию костного мозга, токсическое поражение почек и печени и т.д. [4, 6, 10, 11].

Токсичность мышьяка зависит от степени окисления, в которой он находится и снижается в следующем порядке:



Арсениты в 60 раз токсичнее арсенатов, а неорганические соединения мышьяка в 100 раз токсичнее органических. Однако арсениты термодинамически менее активны, в связи с чем для их удаления из водной среды осуществляют предварительное окисление до арсенатов различными окислителями, например, озоном, хлором, пероксидом водорода [1].

В 1993 году Всемирная Организация Здравоохранения (ВОЗ) на основании анализа статистики заболеваний населения специфическими формами рака снизила ПДК по мышьяку в питьевой воде с 50 до 10 мкг/л. На таком уровне этот показатель установлен в США, Индии, Вьетнаме, Новой Зеландии, Тайване [3, 12, 13] (таблица 1.1). В России ПДК составляет 50 мкг/л согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 [14] и 10 мкг/л согласно ГН 2.1.5.1315-03 [15].

Таблица 1.1. ПДК мышьяка в питьевой воде в разных странах

| Страна | мкг/л | Страна | мкг/л |
|-----------|-------|----------------|-------|
| Аргентина | 50 | Мексика | 50 |
| Бангладеш | 50 | Новая Зеландия | 10 |
| Китай | 50 | Тайвань | 10 |
| Чили | 50 | США | 10 |
| Индия | 10 | Вьетнам | 10 |

1.3 Общепринятые методы удаления мышьяка из водных растворов

В настоящее время используют такие технологии удаления мышьяка как коагуляция/фильтрация, окисление, мембранные технологии, ионообменные методы и адсорбция [16–20]. При выборе рационального способа учитываются разные факторы, в том числе – достигаемая степень очистки (конечная концентрация мышьяка), стоимость, возможность контролировать параметры процесса. Исследования показали, что от формы мышьяка, преобладающей в очищаемом растворе, зависит эффективность его удаления. Так, арсенит удаляется значительно труднее арсената, поэтому при очистке вод, содержащих арсенит, дополнительно предусматривают стадию окисления [1, 16].

Коагуляция/фильтрация. Процессы, связанные с удалением мышьяка коагуляцией, включают добавление к очищаемому раствору солей металлов, седиментацию и фильтрацию. В качестве коагулянтов используют, например, хлорид/сульфат железа, сульфат алюминия, известь. К преимуществам этого метода относятся простота его использования, отсутствие затрат на электроэнергию, доступность и дешевизна материалов. Однако недостатками являются длительность обработки растворов, необходимость соблюдения узкого диапазона pH, влияние сопутствующих ионов и невысокая степень очистки. Большую проблему создает накопление токсичных шламов [1, 16, 21].

Окисление. Большинство технологий удаления мышьяка эффективнее работают применительно к арсенату, чем к арсениту, поэтому окисление, чаще всего, является необходимой предварительной стадией для последующих процессов осаждения и сорбции токсиканта. Окислителями могут выступать, например, перекись водорода, соединения хлора, озон и кислород, оксиды металлов. Все они имеют свои преимущества и недостатки. Так, образование больших количеств нежелательных побочных продуктов (часто токсичных органических веществ), является одной из проблем, связанных с использованием соединений хлора [18, 20].

Мембранные технологии. Для обработки загрязненной мышьяком воды применяются мембранные процессы, которые в зависимости от размера пор используемых фильтров можно разделить на микрофильтрацию, ультрафильтрацию, нанофильтрацию и обратный осмос. В микрофильтрации и ультрафильтрации очистка происходит за счет задерживания мембраной мышьяк-содержащих частиц, однако, растворенный мышьяк свободно проникает через её поры, поэтому этот способ очистки считается неэффективным. Процессы нанофильтрации и обратного осмоса происходят под высоким давлением и делают возможным удаление из воды растворенного мышьяка до допустимого уровня, но условием для их применения является отсутствие в очищаемой воде взвешенных частиц. К преимуществам мембранных технологий можно отнести высокую эффективность удаления $As(V)$ и отсутствие токсичных твердых отходов, однако их недостатками являются высокое потребление электроэнергии, необходимость предварительной водоподготовки, низкая эффективность очистки по отношению к $As(III)$, большие экономические затраты [3, 22].

Ионный обмен. Удаление мышьяка из воды достаточно эффективно может производиться посредством сорбции на анионообменных смолах. Однако, поскольку арсениты не способны участвовать в реакциях ионного обмена, необходимо предварительное окисление $As(III)$ до $As(V)$. Процессу очистки предшествует также перевод ионообменной смолы в хлоридную форму. Эффективность очистки не зависит от pH, однако зависит от наличия других ионов в очищаемом растворе. Также к недостаткам относится образование при регенерации смол большого количества токсичных жидких отходов [20].

Большинство описанных методов удаления мышьяка являются эффективными для растворов, содержащих большие концентрации токсиканта (более 100 мг/л), при этом остаточное содержание мышьяка превышает порог 0,05 мг/л. Для доочистки растворов с низкой концентрацией загрязнителя используют метод адсорбции, который позволяет удалять мышьяк до содержания 0,05–0,01 мг/л [1].

Адсорбция. Этот способ очистки воды от мышьяка является наиболее распространенным. В качестве адсорбентов используются минеральные оксиды, активированные угли, биополимеры, смолы, глины, органические сорбенты, композитные материалы и т.д. [1, 20, 23–26, 28].

Примером использования производственных отходов в качестве сорбентов на мышьяк является применение шламов боксита (алюминиевой руды, состоящей из гидроксидов алюминия, железа и кремния [27]). Широко используются для удаления мышьяка из воды активированные угли, в том числе коммерческие. Например, гранулированный уголь, активированный железом, сорбирует As(III) при pH 9-11 и As(V) при pH 5-7, однако сорбционные емкости его невелики. Свойства и характеристики сорбентов на основе активированного угля более подробно будут рассмотрены в разделе 1.7.

Изучается удаление мышьяка из воды песком, покрытым оксидом железа [29]; глинистыми минералами (каолином, туфом и синтетическим цеолитом), которые используются как в необработанном виде, так и с предварительной обработкой концентрированным раствором Fe(II) [30].

В качестве сорбентов на мышьяк предлагается использовать также биосорбенты, такие, например, как отходы, образующиеся при ферментации чая, скорлупа кокосового ореха, продукты переработки зерновых, опилки, скорлупа арахиса и т.д. [1, 31]. Особенности применения биополимера хитозана в качестве сорбента на мышьяк рассмотрены в разделе 1.6.

Однако самыми распространенными, универсальными и эффективными сорбентами на мышьяк являются оксиды металлов, из которых наиболее известны и изучены с точки зрения сорбции мышьяка оксиды марганца, железа, титана, алюминия. Их преимущества, недостатки и сорбционные возможности подробнее будут рассмотрены в разделе 1.4.

1.4 Неорганические сорбенты на основе оксидов металлов

1.4.1 Железооксидные сорбенты

Для получения доступных, дешевых и эффективных сорбентов для удаления мышьяка из питьевой воды используют соединения железа, такие как оксиды, гидроксиды и оксигидроксиды, часто называемые в литературе общим термином «оксиды железа» [9, 26, 32–34]. Они могут применяться как в виде природных минералов, так и в виде искусственно полученных соединений. Свойства частиц оксидов железа (площадь поверхности, размеры, пористость) зависят от условий их получения, поэтому применяя различные методы синтеза, можно получать материалы с заданными параметрами. Положительными качествами железооксидных сорбентов являются их способность к регенерации и возможность отделения от очищаемого раствора посредством магнитного поля [35, 36].

Оксиды железа в качестве сорбентов применяются в свежесозданном, высушенном, гранулированном и модифицированном виде. Ввиду склонности их частиц к агломерации и низкой гидромеханической устойчивости, которая не позволяет использовать их многократно в циклах сорбции-десорбции, для применения в реальных сорбционных процессах оксиды железа используются как наполнители в композиционных материалах [37].

Природные минералы (руды). В качестве сорбентов на мышьяк могут использоваться такие железооксидные минералы, как гётит, гематит, сидерит, лимонит, ферригидрид и магнетит [32, 38, 39], причем гётит признан среди них наиболее эффективным сорбентом. В работе [39] изучена сорбция As(III) и As(V) в области низких концентраций на разных природных оксидах железа (гематите, магнетите и гётите). Кинетические исследования показали, что сорбция As(V) идет быстрее для гётита и магнетита, чем гематита. Наибольшая сорбция As(III) наблюдалась на гематите во всем диапазоне pH по сравнению с гётитом и магнетитом. Авторами [40] сообщается, что кинетика сорбции As(V) на гётите указывает на наличие двух стадий процесса. Высокая скорость первой стадии

соответствует сорбции As(V) на внешней поверхности сорбента, в то время как низкая скорость второй стадии, вероятнее всего, связана с медленной диффузией As(V) в поры частиц гётита.

В работе [41] природный гематит испытан как сорбент для удаления As(V) из модельных растворов. Процесс сорбции проходил наиболее полно при pH 7,1; при уменьшении pH до 4,2 гематит начинает растворяться, что приводит к уменьшению числа адсорбционных центров. Максимальная эффективность удаления составила 100% при исходной концентрации мышьяка 13,35 мкмоль/л.

Синтетические оксиды железа. Существует множество работ по исследованию сорбционной способности синтетических оксидов железа по отношению к арсенат-ионам в различных условиях [40, 42–44].

As(V) и As(III) хорошо сорбируются на искусственных ферригидрите и гётите в диапазоне pH от 3 до 11 [45]. На ферригидрите As(III) сорбируется интенсивнее, чем As(V) при высоких исходных концентрациях токсикантов (>100 мкг/л). При низких же исходных концентрациях (<100 мкг/л) и низком pH As(V) адсорбируется быстрее и полнее, чем As(III) [45]. Обнаружен также эффект старения ферригидрита, заключающийся в росте кристаллитов, вследствие которого уменьшается емкость сорбента [40].

В работе [46] исследовано влияние pH на поглощение арсенатов и арсенитов синтетическим гётитом. При pH 6-7 величина сорбции арсенитов совпадает с величиной сорбции арсенатов; при pH 5 и менее преобладает сорбция арсенатов, увеличение же pH до 8-9 приводит к преобладанию сорбции арсенитов. Мохан и Питтман [1] установили, что адсорбционная емкость для As(V) на синтетическом гётите составила 5 мг/г при pH 5,0.

Аста и др. [47] исследовали адсорбцию мышьяка синтетическим гётитом при pH 1,5 - 2,5 из растворов с различной ионной силой (0,02 - 0,15 моль/л NaCl). Изотермы показали, что адсорбция слабо зависит от этого параметра.

Авторами работы [35] по модели Ленгмюра оценивалась адсорбция As(III) и As(V) из водных растворов наночастицами магнетита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при разных температурах и исходной концентрации As(III) и As(V) 100 мг/л. Сорбционная

емкость для As(III) составила 59,25; 67,02; и 74,83 мг/г при 10, 30 и 50 °С, соответственно. Для As(V), емкость при тех же температурах составила 88,44; 95,37; и 105,25 мг/г. Сорбционная емкость оставалась неизменной в диапазоне pH от 3 до 11, 2; также на сорбцию не влияет наличие таких ионов, как Cl⁻, SO₄²⁻, и NO₃⁻, однако, наличие ионов PO₄³⁻ приводит к уменьшению сорбции. Преимуществом данного сорбента является возможность его регенерации 1М NaOH [35].

В работе [48] исследована эффективность удаления трехвалентного мышьяка магнитными наночастицами размером 40-300 нм. Для исходной концентрации As(III) 10 мг/л при pH 7, концентрации наномagnetита 1 г/л, времени контакта 20 минут эффективность удаления As(III) составила 82%, а сорбционная емкость 23,8 мг/г.

Сорбент, состоящий из хлопьев гидроксида железа, может быть сформирован *in-situ* путём добавления хлорида железа к жидким щелочным отходам, содержащим мышьяк. В процессе коагуляции образуется железосодержащий осадок, прочно удерживающий мышьяк [49].

Композитные сорбенты на основе оксидов железа. Железооксидные сорбенты могут быть получены в виде композитов нанесением оксидов на керамику [50], биомассу [51], губки [52] песок [53] и т.д. или в виде гибридных сорбентов, когда оксигидрат формируется прямо в матрице [19].

Так, в работе [50] для удаления мышьяка из питьевой воды используются покрытые железом керамические гранулы, полученные из каолина и порошка нульвалентного железа. Эффективность удаления для общего мышьяка этим сорбентом составила 98% при скорости потока 4,1 л/ч. В работе [52] в качестве сорбента на мышьяк предложена полиуретановая губка, обработанная оксидом железа. Сорбционные емкости материала по As(III) и As(V) составили 4,2 и 4,6 мг/г соответственно, эффективность удаления - 95% для исходных растворов мышьяка до 1000 мкг/л, при этом сорбент может быть регенерирован промывкой раствором NaOH.

Пески, покрытие оксидами железа и марганца были использованы для удаления мышьяка в работе [53]. Через колонку, заполненную двумя сорбентами, пропускали растворы As(V) и As(III) с концентрациями 1 мг/л. Скорость адсорбции и сорбционная емкость первого сорбента по As(V) больше, чем по As(III), поэтому добавление второго сорбента, способного окислять As(III) до As(V) приводит к увеличению эффективности системы.

Модифицирование магнитными оксидами железа недорогих и доступных материалов (например, бентонита, цеолита) придает этим материалам полезные магнитные свойства и повышает эффективность удаления ими многих токсикантов, в том числе мышьяка [23, 54].

Для получения гибридных сорбентов, содержащих железо, смола на основе лизин- Na,Na – ацетоуксусной кислоты обработана солью трехвалентного железа [55]. Сорбент, содержащий 0,89 ммоль Fe(III)/г сорбента, способен удерживать арсенат-ионы в интервале pH 2–4. Сорбционные емкости при исходных концентрациях As(V) 1 и 0,1 мг/л, при pH 3,5, составили 27,2 и 4,86 мг/г соответственно. При нейтральном значении pH сорбция As(V) заметно уменьшается. Арсенит-ионы, в свою очередь, слабо сорбируются данным сорбентом - при pH 9 сорбционная емкость для концентрации As(III) 10 мг/л составляет 1,55 мг/г. Сорбент, содержащий арсенат- и арсенит-ионы регенерируется 0,1 моль/л раствором NaOH. Это позволяет проводить несколько циклов адсорбции-десорбции без заметной потери ионов трехвалентного железа.

В работе [56] коммерческую сильноосновную анионообменную смолу обрабатывают раствором FeCl₃ с закреплением NaOH для осаждения в порах гидроксида железа. Образцы, содержащие 14% и 30%, Fe сравнивали с коммерческим сорбентом Arsen Xnp по отношению к As(V) при разных pH в статическом режиме.

Гибридный сорбент, содержащий гидратированный оксида железа(III) и сильноосновный ионообменник (стиролдивинилбензол) испытан в динамическом режиме при извлечении мышьяка из растворов с концентрацией 600 мкг/л в

присутствии мешающих ионов. Сорбционная емкость материала составила 15,26 мг/г по As(V) и 5,55 мг/г по As(III) [57, 58].

В работе [59] композитные материалы, представляющие собой полистирол и полиНРЕ (микропористый материал), покрытые гидроксидами железа, использовали для извлечения As(V) и As(III) на уровне низких концентраций (100 мг/л). При pH 2 достигнута остаточная концентрации токсиканта в очищаемой воде <10 мкг/л.

Лубенцовой К.И изучен композит на основе сверхсшитого полистирола, импрегнированного оксигидроксидами железа. При сорбции в статических условиях арсенат-анионов из раствора с концентрацией 185 мкг/л получено значение емкости по арсенату 12 мг/см³. Сорбент может быть использован в системах водоподготовки в колоннах при относительно невысокой скорости фильтрации [37].

Коммерческие сорбенты. Оксиды железа, такие как гранулированный гидроксид (GFH), гранулированный оксид железа (GFO), смесь оксигидрата и сульфида железа широко используются при создании коммерческих сорбентов для удаления мышьяка [60–63]. В статических условиях исследована сорбция арсената в интервалах pH 1-13 и концентраций 5-2000 мг/л при соотношении Т/Ж 10 г/л адсорбентом GFH. Показано, что кривая зависимости количества извлеченного As имеет широкий максимум при концентрациях ниже 500 мг/л и явные пики при увеличении концентрации, которые сдвигаются в область низких pH [62]. Кинетика и термодинамические аспекты сорбции мышьяка GFH представлены в работе [63]. Сорбционная емкость при исходной концентрации арсената 100 мкг/л, pH 6,5 и t 20°C составляет 1,1 мг As(V)/г GFH.

Недостатком гранулированных оксидных сорбентов является изменение механических характеристик при хранении и, как следствие ухудшение сорбционных свойств [64]. Промышленно выпускаемые гибридные сорбенты на основе смол, такие как Lewatit FO 36 (LanXESS- Германия), ArsenXnp (Purolite - США), по технико-экономическим показателям значительно превосходят GFH и GFO [11].

В работах [65, 66] изучены сорбционные свойства ряда гибридных селективных к мышьяку сорбентов для удаления As(V) из растворов с его исходной концентрацией 100 - 300 мкг/л. Установлено, что наилучшей кинетикой сорбции обладает материал на основе макропористой слабоосновной матрицы, содержащий 25% Fe₃O₄ и FeO(OH). Наибольшую динамическую сорбционную ёмкость имеет материал на основе гелевой полимерной матрицы с содержанием 30 % оксида Fe₃O₄.

Нульвалентное железо как сорбент на мышьяк. Для удаления As(V) из питьевой воды одним из востребованных адсорбентов являются нульвалентное железо [67 - 76]. Нульвалентное железо не участвует непосредственно в сорбции мышьяка; реагируя с водой, оно образует гидроксид железа Fe(OH)₂, который в дальнейшем окисляется до смешанной фазы Fe(II)/Fe(III) (магнетит). Продукты коррозии окисляют As(III) до As(V), затем происходит сорбция арсенатов [75, 76]. Для растворов с исходной концентрацией арсената 1 мг/л сорбционная емкость материала составила 9,56 мг/г при pH 7 [68].

В результате кинетических исследований удаления мышьяка порошком железа установлено, что для растворов с концентрациями As(III) и As(V) 100–500 мкг/л эффективность удаления составила 95% по арсенату и 60% по арсениту. В динамических условиях, при удалении мышьяка сорбентом массой 2,2 г. из модельных растворов с концентрацией арсената 500 мкг/л, в элюате объемом до 204 колоночных объемов достигается концентрация мышьяка, которая не превышает ПДК 10 мкг/л [69].

Механизм удаления мышьяка железоксидными сорбентами изученный методом EXAFS –спектроскопии, заключается в формировании на поверхности оксида железа монодентатных и бидентатных моноядерных комплексов при участии гидроксильных групп (*рисунок 1.2*) [32].

Арсенаты являются анионами, которые сорбируются оксидами железа специфически (с внутрисферным комплексообразованием). Процесс сорбции состоит из начальной стадии с быстрой диффузией ионов в легкодоступные поры

оксидов железа, и второй стадии, более медленной из-за диффузии ионов в минеральные агрегаты или микропоры [37].

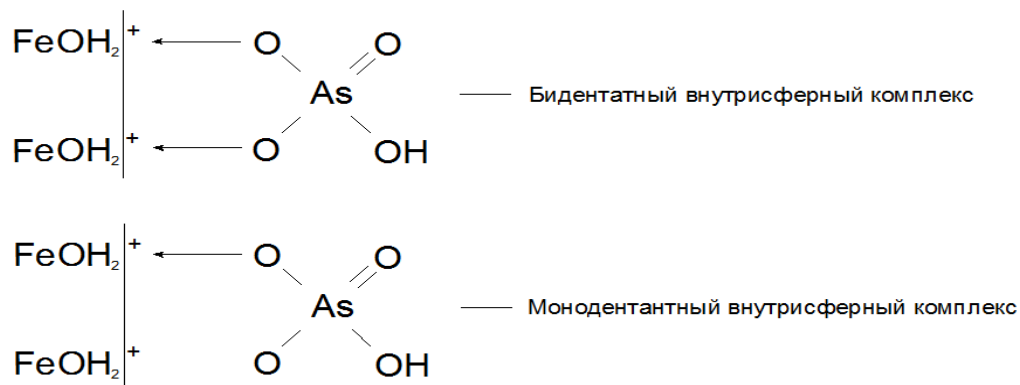


Рисунок 1.2 Формирование мышьяксодержащих комплексов на поверхности оксида железа [32]

1.4.2 Сорбенты на основе оксидов марганца

Оксиды марганца так же, как и оксиды железа обладают сродством к мышьяку, и поэтому рассматриваются как перспективные сорбенты для его селективного извлечения. Одним из способов увеличения сорбционной емкости материала по As(III) является окисление As(III) до арсенат-ионов. Недорогими и эффективными неорганическими сорбентами, способными окислять As(III) являются оксиды марганца. Для извлечения мышьяка используют как природные руды, так и синтетические оксиды марганца, обладающие различной пространственной структурой, аморфные или кристаллические, в составе бинарных соединений или включенные в различные матрицы [2, 20, 77–80].

Структурные особенности оксидов марганца. Оксиды марганца существуют в различных кристаллографических формах (рисунок 1.3). Будучи построены из октаэдров MnO_6 в зависимости от способов их соединения, они имеют туннельное строение (голландит, тодорокит), являются слоистыми (филломанганаты - бернессит, бузерит) или обладают структурой шпинели, формируя 1D, 2D или 3D туннельные структуры, которые не могут быть

однозначно идентифицированы [81]. Разнообразные исследования показали, что особенные физические или химические свойства зависят не только от того, в какой кристаллографической или аморфной фазе формируются Mn-оксиды, но и от формы частиц, их морфологии, размеров, поэтому предпринимаются различные попытки контролировать эти параметры синтетическими методами [82, 83].

В работе [84] описаны способы очистки воды от As(III) и As(V) с использованием Mn-содержащего ионита, полученного импрегнированием перманганатом калия полиакрилонитрильного волокна, и двойной системы Mn-PAN волокна с железосодержащим сорбентом на той же основе. Установлено, что вторая система пригодна для очистки питьевой воды как от As(V), так и от As(III), поскольку очищает при высокой скорости потока (1,89 м/ч) 3250 объемов сорбционного слоя при толщине слоя сорбента 4,2 см.

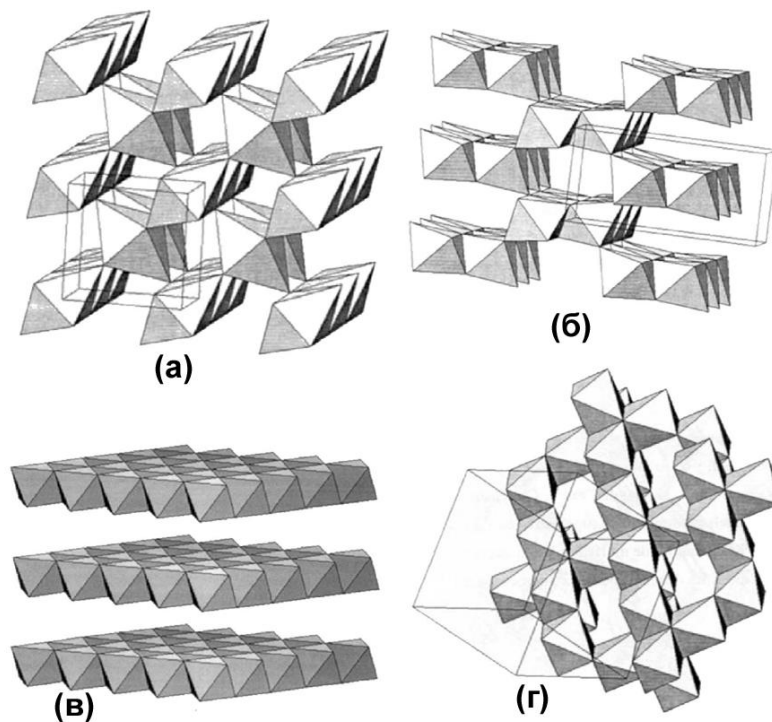


Рисунок 1.3 Кристаллографические формы оксидов марганца MnO_2 : а – пиролюзит, б – рамсделлит, в – бернессит, г – шпинель [81]

В работах [85, 86] был разработан метод удаления As(III) с использованием перманганата калия и двухвалентного железа. К раствору As(III) с концентрацией 13.3 мкмоль/л добавляли раствор KMnO_4 , затем, через 2 минуты, раствор FeSO_4 . Перманганат калия окисляет As(III) до As(V) и Fe(II) до Fe(III). Полученное *in situ* трехвалентное железо является коагулянтом для удаления мышьяка.

Для извлечения мышьяка были испытаны как природные оксиды марганца [87, 88], так и синтезированные соединения [89, 90], с плохо окристаллизованной структурой [91–93], и кристаллические порошки [94], а также гибридные материалы, содержащие оксиды марганца в составе с полимерами [95, 96]. Оксиды марганца могут быть нанесены на какой-либо носитель (песок [53], окись графита [97]). Инкорпорирование оксидов в ионообменники или на носители позволяет получить материалы с улучшенными гидравлическими и механическими свойствами, нерастворимые в воде и имеющие высокоразвитую поверхность [96].

Считается, что наиболее эффективными по отношению к удалению мышьяка, являются слоистые оксиды марганца типа бернессита [83, 90, 91, 98], поскольку они более реакционно способны с точки зрения окисления As(III), чем другие типы Mn-оксидов [90, 91, 99, 100]. Таким образом, в процессе удаления мышьяка Mn-оксиды играют роль окислителя, детоксиканта и сорбента.

Исследования сорбции As(III) и As(V) синтетическим бернесситом (MnO_2) показали, что As(III) окисляется MnO_2 с последующей сорбцией продукта реакции As(V) на MnO_2 . Межатомное расстояние As(V)–Mn, определенное методом EXAFS-спектроскопии, составило 3,22 Å, что свидетельствует об образовании на поверхностях кристаллитов MnO_2 комплексов с As(V) [90]. Наряду с MnO_2 в качестве сорбентов на мышьяк были исследованы и другие оксиды марганца - MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 . Наиболее эффективными оказались Mn_2O_3 и Mn_3O_4 , причем наилучшие результаты показал Mn_2O_3 , испытанный в диапазоне pH 3–9, и поэтому применимый для природных вод. Так, сорбционная емкость (отнесенная к площади поверхности сорбента 3,4 м²/г) для Mn_3O_4 по As(V) составила 101 мкг/м² при исходной концентрации мышьяка 1 мг/л [94].

В работе [88] в качестве сорбентов на арсенит были исследованы образцы природной и обогащенной марганцевой руды. Установлено, что мышьяк удаляется в широком интервале значений pH раствора. Максимальная сорбционная емкость материалов для модельных растворов с содержанием As(III) от 0,1 до 1 мг/л составила 0,64 мг/л.

Гибридный полимерный материал, в котором MnO₂ нанесен на основу из полистирола, сшитого дивинилбензолом, исследован в работе [95]. Оксид осаждался в результате реакции между Mn(II) и окисляющими группами полимера (-SO₂NBrNa) в виде равномерного тонкого слоя. Полученный гибридный сорбент обладает высокой окислительной способностью в широком диапазоне pH (2–12), причем в кислой и нейтральной среде реакция протекает значительно быстрее. Материал демонстрирует сорбционную способность 1,59 мг/г по As(III) в диапазоне исходных концентраций 1–100 мг/л и 0,87 мг/г по As(V) для растворов с исходными концентрациями от 1 до 50 мг/л при взаимодействии 0,25 г сорбента и 40 мл раствора.

В работе [101] для сорбции мышьяка используется марганцевый зеленый песок (Manganese Greensand), покрытый оксидом железа. Предложенный сорбент показал высокую сорбционную емкость (136 мкг/г) - для растворов с содержанием As(III) 100 мкг/л, концентрация мышьяка на выходе составила менее 5 мкг/л.

Оксид графита, синтезированный из графитового порошка и модифицированный наночастицами Fe₃O₄ и MnO₂ двухстадийной реакцией совместного осаждения, был предложен в качестве сорбента для удаления As(III) и As(V) в работе [97]. Композитный материал обладает хорошей адсорбционной способностью и магнитными свойствами, которые позволяют отделять его от раствора в магнитном поле. При pH 7,0 максимальная сорбционная емкость составила 14,04 мг/г и 12,22 мг/г для As(III) и As(V) соответственно при исходных концентрациях мышьяка 0,01 – 10 мг/л.

Влияние pH на сорбцию мышьяка оксидом марганца. Сорбцию As(III) и As(V) двуокисью марганца MnO₂ в зависимости от pH изучали в работе [89]. Двуокись марганца была приготовлена двумя различными способами: смешением

растворов KMnO_4 и MnSO_4 (метод 1); смешением раствора KMnO_4 с концентрированной соляной кислотой (метод 2). Сорбцию As(III) и As(V) изучали в интервале pH от 1 до 11 (рисунк 1.4).

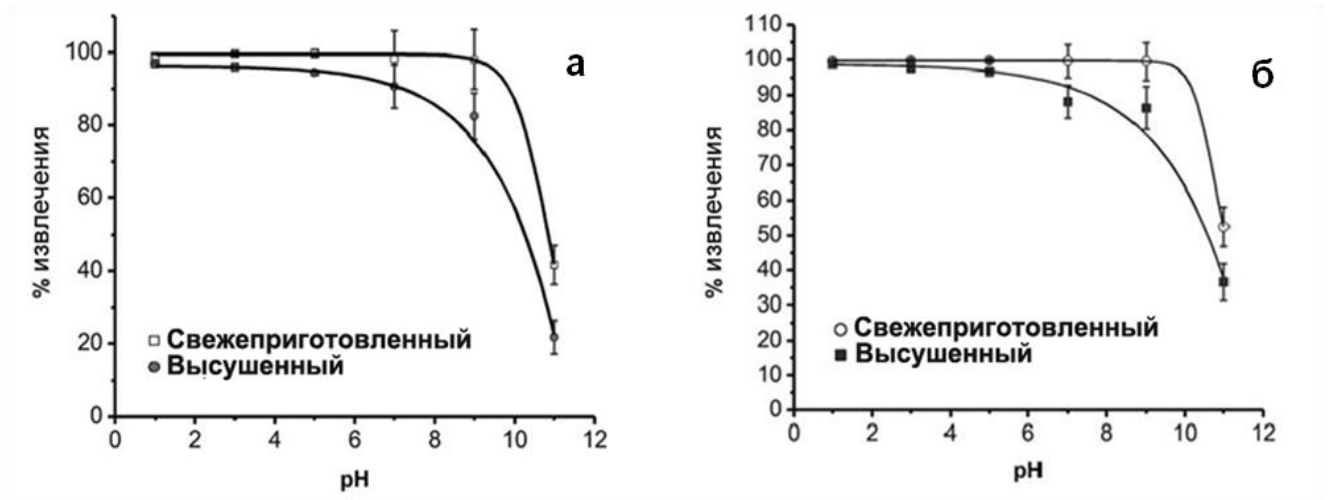


Рисунок 1.4 Сорбция As(V) и As(III) сорбентами, полученными разными способами: (а) – сорбция As(III) сорбентом, полученным по методу 1; (б) – сорбция As(V) сорбентом, полученным по методу 2 [89]

Установлено, что сорбция мышьяка как на свежеприготовленном, так и на высушенном диоксиде марганца достигает 98% в диапазоне pH 1–9 (рисунк 1.4) и уменьшается при $\text{pH} > 9$. Оптимальным значением для извлечения мышьяка двуокисью марганца является pH 2–6.

Влияние сопутствующих ионов на сорбцию мышьяка. Наличие сопутствующих анионов, таких как сульфат, бикарбонат, фосфат и катиона кальция, которые обычно присутствуют в природных водах, может влиять на эффективность удаления мышьяка. Авторами работы [94] изучалось влияние этих ионов на сорбцию мышьяка кристаллическим Mn_3O_4 . Извлечение проводили из растворов As(V) с концентрацией 1 мг/л с количеством сорбента 5 г/л. На рисунке 1.5 приведена зависимость степени извлечения мышьяка от концентрации сопутствующих ионов.

Присутствие HCO_3^- и PO_4^{3-} подавляет сорбцию As(V) , причем фосфат оказывает наибольшее влияние. Уменьшение сорбции As(V) в присутствии фосфата и бикарбоната можно объяснить конкурентной сорбцией на ограниченном

числе активных центров на поверхности Mn_3O_4 , поскольку, арсенат- и фосфат-ионы образуют с марганцем комплексы одинокового типа. В свою очередь, Ca^{2+} и SO_4^{2-} не проявляют заметного влияния на сорбцию $As(V)$.

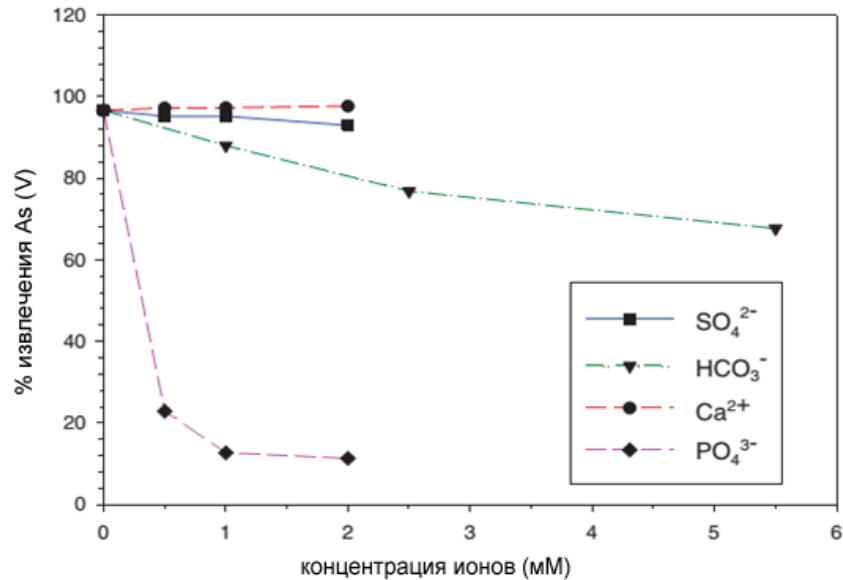


Рисунок 1.5 Влияние сопутствующих ионов на удаление мышьяка [94]

Механизм удаления соединений мышьяка оксидами марганца. Существует много работ по исследованию систем слоистые Mn-оксиды/ $As(III)$ с целью установления механизмов удаления мышьяка из растворов [78, 90, 92, 98, 102]. Установлено, что $As(III)$ окисляется до $As(V)$, в результате разрушения связей по ребру октаэдра в бернессите образуется $Mn(II)$. Эти продукты высвобождаются в раствор, $As(V)$ частично сорбируется по ребру октаэдров, часть $Mn(II)$ движется в межслоевое пространство и сорбируется на вакантных позициях бернессита, где может реагировать с $Mn(IV)$ с образованием $Mn(III)$, который также частично сорбируется ребрами октаэдров (рисунок 1.6) [78].

Лафферти и др. в работах [91–93] подробно разобрали окисление $As(III)$ с помощью $\delta-MnO_2$ при исследовании в динамических условиях. Установлено, что изначально окисление $As(III)$ является быстрым и полным, однако, через 6 часов его скорость снижается. Наблюдаемое уменьшение сорбционной активности $\delta-MnO_2$ является следствием пассивации поверхности оксида в результате сорбции $Mn(II)$.

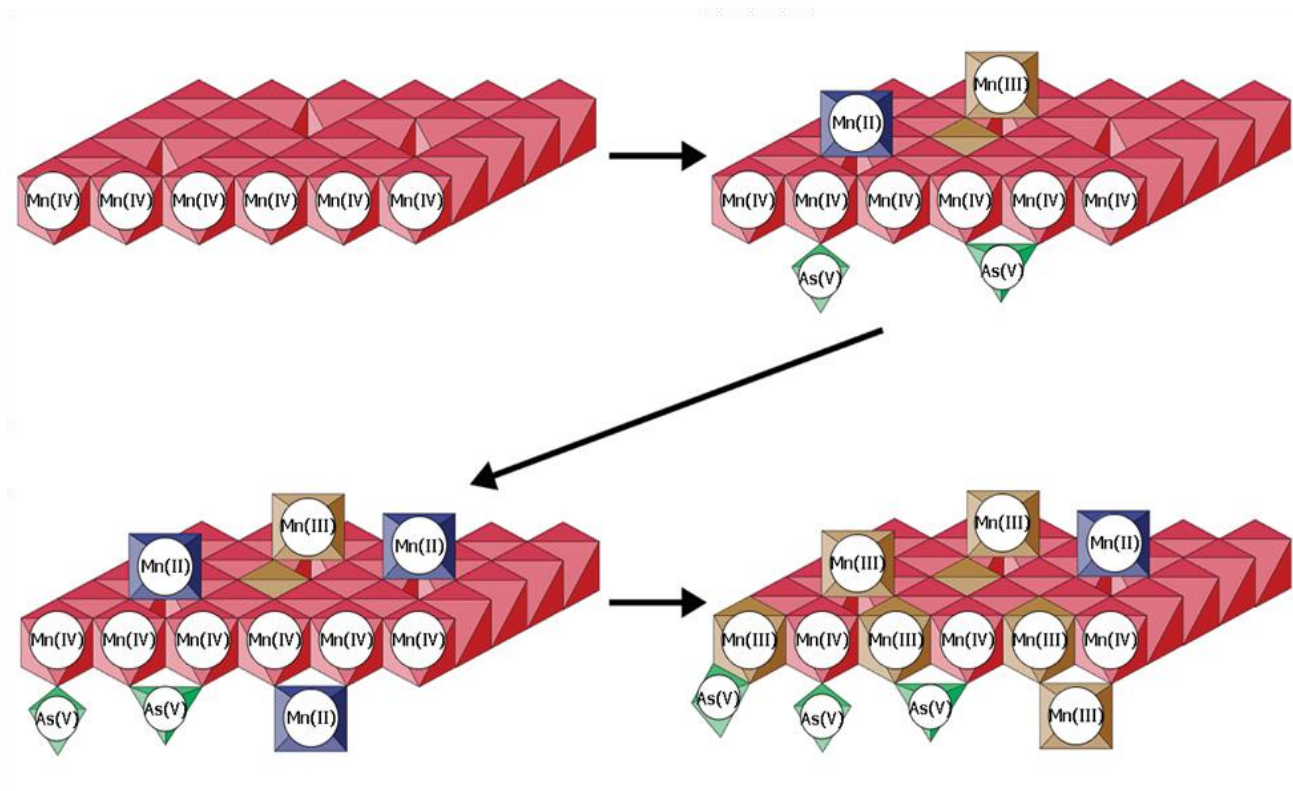


Рисунок 1.6 Механизм сорбции мышьяка слоистыми оксидами марганца (бернесситом) [78]

Механизм пассивации оксида Mn (уравнения 1.1 и 1.2) связан с образованием промежуточной формы (интермедиата) Mn(III) обладающего меньшей реакционной способностью, чем Mn(IV).



Существуют четыре возможных способа окисления As(III) δ -MnO₂, каждый из которых включает участие различных активных центров Mn на поверхности δ -MnO₂ в окислении As(III) (таблица 1.2) [91 - 93].

Таблица 1.2 Способы окисления As(III) на поверхности δ -MnO₂

| | | |
|---|---|--|
| 1 | $>\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-OH} + \text{H}_3\text{As}^{\text{III}}\text{O}_{3(\text{aq})} \rightarrow$ $\text{Mn}^{\text{II}}_{(\text{aq})} + \text{HAS}^{\text{V}}\text{O}_2^{4-}_{(\text{aq})} + 3\text{H}^+$ | As(III) реагирует с Mn(IV) с образованием As(V) и Mn(II) |
| 2 | $2(>\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-OH}) + \text{H}_3\text{As}^{\text{III}}\text{O}_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $2(>\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}_2) + \text{HAS}^{\text{V}}\text{O}_4^{2-}_{(\text{aq})} + 2\text{H}^+$ | As(III) реагирует с двумя частицами Mn(IV) с образованием As(V) и двух частиц Mn(III) |
| 3 | $>\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-OH} + >\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}_2 + \text{H}_3\text{As}^{\text{III}}\text{O}_{3(\text{aq})} \rightarrow$ $\text{Mn}^{\text{II}}_{(\text{aq})} + >\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}_2 + \text{HAS}^{\text{V}}\text{O}_4^{2-}_{(\text{aq})} + 3\text{H}^+$ | Окисление As(III) при участии одновременно Mn(III) и Mn(IV) с образованием As(V), Mn(II) и Mn(III) |
| 4 | $2(>\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}_2) + \text{H}_3\text{As}^{\text{III}}\text{O}_{3(\text{aq})} \rightarrow$ $2\text{Mn}^{\text{II}}_{(\text{aq})} + \text{HAS}^{\text{V}}\text{O}_4^{2-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$ | Окисление As(III) двумя частицами Mn(III) с образованием As(V) и двух частиц Mn(II) |

1.4.3 Диоксид титана TiO₂ для удаления мышьяка

Перспективным материалом для удаления мышьяка из воды считается оксид титана благодаря своей физической и химической стабильности, низкой токсичности. Применение оксида титана TiO₂ и материалов на его основе для удаления неорганических форм и органических соединений мышьяка подробно рассмотрено в обзорах [8, 23]. Оксид титана известен как фотокатализатор, и может быть использован для удаления мышьяка из воды благодаря своей способности окислять арсениты до арсенатов. Это имеет важное значение для процесса очистки, поскольку большинство сорбентов, используемых для удаления мышьяка, проявляют большее сродство к As(V) чем к As(III). Применение оксида титана в качестве сорбента на мышьяк, таким образом, основано на его способности в присутствии ультрафиолетового света функционировать и как фотокатализатор, и как сорбент; без облучения – только как сорбент [8, 103–105].

Оксид титана TiO_2 встречается в трех основных кристаллических формах: анатаз, рутил и брукит. Порошки оксидов титана TiO_2 , используемые как сорбенты, могут представлять из себя нанокристаллические частицы, нанотрубки, гранулы, гидратированный TiO_2 , а также быть импрегнированными в матрицу. В зависимости от размеров частиц порошки TiO_2 заметно различаются удельной поверхностью, что определяет их сорбционную способность. Так, для частиц рутила и анатаза размером 40-50 нм удельная поверхность составляет 16,53 м²/г, а для частиц размером <10 нм от 250 до 334 м²/г. Из коммерческих оксидов титана наиболее известны в качестве сорбентов нанокристаллические дисперсные материалы марок Degussa P25 и Hombikat UV100 [106, 107] характеристики которых приведены в *таблице 1.3*.

Таблица 1.3. Характеристики коммерческих оксидов титана, используемых в качестве сорбентов

| Название | Состав | Средний размер частиц, нм | Сорбционная емкость, мг/г | Форма мышьяка, исходная концентрация, рН |
|----------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|--|
| Degussa P 25 | 80% анатаза и 20% рутила | 30 | 4.6 ± 0.7 3.9 ± 2.4 | As(V): 37.5 мг/л, рН 4.0 As(III): 39.8 мг/л, рН 9.0 |
| Hombikat UV100 | 99% анатаза | <10 | 22.5 ± 5.9 43.1 ± 5.2 | As(V), 37.5 мг/л, рН 4.0 As(III), 31.9 мг/л, рН 9.0 |

Высокой сорбционной способностью по отношению к As(III) отличаются наночастицы гидратированного диоксида титана ($TiO_2 \cdot xH_2O$) размером от 3 до 8 нм: >83 мг/г при нейтральном рН и исходной концентрации As(III) 130 мг/л и > 96 мг/г при рН 9,0 и исходной концентрации 140 мг/л. Такая особенность этого сорбента связана с высокой площадью поверхности и наличием поверхностных гидроксильных групп. Однако, необходимость гранулирования вызывает

дополнительные трудности в использовании сорбента [108]. Сорбционные емкости сорбента - смеси гидроксида- и диоксида титана - составили 31,8 мг/г для As(III) и 33,4 мг/г для As(V) при pH 4 и исходной концентрации мышьяка 1 мг/л [109].

Рядом исследователей [103, 105, 106, 110] отмечается, что наночастицы TiO_2 проявляют хорошую способность к удалению As(V) только из растворов с относительно высокой концентрацией (~1мг/л) по сравнению с ПДК и не отличаются хорошими сорбционными характеристиками при применении для растворов с концентрациями As(V) ниже 100 мкг/л. Помимо недостаточно высокой сорбционной емкости TiO_2 обладает еще одним существенным недостатком - при его использовании возникает проблема отделения сорбента от раствора ввиду агломерации его наночастиц. Для предотвращения агломерации применяется допирование TiO_2 ионами других металлов, например, железа [105].

Перспективной является разработка композитных сорбентов на основе TiO_2 , нанесение частиц TiO_2 на подложки, такие как хитозан, стекло, силикагель, металл, керамика, песок, полимеры, и др. [23, 105, 111, 112] или иммобилизации фотокатализатора TiO_2 в пористые матрицы, например, диоксид кремния, оксид алюминия [113], цеолит [114], гранулированный активированный уголь [115]. Однако такие сорбенты имеют следующий недостаток: основное количество TiO_2 оседает в порах и становится недоступным для фотонов в процессе облучения. Сорбенты на основе оксида титана, осажденного в полимер хитозан или иммобилизованного в АУ более подробно рассмотрены в разделах 1.6.1 и 1.7.2 соответственно.

Авторами работы [116] обнаружено, что при добавлении к оксиду титана наноразмерного нуль-валентного железа (0,05 г/л на 0,1 мг/л TiO_2) значительно увеличивается эффективность процесса сорбции (с 64 до 99%) из раствора As(III) с концентрацией 500 мкг/л.

Оксид TiO_2 может быть иммобилизован в ПЭТ (полиэтилентерефталат) с получением композитного материала. В работе [117] установлено, что в емкостях из такого материала происходит окисление As(III) и удаление As(V) в присутствии

естественного УФ света и соли железа(III) в воде. Оптимальное содержание в полимере TiO_2 - 10%, время облучения - 120 мин. После нахождения загрязненной воды (с исходной концентрацией As(III) 1 мг/л и содержанием Fe(II)- 7,0 мг/л) в бутылках из полимера концентрация мышьяка оказалась ниже 2 мкг/л, эффективность удаления составила 99%.

Механизм удаления/окисления мышьяка оксидом титана. Основные реакции, связанные с фотокаталитическим окислением As(III) оксидом титана TiO_2 приведены в *таблице 1.4*.

Таблица 1.4 Основные реакции, связанные с фотокаталитическим окислением As(III) оксидом титана TiO_2

| | | |
|----|--|---|
| 1 | $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^-_{\text{CB}} + h^+_{\text{VB}}$ | образование электрона и дырки |
| 2 | $\text{O}_2 + e^-_{\text{CB}} \rightarrow \text{O}_2^{\bullet -}$ | образование супероксида |
| 3 | $\text{O}_2^{\bullet -} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^{\bullet}$ | образование гидропероксил-радикала |
| 4 | $\text{O}_2^{\bullet -} + 2\text{H}^+ + e^-_{\text{CB}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ | образование гидроксил-радикала |
| 5 | $\text{H}_2\text{O}_2 + e^-_{\text{CB}} \rightarrow \text{OH}^{\bullet} + \text{OH}^-$ | |
| 6 | $\text{H}_2\text{O}_2 + h^+_{\text{VB}} \rightarrow \text{HO}_2^{\bullet} + \text{H}^+$ | образование гидропероксил- и гидроксил-радикалов дыркой |
| 7 | $\text{OH}_{\text{ads}} + h^+_{\text{VB}} \rightarrow \text{OH}^{\bullet}$ | |
| 8 | $\text{As(III)} + \text{O}_2^{\bullet -} / \text{HO}_2^{\bullet} \rightarrow \text{As(IV)} \xrightarrow{-\text{O}_2} \text{As(V)}$ | окисление As(III) супероксидом, гидропероксидом |
| 9 | $\text{As(III)} + 2\text{HO}_2^{\bullet} \rightarrow \text{As(V)} + 2\text{OH}^- + \text{O}_2$ | |
| 10 | $\text{As(III)} + h^+_{\text{VB}} \rightarrow \text{As(IV)} \xrightarrow{h^+_{\text{VB}}} \text{As(V)}$ | окисление As(III) дыркой |
| 11 | $\text{As(III)} + \text{OH}^{\bullet} \rightarrow \text{As(IV)} + \text{OH}^- \xrightarrow{\text{O}_2} \text{As(V)}$ | окисление гидроксил-радикалом |

При УФ-освещении фотокатализатор TiO_2 поглощает фотоны с энергией, равной или превышающей энергию запрещенной зоны, что приводит к

образованию электрона (зона проводимости) и дырки (валентная зона) (реакция 1). В отсутствие электронной или дырочной ловушки рекомбинация пары e^-_{cb}/h^+_{vb} приводит к выделению тепла. В аэрированных водных суспензиях кислород действует как электронная ловушка, результатом чего является образование радикала $O_2^{\cdot -}$ (реакция 2), а далее гидропероксильного радикала $HO_2\cdot$ (реакция 3) и гидроксильного радикала $\cdot OH$ (реакции 4, 5). Дырка, в свою очередь, также образует радикалы $\cdot OH$ и $HO_2\cdot$ (реакции 6, 7).

Фотогенерированные дырки обладают достаточным термодинамическим потенциалом для окисления As(III) до As(V). Окисление As(III) происходит через промежуточные стадии (через образование As(IV)). Поскольку As(IV) легко окисляется до As(V), определять скорость окисления (As(III) \rightarrow As(IV)) может как дырка, так и любой из радикалов (h^+_{vb} , $\cdot OH$ или $HO_2\cdot$, $O_2^{\cdot -}$) (реакции 8-11, табл. 1.4). Различные пути фотоокисления As(III) оксидом титана показаны на *рисунке 1.7* [8, 105].

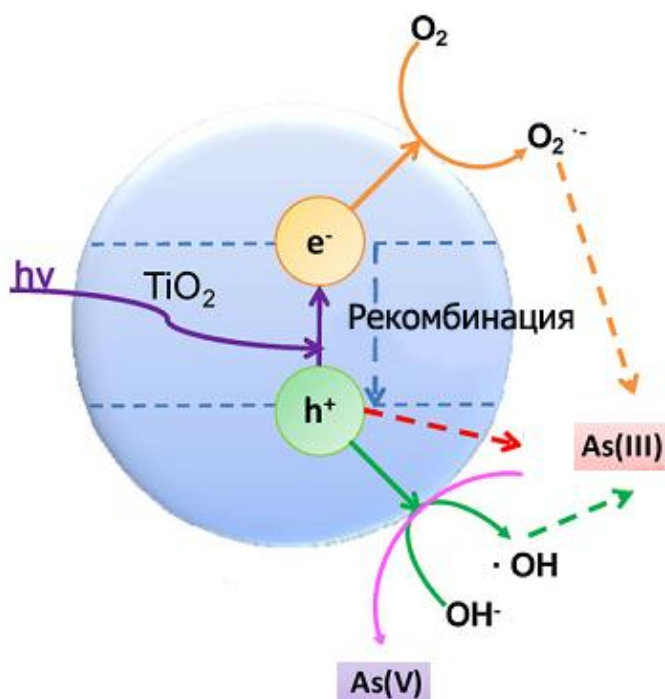


Рисунок 1.7 Пути фотоокисления As(III) оксидом титана [8]

Таким образом, оксид титана проявляет редокс-каталитические и сорбционные свойства, которые могут быть использованы в процессах окисления – восстановления и адсорбции загрязнителя одновременно.

1.4.4 Другие оксиды

Помимо наиболее распространенных оксидов в качестве перспективных рассматриваются сорбенты на основе других оксидов металлов – оксидов CeO_2 , CuO , ZrO_2 , Al_2O_3 , NiO , SnO_2 и др. [1, 26, 103, 118].

Активированная окись алюминия (AAI), обычно так называют оксид алюминия (Al_2O_3), полученная при термической дегидратации гидроксида алюминия, классифицируется как один из лучших доступных сорбентов для удаления мышьяка из питьевой воды. AAI имеет высоко развитую поверхность (несколько сотен $\text{m}^2/\text{г}$), кроме того, в AAI присутствуют как макро-, так и микропоры.

При низких исходных концентрация мышьяка AAI проявляет себя лучше, чем другие адсорбенты с емкостью в несколько мг/г. Было установлено, что емкость гранулированной окиси алюминия при $C_{\text{равн.}} 50$ мкг/л и pH 6-7 составляет 4,1 мг/г сорбента [26].

Наночастицы **гидратированного оксида церия (ГОЦ)** (уд. поверхность 198 $\text{m}^2/\text{г}$) проявляют исключительные сорбционные свойства с точки зрения адсорбционной емкости и кинетики. В нейтральных растворах адсорбционная емкость ГОЦ достигает около 170 мг/г по As(III) и 107 мг/г по As(V). Даже при очень низких равновесных концентрациях мышьяка количество As(III) и по As(V), адсорбированного ГОЦ, выше 13 мг/г при $C_{\text{равн.}} 10$ мкг/л и 40 мг/г при $C_{\text{равн.}} 50$ мкг/л, что больше, чем адсорбционная емкость для многих коммерческих адсорбентов [119].

Высокопористый наноструктурированный **оксид циркония ZrO_2** в форме сфер демонстрирует лучшие характеристики в процессе удаления как As(III), так и As(V) в сравнении с наночастицами ZrO_2 , и может быть использован в

динамических условиях. При исходной концентрации 30 мкг/л число колоночных объемов составляет ~ 255000 и ~ 271000 колоночных объемов для As(III) и As(V) [120].

Наночастицы *оксида меди*(II) рассматриваются как перспективный сорбент для удаления мышьяка из раствора. При дозе сорбента 1 г/л при исходной концентрации 200 мкг/л обеспечивается 100 %-ное удаление мышьяка. Присутствие фосфат- и сульфат-ионов снижает извлечение мышьяка сорбентом CuO [121].

Слоистые двойные гидроксиды двух типов были испытаны для удаления арсенитов из растворов. Первую группу представляют синтетические гидротальциты с хлоридами, карбонатами и нитратами в межслоевом пространстве и Mg-Al в слоях (соотн. Mg^{2+}/Al^{3+} , равном 4, 3 и 2). Вторую - гидрокалумиты (соотн. Ca^{2+}/Al^{3+} , равном 4, 3 и 2) с хлоридом и нитратом в межслоевом пространстве. Было обнаружено, что арсенит удаляется на 87,5% и 83,6 % в нитратных формах с гидроталцитом и гидрокалумитом, соответственно [122].

Прогресс в использовании неорганических сорбентов для очистки от мышьяка связывают с применением наночастиц металлического железа и оксидов переходных металлов [103].

Непосредственное использование ультрадисперсных порошков оксидов металлов затруднено вследствие их сложного отделения от очищаемого раствора, трудностями осуществления гидродинамического режима и потенциальной опасностью для живых организмов.

По этой причине оксиды металлов целесообразно использовать в составе композитных сорбентов: нанесенными на пористые носители, в виде тонких пленок на подложках или в составе гибридных материалов с полимерами (биополимерами) [120, 123].

1.5 Сорбенты на основе биополимера хитозана

1.5.1 Общие сведения о хитозане

Хитозан это N-деацетилированное производное хитина, второго по распространенности в природе природного биополимера после целлюлозы. Интерес к хитозану обусловлен поиском эффективных в экономическом и экологическом плане сорбентов, предназначенных для ремедиации почвы и воды, загрязненных токсичными элементами. К его достоинствам относятся доступность, низкая стоимость по сравнению с коммерческими углеродными материалами, высокая эффективность при удалении разного рода загрязнителей. Проблемам исследования хитозана в качестве сорбента и его свойствам посвящен ряд обзоров [124–134].

Хитозан содержит большое число –NH₂ и –ОН групп, поэтому способен удалять многие загрязнители из почти нейтральных растворов. Такая его способность может быть обусловлена следующими свойствами [126, 129, 130]:

- 1) высокой гидрофильностью благодаря наличию большого числа гидроксильных групп,
- 2) присутствием большого числа функциональных групп (ацетамидных, первичных амино- и гидроксильных),
- 3) высокой химической реактивностью групп,
- 4) гибкой структурой полимерных звеньев.

Одной из интересных особенностей хитозана является возможность получения его в различных физических формах, таких как порошки, наночастицы, гранулы геля, мембраны, губки, волокна или полые волокна [132, 133]. Кроме того, хитозан может быть иммобилизован на различные неорганические носители, и подвергнут химической модификации с применением разного рода сшивающих агентов [128, 129, 135].

Все типы химической или физической модификации хитозана направлены на улучшение свойств хитозана как сорбента: для предотвращения его растворимости

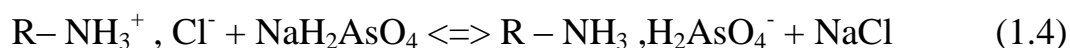
при проведении сорбции в кислых средах, либо улучшения его сорбционных характеристик (сорбционной кинетики, селективности, контроля и улучшения сродства материала к загрязнителю и др.) [125, 128, 129, 134].

Реакционные аминогруппы хитозана селективно связываются практически со всеми переходными ионами металлов III группы и не связываются при этом с ионами металлов I и II группы. Кроме того, хитозан показывает катионное поведение в кислых средах - протонирование аминогрупп приводит к адсорбции анионов через ионный обмен [130].

1.5.2 Сорбционные свойства хитозана

Хитозан был испытан в качестве сорбента для выделения As (V) при низких концентрациях. Так, в работах [136] в статических условиях была исследована кинетика сорбции хитозана при разных температурах (от 4 до 40°C) при исходных концентрациях мышьяка 50 и 500 мкг/л. Исследования показали, что равновесные концентрации достигаются достаточно быстро (30 мин). Были получены изотермы сорбции As(V) в диапазоне концентраций от 10 до 500 мкг/л при дозе сорбента 0,5 г/л [136] и диапазоне концентраций 25-2000 мкг/л при той же дозе сорбента [137]. Максимальное значение адсорбции, полученное из изотермы Ленгмюра, достигает 260 мкг/г при 40 °С и 730 мкг/г при 4 °С [136].

Авторами работы [137] предложен механизм сорбции, который заключается в серии реакций ионного обмена (уравнения 1.3–1.4).



Поскольку хитозан является катионным полимером, в кислых условиях аминогруппы хитозана протонированы и обладают электростатическими

свойствами, кроме того, он способен сорбировать через анионообменные механизмы [129].

1.6 Гибридные органо-неорганические сорбенты на основе хитозана и оксидов металлов

Эффективность адсорбции зависит от физико-химических характеристик, таких как пористость, величины удельной поверхности, размера частиц сорбента. Хитозан имеет очень низкую удельную поверхность, которая составляет от 2 до 30 м²/г. Увеличить ее позволяет химическая модификация хитозана либо переосаждение на носители, имеющие высокоразвитую поверхность (например, на коммерческие активированные угли с удельной поверхностью порядка 800–1500 м²/г) [125, 129]. Наконец, хитозан может быть использован в составе композитных или гибридных материалов с большим числом минералов, высокодисперсных порошков оксидов металлов или металлов [125, 127, 129, 130, 133–135, 138, 139].

1.6.1 Хитозан, содержащий частицы оксидов железа, титана, алюминия, кремния

Магнитные хитозановые композиты (МХК). Хитозан – идеальный кандидат для получения магнитных композитов на основе разнообразных оксидов железа. МХК состоят из двух главных компонентов: неорганического оксида металла и органического хитозана. Сам хитозан не проявляет магнитных свойств, однако магнитные частицы, добавленные к полимеру, позволяют отделять композитный сорбент от очищаемого раствора методом магнитной сепарации. Типичными магнитными частицами, внесенными в хитозан, являются Fe₃O₄, Fe₂O₃, NiFe₂O₄, CoFe₂O₄, CuFe₂O₄ и ZnFe₂O₄ [138].

В целом методы получения МХК приводят к образованию двух различных структур: магнитное ядро, покрытое оболочкой из хитозана и/или множество

магнитных частиц, гомогенно диспергированных в хитозановой матрице (рисунк 1.8) [138, 140, 141].

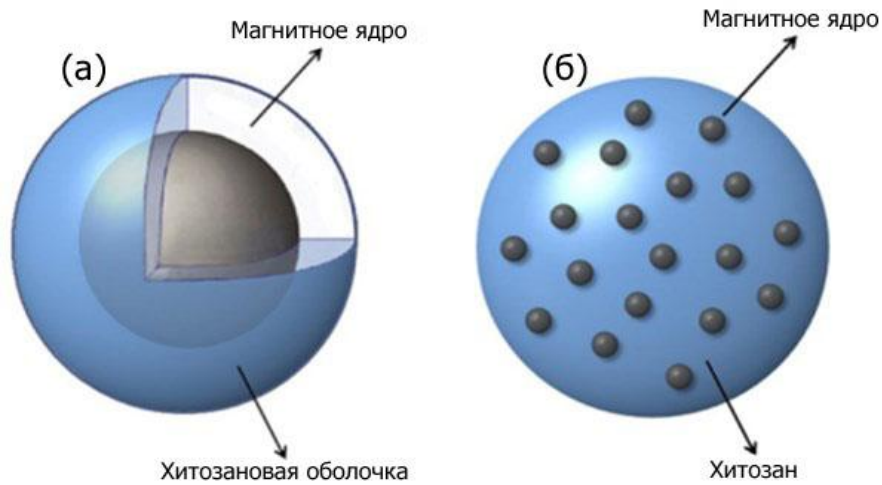


Рисунок 1.8 Типы различных структур, образующихся при формировании хитозан-железооксидных композитов: а) магнитное ядро, оболочка из хитозана; б) многоядерная дисперсия частиц оксида железа, гомогенно диспергированных в хитозане [138]

Синтетический подход к получению частиц хитозана, нагруженных наночастицами оксида железа показан на рисунке 1.9 [138].

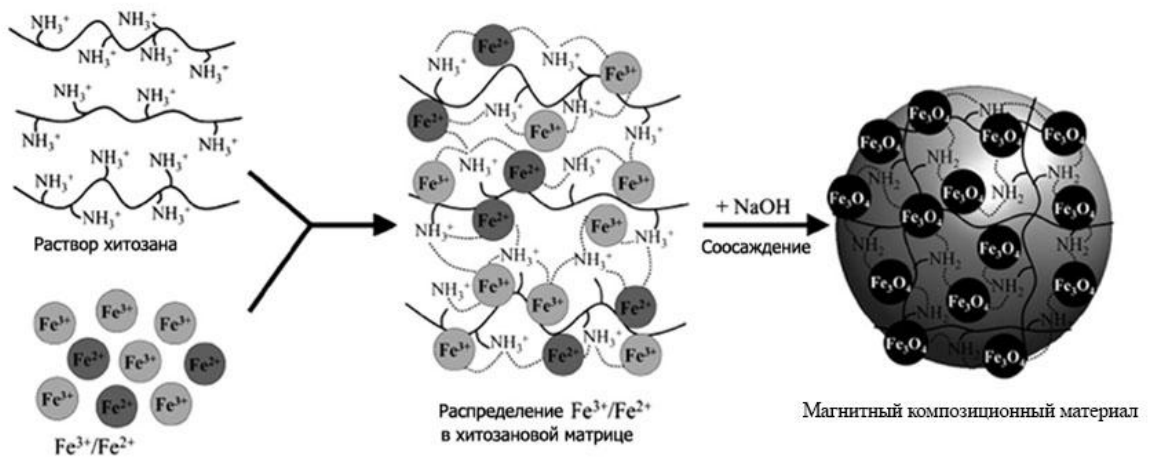


Рисунок 1.9 Схема получения магнитного композита на основе оксида железа и хитозана путем соосаждения [138]

В работе [140] для извлечения As(III) и As(V) из растворов с $\text{pH} = 7$ в присутствии сульфатов, фосфатов и силикатов на уровне их содержания в природных водах были испытаны железо-хитозановые композиционные сорбенты (Fe/Chit): сорбент с осажденным на поверхность хлопьев хитозана гидроксидом железа, и композитный сорбент, полученный соосаждением хитозана и хлорида железа в виде гранул размером 0,6–0,7 мм. Сорбционная емкость, рассчитанная по изотерме Ленгмюра для хлопьев Fe/Chit составила 22,7 мг/г по As(III) и 16,5 мг/г по As(V); для гранул 2,24 мг/г и 0,04 мг/г соответственно. Были изучены динамические характеристики обоих типов сорбентов. При исходной концентрации мышьяка 500 мг/л его концентрация в элюате 10 мг/л сохраняется при пропускании до 40 и 112 колоночных объемов для As(V); до 43 и 147 колоночных объемов для As(III) для хлопьев и гранул соответственно [140].

Полые волокна, полученные из хитозана путем сшивания глутаровым альдегидом и модифицированные железом обработкой раствором $\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, предложены в качестве сорбентов на As(V) в работе [142]. Сорбционная емкость материала составила 3,703 мкг/л; 200 мг сорбента удаляют 57,8% мышьяка из литра раствора с $C_{\text{исх}} = 294$ мкг/л за 80 минут.

Хитозан, содержащий частицы алюминия. Активированная окись алюминия может быть использована для получения гибридных сорбентов с природным биополимером хитозаном.

В работе [143] были описаны сорбенты с наночастицами алюминия, синтезированными в микроэмульсии ПАВ и иммобилизованными в полиакриламид-хитозановую матрицу. Полученный сорбент был испытан для удаления As(V) как в деионизированной воде, так и в присутствии хлорид-, нитрат-, фосфат- и сульфат-ионов. При концентрации мышьяка 500 мкг/л происходит полное его удаление из модельного раствора на деионизированной воде; в присутствии сопутствующих ионов степень удаления уменьшается.

Авторы работы [144] получали гибридные сорбенты погружением обработанного щавелевой кислотой оксида алюминия в хитозановый гель,

полученный растворением хитозана в щавелевой кислоте. Емкость сорбента по отношению к мышьяку составила 56,5 и 96,5 мг/г для As(III) и As(V) соответственно. Изучение динамических характеристик данного сорбента позволило установить, что при пропускании через колонку объемом 30 см³ до 40 колоночных объемов раствора с исходной концентрацией As(III) 100 мг/л и до 120 объемов раствора с такой же концентрацией As(V), мышьяк в элюате не обнаруживается.

Хитозан, импрегнированный оксидом титана. Нанопорошки TiO₂ использовать в виде сорбента технологически сложно, поэтому особое внимание уделяется композиционным материалам на его основе, в том числе хитозану, нагруженному TiO₂ [8].

Миллер и Циммерман [145, 146] получили композитный сорбент путем диспергирования TiO₂ в растворе хитозана в 0,1 М HCl и добавления полученной суспензии в 0,1 М NaOH для образования гранул. Сорбент был испытан для извлечения As(V) и As(III) из растворов с концентрациями 0-10 мг/л. Емкость сорбента составила 2198 мг/г сорбента для As(III) и 2050 мг/г сорбента для As(V). При этом обработка УФ приводит к увеличению емкости сорбента для As(III) и As(V) до 6400 и 4925 мг/г сорбента соответственно. На *рисунке 1.10* [146] представлены различия морфологии поверхности сорбента до и после УФ-облучения.

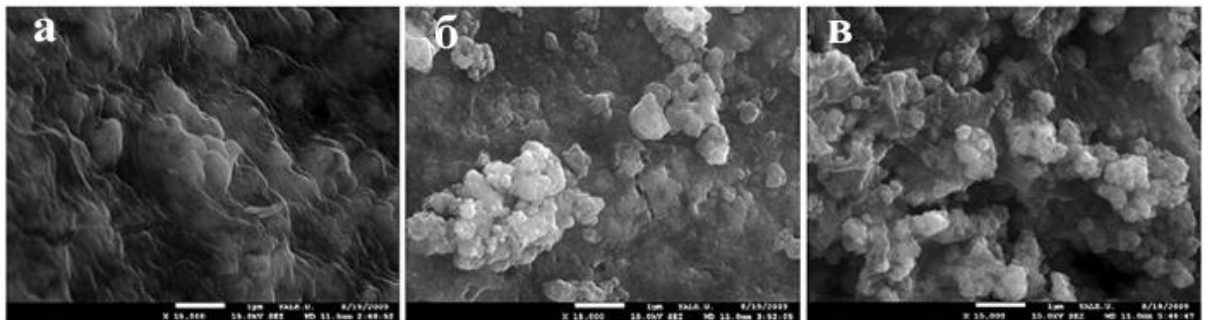


Рисунок 1.10 - СЭМ-изображения поверхности гранул хитозана, импрегнированного TiO₂: (а) – до облучения, (б) – после облучения (в) – после сорбции мышьяка

На величину адсорбции влияет количество импрегнированного оксида, pH, размер гранул, сопутствующие ионы (фосфаты, силикаты, фториды, и гуминовые кислоты).

Сорбенты на основе бинарных оксидов и хитозана. В работе [147] в качестве сорбентов на As(III) были исследован магнитный бинарный оксид, состоящий из оксидов алюминия и железа, синтезированный темплатным способом в присутствии хитозана: к раствору хитозана в уксусной кислоте добавляли нитраты алюминия и железа; гранулы были получены совместным осаждением солей и хитозана в растворе NH_4OH . Были изучены кинетические и равновесные характеристики процесса сорбции, влияние сопутствующих ионов, pH среды на процесс извлечения мышьяка. Отмечено, что поглощение As(III) не зависит от pH раствора. Максимальная адсорбция мышьяка(III) при pH 7,0 составила 16,94 мг/г (99%) для исходной концентрации As(III) 1,0 мг/л и концентрации сорбента 1 г/л при времени контакта 14 часов. С увеличением концентрации Ca^{2+} , Mg^{2+} от 50 мг/л до 600 мг/л, адсорбция As(III) значительно уменьшается, в то время как рост концентрации Fe^{3+} увеличивает адсорбцию трехвалентного мышьяка. Преимущество этого сорбента состоит в том, что он может быть легко отделен от раствора использованием внешнего магнитного поля.

Иммобилизация хитозана на силикате натрия. Для извлечения As(V) из природных вод может быть использован гибридный материал на основе силиката натрия и хитозана [148]. Получали сорбент следующим образом: силикат натрия добавляли по каплям к серной кислоте, не допуская значения pH выше 2; затем раствор хитозана в уксусной кислоте добавляли постепенно к раствору силиката. Полимерный гель, сформировавшийся при повышении pH до 7, промыли для освобождения от сульфат-иона и высушили. Оптимальное значение pH для сорбции As(V) сорбентом – 3,0; при этом As(III) ни при каких значениях pH не сорбируется. Установлено, что степень извлечения мышьяка уменьшается с увеличением температуры раствора.

1.6.2 Хитозан, модифицированный молибденом

В принципе создания сорбентов на основе оксидов молибдена лежит способность молибдена и мышьяка образовывать прочный молибдоарсенатный комплекс. Механизм вероятного удаления мышьяка заключается в процессе комплексообразования между арсенат- и молибдат- ионами с образованием молибдоарсенатного комплекса, хорошо известного в аналитической химии для колориметрического определения арсенат- ионов в растворе.

Известно, что природный биополимер хитозан, модифицированный молибденом является эффективным сорбентом на As(V) в области низких концентраций его в растворах [26, 133, 149–151].

Молибден может существовать в растворе в форме разнообразных полиядерных и полигидролизированных комплексов (гептамолибдатов). Форма комплексов и их соотношение зависят от pH и концентрации металла [151, 152]. Оптимальным pH для сорбции молибдена хитозаном является pH 3, благодаря благоприятному электростатическому взаимодействию между катионным зарядом протонированных групп хитозана и высоким анионным зарядом полимерных гидролизированных форм молибдена [151, 153, 154]. Предполагается, что образование комплексов происходит в пendantsной форме и/или по ионообменному механизму между полиядерными молибдатами и анионами к протонированным аминогруппам, вместе с тем несколько аминных групп могут взаимодействовать с одной и той же многоядерной группой молибдатов [154]. Установлено, что сорбция молибдата является функцией кристалличности хитозана [151]. Максимальные емкости углей по молибдену лежат в достаточно узкой области pH 1–3, отвечающей максимальной концентрации полимерных анионных комплексов молибдена [155].

Известные Mo-хитозановые сорбенты на мышьяк получали двумя способами: а) коагуляцией хитозана в виде гранул в растворе молибдата (метод иотропного гелирования), б) импрегнированием молибдатом гранул геля хитозана [133, 149–151].

Молибдат-ион является гелирующим агентом наряду с обычно используемыми в методе иотропного гелирования хитозана сульфат- и триполифосфат-ионами [156]. Осаждение хитозана с использованием различных гелирующих агентов приводит к получению частиц, различающихся размером и свойствами. Средний размер частиц, полученных при использовании триполифосфата, составляет 162 нм, сульфата – 517 нм, при этом частицы, приготовленные с сульфатом натрия, имеют более пористую поверхность и, следовательно, более склонны к набуханию [157]. Метод иотропного гелирования позволяет получить структуру частиц, отличную от получаемой при щелочной коагуляции раствора хитозана.

Авторы работы [158] для получения сорбента проводили коагуляцию путем прикапывания уксуснокислого раствора хитозана при непрерывном перемешивании к раствору молибдата аммония с концентрацией 7 г/л (*рисунок 1.11*). Образующиеся гранулы собирали, промывали водой и высушивали.

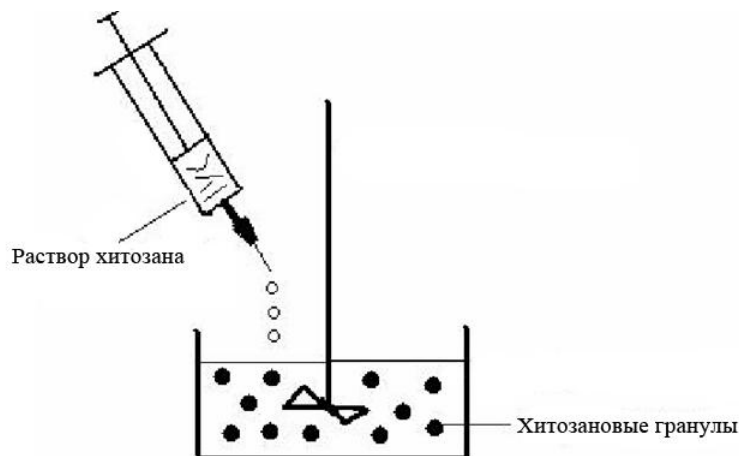


Рисунок 1.11 Получение Мо-хитозанового сорбента методом иотропного гелирования [158]

Для получения хитозан-молибденового сорбента методом импрегнирования свежеполученные гранулы хитозана вносили в раствор молибдата аммония при рН 3. По истечении определенного времени гранулы промывали раствором

ортофосфорной кислоты чтобы повысить стабильность сорбента и удалить слабосвязанный молибден, затем высушивали.

В статье [149] исследована сорбция мышьяка сорбентами обоих типов из растворов с исходными концентрациями токсиканта 5, 10 и 20 мг/л. Показано, что арсенат достаточно хорошо сорбируется импрегнированными молибденом гранулами хитозана в диапазоне рН от 2 до 4 (сорбционная емкость составила 198 мг As/ г Мо). Для сорбента, полученного методом ионотропного гелирования, сорбционная емкость оказалась выше и достигла значений 230 мг As(V)/ г Мо и 70 мг As(III)/ г Мо в том же диапазоне рН. При этом десорбция арсената может быть осуществлена в кислой среде в присутствии фосфат-ионов с эффективностью 95%. Недостатком данных сорбентов является высвобождение молибдата в очищаемый раствор, однако его можно минимизировать предварительной обработкой сорбента раствором ортофосфорной кислоты или использованием смеси молибден-модифицированных и необработанных гранул хитозана [150].

1.7 Композитные сорбенты на основе углеродных материалов

1.7.1 Углеродные материалы и композиты на их основе для сорбции мышьяка

Активированные углеродные материалы (АУМ) благодаря их высокой удельной поверхности, хорошо развитой пористой структуре и поверхностным свойствам являются наиболее эффективными и экономичными сорбентами для удаления загрязнителей из воды, особенно, когда примеси присутствуют в низких концентрациях, например, ниже 1 мг/л [159]. АУМ предпочтительно использовать для извлечения органических соединений, по отношению к неорганическим примесям адсорбционные емкости материалов обычно невелики.

Углеродные материалы (УМ) могут быть использованы непосредственно в качестве сорбентов на мышьяк [160], либо как носители в композитных

сорбционных материалах [161–163]. Получение композитных материалов осуществляют путем внесения в пористую углеродную матрицу готовых дисперсных оксидов металлов или путем формирования их в матрице при импрегнировании солями металлов с последующим осаждением оксидов [1, 23, 25, 161, 163.]. Сочетание пористой структуры углерода и индивидуальных особенностей оксида металла – модификатора определяет достоинства композитного сорбента.

Импрегнирование УМ проводят погружением в раствор солей, например, магния, бария, кальция, кобальта и никеля, свинца, железа(II) и (III) [164, 165], серебра и меди [166]. Было установлено, что наибольшей эффективностью обладают адсорбенты, полученные обработкой углерода солями железа(II) и (III). Для того, чтобы получить композит, в состав которого входит гидроксид/оксид металла на поверхности, после импрегнирования сорбент обрабатывают щелочью. Однако было установлено, что как с обработкой гидроокисью, так и без нее сорбционные емкости по отношению к мышьяку ряда сорбентов, содержащих медь или железо, сопоставимы [165].

Поскольку УМ являются проводящими, они могут быть использованы в качестве электродов в процессах электроосаждения мышьяка в присутствии тяжелых металлов. В работе [167] гранулированный активированный уголь марки Darco 1220 применяли для электросорбции мышьяка из растворов с его концентрацией 100 мкг/л, содержащих также хром, никель и железо. В диапазоне анодных потенциалов 1,0-1,5 V присутствие хрома в соотношении Cr/As 3:2 уменьшает сорбцию мышьяка в сравнении с сорбцией из растворов, содержащих только мышьяк, а в соотношении 5:1, напротив, увеличивает. Никель оказывает в целом меньшее влияние, чем хром, однако, при анодном потенциале 1,50 V поглощение арсената в системе As-Ni выше, чем в системе As-Cr. Максимальное поглощение мышьяка наблюдается в присутствии железа, то есть в системе As-Fe. Электродесорбция арсената производится при катодном потенциале 1,50 В с эффективностью 100%.

Способность активированного УМ адсорбировать мышьяк зависит от степени окисления последнего, рН воды, сопутствующих ионов, типа углеродного материала, и от активности металла, использованного для импрегнирования активированного УМ.

1.7.2 Углеродные волокна, модифицированные оксидами железа, титана и марганца

Активированные углеродные волокна (АУВ) – второе поколение углеродных адсорбентов, по классификации ИЮПАК занимающие промежуточное положение между углеродными волокнами и активированным углем, являются наилучшими материалами для применения в адсорбции, наиболее простого и эффективного метода удаления органических и неорганических соединений из газовых и жидкофазных сред.

Преимущества АУВ определяются их структурными свойствами. Это превосходные микропористые материалы с некоторой мезопористостью и почти полным отсутствием макропористости (и как следствие при микронных диаметрах волокна – развитой поверхностью). Поры в АУВ открыты прямо на поверхность углеродной матрицы, что сокращает диффузионное расстояние до активных адсорбционных центров, обеспечивая хорошую кинетику и объемную емкость материала [168–170].

В связи с этим углеродные волокна (УВ), несмотря на их относительно высокую стоимость, а также благодаря их устойчивости в различных агрессивных средах и при высоких температурах, представляют интерес для создания новых сорбционных материалов. Известно об использовании активированных углеродных волокон для получения разных типов композитных сорбентов с использованием ранее обсуждаемых оксидов металлов для извлечения мышьяка.

Композитный фотокатализатор получен нанесением TiO_2 на нетканое АУВ. Оксид титана в форме анатаза, полученный золь-гель методом путем гидролиза тетрабутилтитаната в кислой среде, нанесен на АУВ путем пропитки золем TiO_2 с

последующей трансформацией его в гель в течение 7 дней при 25°C. Композит был высушен при 100 °C и прокален при 500 °C в инертной атмосфере. Фотокаталитическое окисление As(III) в As(V) полностью осуществляется в течение 30 мин при концентрации As(III) 0,80 мг/л в присутствии 3,0 г/л фотокатализатора TiO₂/АУВ при УФ-облучении [171].

Адсорбент на основе АУВ, импрегнированный наноразмерным магнетитом в присутствии хитозана описан в работе [172]. Наноразмерные частицы магнетита получены из растворов солей Fe(III) и Fe(II) при осаждении аммиаком, затем суспензия внесена в раствор хитозана. Полученной смесью пропитывали ткань из активированного углеродного волокна. Адсорбционная емкость композитного сорбента примерно в восемь раз превышает емкость исходного АУВ. При исходной концентрации As(V) ниже 1000 мкг/л модифицированное АУВ проявляет заметную сорбционную емкость и снижает концентрацию As(V) до величины ниже ПДК (10 мкг/л). При этом немодифицированное АУВ неэффективно даже при концентрации 100 мкг/л.

Авторами работ [173, 174] была предпринята попытка получить композитные сорбенты для удаления As(V) из водных растворов на основе АУВ, модифицированного марганцем. В работе [173] углеродное волокно погружали в раствор MnSO₄ (с массовой долей 18 %) на 12 часов.

На *рисунке 1.12* приведены СЭМ-изображения поверхности модифицированного волокна (до и после сорбции мышьяка) в сравнении с исходным волокном. Сорбционные емкости материала по As(V) при различных температурах составили 23,77; 33,23 и 36,53 мг/ г при 303, 313 и 323 К соответственно для исходных растворов с концентрацией As(V) 10 мг/л и pH 7 [173].

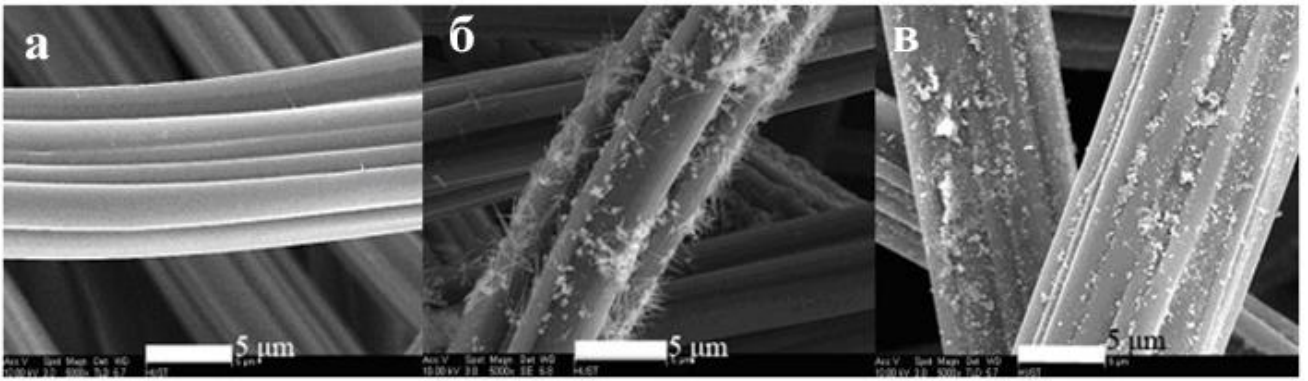


Рисунок 1.12 СЭМ–изображения поверхности (а) исходного волокна; (б) модифицированного волокна; (в) модифицированного волокна после сорбции мышьяка [174]

Авторами работы [174] для удаления мышьяка из сточных вод предложено активированное углеродное волокно, модифицированное оксидом марганца. Сорбент был получен путем погружения предварительно окисленного с помощью HNO_3 углеродного волокна в раствор соли MnSO_4 . Установлено, что композит содержит оксид марганца Mn_3O_4 в виде частиц размером $\sim 250\text{нм} \times 250\text{нм}$, равномерно осажденных на поверхности волокна. Сорбционная емкость по арсенату составила 46,10 мг/г при исходной концентрации As(V) 6,0 мг/л. Остаточная концентрация As(V) в фильтрате составила менее 0,01 мг/л, что ниже ПДК. Было обнаружено также, что сорбция As(V) на поверхности $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{АУВ}$ является эндотермическим процессом. Селективное извлечение мышьяка осуществляли из растворов, содержащих соли NaCl , Na_2SO_4 и MgSO_4 . Суммарные характеристики некоторых УМ, модифицированных оксидами железа, и композитов на основе углеродного волокна (УВ), модифицированных марганцем и молибденом, рассматриваемые в работе, приведены в *таблице 1.5*.

Таблица 1.5 Композитные сорбенты на основе активированных углеродных материалов по отношению к As(V)

| Сорбент | Метод / тип воды | Емкость, мг/г | Удаление | Доза сорбента | Время контакта | Концентрация мышьяка, рН | Ссылка |
|--|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------|-----------------------|----------------|----------------------------|--------|
| АУ, обработан Fe(II) | Дистил. вода | | 60 % | 0,1 г; 50 мл | 48 ч | 50 мкг/л | [175] |
| Ultra Carb Обработан Fe(III) | Подземная вода | | 80 % | 0,1 г; 100 мл | 3 ч | 1 мг/л; рН 6 и 8 | [161] |
| Ultra Carb обработан Fe(III) | Подземная вода | 51.3 мг/г | | 0,01-2 г; 100 мл | 24 ч | 20-22 мг/л; рН 6 | [161] |
| Ultra Carb обработан Fe(III) | Подземная вода | до 12000 кол. об. | < 10 мкг/л | 1,67 г | | 40-60 мкг/л; рН 7.6-8.0 | [161] |
| АУ, обработан Fe(III)+NaOH | Дистил. вода | 0,024 мг/г | | 0,5-30 г; 50-75 мл | 24 ч | 300; 600 мкг/л | [163] |
| Гранулир. АУ Darco 1220 | Электро сорбция в присутствии Fe | | < 0.1 микро моль/л | 0,36 г/л | 120 ч | 100 мкг/л; рН 3.7 | [167] |
| АУВ, модифицир. магнетитом и хитозаном | Деиониз. вода | 4,16 мг/г | < 10 мкг/л | 0,7 г/л | | < 1000 мкг/л | [172] |
| АУВ, модифицир. марганцем | Деиониз. вода | 23,77; 33,23 и 36,53 мг/г | | 0,8 г/л | | 10 мг/л рН 7 | [173] |
| АУВ, модифицир. оксидом марганца | Сточные воды | 46,10 мг/г | < 0.01 мг/л | 0,8/л | 100 мин | 6,0 мг/л рН 7 | [174] |
| АУВ, модифицир. оксидом титана | Деиониз. вода | | Полн. окисление As(III) | 3,0 г/л | 30 мин | 0,80 мг/л | [171] |

Заключение к литературному обзору

Среди методов, используемых для удаления мышьяка, таких как коагуляция, флотация, мембранные методы, адсорбция его из растворов более привлекательна в силу разных причин. Адсорбция наиболее высокоэффективный, простой в обращении и селективный способ удаления загрязнителя из растворов с низким его содержанием, дает наименьшее количество шламов.

Как показывает литературный обзор сорбционных материалов, для извлечения мышьяка из различного типа вод и растворов используют и рекомендуют наряду с активированной окисью алюминия, активированными углями, глинистыми минералами, биосорбентами и сорбентами из промышленных отходов большое число неорганических сорбентов на основе оксидов поливалентных металлов.

Выбор оксидов металлов в качестве сорбентов определяется особенностями мышьяка как токсиканта. Мышьяк присутствует в природных водах в двух преобладающих формах, а именно, арсената $As(V)$ и арсенита $As(III)$, их соотношение зависит от окислительно-восстановительного потенциала и pH среды. $As(V)$ является более термодинамически стабильной формой и обнаруживается в поверхностных водах рек и озер. Арсенит $As(III)$ почти в 60 раз токсичнее арсената. Поскольку арсенит гидролизует с образованием мышьяковистой кислоты при pH поверхностных вод, он более трудно удаляется, чем арсенат. Кроме того, мышьяк является одним из наиболее опасных и токсичных микроэлементов, которые оказывают влияние на здоровье человека даже в следовых количествах, в связи с чем, Всемирная организация здравоохранения рекомендует снизить ПДК для питьевой воды до 10 мкг/л (вместо ранее принятой во многих странах величины 50 мкг/л).

Необходимость окисления $As(III)$ и удаления мышьяка до весьма низких концентраций требует использования особых соединений металлов, обладающих окислительными свойствами и имеющих сильное сродство к мышьяку. Сорбционные технологии с применением оксидов металлов обычно основаны на использовании оксидов Ti, оксидов Fe, оксидов Mn или Al. Это является

преимуществом по сравнению с технологиями ионного обмена (смолами), которые позволяют удалять только As(V) и требуют операции предварительного окисления.

Однако непосредственное использование порошков оксидов металлов в процессах очистки затруднительно, они не могут применяться в колоннах вследствие большого гидродинамического сопротивления слоя и их трудно отделить от растворов. По этой причине оксиды металлов целесообразно использовать в составе композитных сорбентов: нанесенными на пористые носители, в виде тонких пленок на подложках или в составе гибридных материалов с полимерами (биополимерами).

Удобными носителями для иммобилизации оксидов металлов являются оксиды кремния, алюминия, цеолиты, гранулированные активированные угли или ионообменные смолы. В подобные матрицы вносят как индивидуальные, так и бинарные оксиды металлов. Активированные углеродные волокна также являются высокопористыми углеродными материалами, однако имеют более высокую удельную поверхность, чем гранулированные угли. Это делает их идеальной матрицей для нанесения на поверхность АУВ частиц оксидов металлов, обеспечивающей высокую поверхность частицам модификатора УВ, соответственно увеличение сорбционной емкости и улучшение кинетических параметров сорбционного процесса.

Другим привлекательным приемом для получения сорбентов на основе высокодисперсных оксидов металлов является внесение их в природный биополимер хитозан. Из большой группы природных материалов биополимер хитозан - нетоксичный, получаемый из возобновляемых источников материал, был испытан для извлечения мышьяка из растворов в области низких концентраций. Однако более интересны гибридные или композиционные материалы, сочетающие свойства неорганических ионообменников и органических составляющих. В данном случае могут быть реализованы уникальные свойства хитозана, позволяющие кондиционировать полимер в огромном многообразии форм (хлопьев, гранул, волокон и полых волокон, пен, губок, мембран), что создает широкие возможности для получения разнообразных сорбционных материалов.

Для получения ультрадисперсных частиц оксидов металлов используют различные приемы современной препаративной химии, позволяющие контролировать размер, форму, структурную модификацию, морфологию частиц.

На основании литературных данных обоснована цель работы, заключающаяся в создании композиционных (гибридных) сорбентов на основе углеродного волокна, хитозана и оксидов переходных металлов, имеющих повышенное сродство к мышьяку.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Реагенты и материалы, использованные в работе

Хитозан высокомолекулярный производства ЗАО «Восток-Бор», ТУ 9289-092-00472124-99;

углеродное волокно Актилен марки Б производства ЛенНИИ «Химволокно»;

кислота соляная HCl, ГОСТ 3118-77 (СТ СЭВ 4276-83);

натрий хлористый NaCl ГОСТ 4233-77;

сульфат натрия кристаллизационный Na₂SO₄ ГОСТ 21458-75;

калий марганцовокислый KMnO₄ ГОСТ 20490-75;

марганец(II) хлористый 4-водный MnCl₂ • 4H₂O ГОСТ 612-75;

натрий молибденовокислый 2-водный Na₂MoO₄•2 H₂O ГОСТ 10931-74;

Для приготовления модельных растворов использовали стандартный раствор Na₂HAsO₄•7H₂O в 1 М HCl с концентрацией As 25 мг/дм³. Стандарты для определения мышьяка готовили на водопроводной и бидистиллированной воде.

2.2 Методы и приборы, использованные в работе

Полученные композиционные материалы были изучены с использованием комплекса методов: рентгеновской дифракции (дифрактометр ADVANCE D-8, Германия), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) высокого разрешения (EVO 50XVP), энергодисперсионного анализа (INCA 350) для определения химического состава поверхности и метода РФЭС (электронный спектрометр ЭС-2401 ФГУП ЭЗАН, г. Черноголовка, Россия).

Анализ проб на содержание As, Mn и Mo проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Shimadzu 7000 (Япония). Определение As в водопроводной воде проводили в графитовой печи с пиропокрывом и платформой, используя матричный модификатор с массовой концентрацией

палладия 0.5 г/л (по методике М-03-505-119-03). Для определения в бидистиллированной воде использовали гидридную приставку HVG-1. Относительная погрешность определения составила не более 30% ($P = 0,95$) в диапазоне концентраций 10 - 1000 мкг·л⁻¹. Определение Mn и Mo выполняли атомно-абсорбционным методом с атомизацией в пламени. Относительная погрешность определения – 25% ($P = 0,95$).

2.3 Объекты исследования

В качестве объектов исследования были выбраны углеродные волокна, модифицированные оксидом марганца и хитозан-углеродные материалы, модифицированные оксидом молибдена, приведенные в *таблице 2.1*.

Таблица 2.1. Углеродные волокна, модифицированные оксидом марганца, и хитозан-углеродные материалы, модифицированные оксидом молибдена.

| УВ исходное | ХУМ | УВ–Mo |
|--------------------|------------------------------|---------------------------------|
| Хитозан | ХУМ(–900) | ХУМ(–900)–Mo |
| УВ–Mn хим. осажд.; | ХУМ(+900) | ХУМ(+900)–Mo |
| УВ–Mn кат. осажд. | ХУМ(б/п) | |
| УВ–Mn-хитозан | ХУМ(в SO ₄ форме) | ХУМ(в SO ₄ форме)–Mo |

2.4 Получение сорбентов УВ/оксиды марганца

Детальное описание процедуры получения композитных материалов приведено в работах [178, 179], условия синтеза суммированы в *таблице 2.2*.

Таблица 2.2 Условия получения композитов на основе оксидов марганца, нанесенных на УВ

| Образец | Способ получения | Содержание Мп в сорбенте, мг/г |
|---|--|--|
| УВ–Mn, химически осажденный | Осаждение на УВ в растворе, содержащем KMnO_4 и MnCl_2 , в мольном отношении 2:3 с последующей промывкой водой и сушкой. | ≥ 120 $\text{K}_{0.46}\text{Mn}_{1.54}\text{Mn}_{0.46}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{1.4}$ и $\text{K}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_{4.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ |
| Композиты, полученные катодным осаждением | | |
| УВ–Mn (NH_4Cl) | при $E = -700$ мВ из раствора MnCl_2 в фоновом электролите 0.05 М NH_4Cl . Время $\tau_{\text{выд}}$ 4 ч с продувкой электролита воздухом. $C(\text{Mn})_{\text{исх}} = 280$ мкг/мл. | 37, 59 |
| УВ–Mn (Chitosan) | при $E = -700$ мВ из раствора MnCl_2 в фоновом электролите 0.05 М NH_4Cl в присутствии катионного полиэлектролита хитозана. Время $\tau_{\text{выд}}$ 4 ч с продувкой электролита воздухом. $C(\text{Mn})_{\text{исх}} = 170$ мкг/мл. | 18,37 |

Композиционные материалы, в которых активная составляющая (оксид марганца) нанесена на поверхность углеродного волокна, получали разными способами. Путем химического осаждения из растворов, содержащих перманганат калия и хлорид марганца, в присутствии УВ в качестве подложки получен образец – УВ–Mn хим. осажд. Методом электрохимического осаждения из раствора хлорида марганца в фоновом электролите NH_4Cl на катод из УВ – образец УВ–Mn кат. осажд. Композит УВ–Mn–хитозан получен путем осаждения гибридной пленки оксида марганца на катод из УВ из раствора, дополнительно содержащего полисахарид хитозан. Содержание марганца в составе полученных композитов

УВ–Mn хим. осажд., УВ–Mn кат. осажд. и УВ–Mn–хитозан составляет ~100,0; 37,6 и 18, 4 мг Mn /г углеродного волокна.

Получение композитов осуществляли по методикам, разработанным для нанесения слоев и пленок на плоские электроды, и адаптированным для осаждения на углеродное волокно. Электроосаждение выполняли в стандартной электрохимической ячейке на углеродное волокно, используемое в качестве рабочего электрода, как в катодной, так и в анодной области потенциалов в потенциостатическом режиме с выдержкой при достигнутом потенциале в течение заданного времени. В качестве вспомогательного электрода использовали графитовый стержень. Все измерения проводили относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Нанесение диоксида марганца на катод осуществляли при окислении кислородом воздуха осаждаемой гидроокиси марганца(II). Полученные композиты промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

2.5 Получение сорбентов УВ/хитозан/оксида молибдена

Сорбенты, содержащие молибден, получены в два этапа. На исходное волокно вначале разными способами осаждали хитозан в различной форме.

Часть хитозан-углеродных материалов (ХУМ) была получена в условиях катодной или анодной обработки УВ в потенциостатическом режиме в растворе хитозана в разбавленной HCl на фоне 0.1 М NaCl. Процесс осуществляли в стандартной электрохимической ячейке с использованием УВ в качестве рабочего электрода при его поляризации в катодную или анодную область с выдержкой при достигнутом потенциале в течение заданного времени. Соответственно, хитозан-углеродные материалы ХУМ(-900) и ХУМ(+900) получены путем осаждения хитозана на УВ в качестве электрода при катодной и анодной поляризации при потенциалах (-900) и (+900) мВ. Потенциал осаждения измерен относительно электрода Ag/AgCl в качестве электрода сравнения.

Образец ХУМ (б/п) получен при потенциале разомкнутой цепи, т.е. в условиях без поляризации УВ [180]. В качестве вспомогательного электрода использовали графитовый стержень. Осаждение хитозана происходило с изменением потенциала погружения УВ в интервале +260...+380 мВ в 0,1 М NaCl.

При получении образца ХУМ(SO₄ ф.) хитозан в наноразмерной форме был осажден на поверхность УВ методом ионного гелирования. Для этого углеродное волокно предварительно замачивали в растворе хитозана и затем обрабатывали влажное волокно концентрированным раствором сильного электролита Na₂SO₄. От избытка электролита его отмывали водой и высушивали на воздухе.

Электрохимическую обработку проводили в растворе 0,1 М Na₂SO₄ (V = 75 мл, m = 0,045 г) со скоростью развертки потенциала $v = 1$ мВ/с.

Синтетические процедуры получения хитозан-углеродных материалов приведены в *таблице 2.3* и подробно описаны в работе [181].

Модифицирование сорбентов (углеродного волокна, хитозан-углеродных материалов, хитозана) оксидом молибдена выполняли путем адсорбции молибдена из растворов молибдата натрия с различной концентрацией при pH 3, при котором наблюдается максимальная сорбция молибдена из раствора. Сорбцию молибдена осуществляли в статических условиях при соотношении Т : Ж = 1:1000. Концентрация молибдена в сорбенте определена по разнице между исходной и равновесной концентрациями из заданного объема раствора к навеске углеродного материала.

В работе использовали композиционные материалы, модифицированные молибденом, с содержанием молибдена (в мг на 1 г композита):

- УВ–Мо [91,7; 93,2];
- ХУМ(–900)–Мо [< 92,4; 104,0];
- ХУМ(в SO₄ форме)–Мо [100,6; 115,0];
- ХУМ(+900)–Мо [93,0];
- хитозан–Мо [86,3; 111,0].

Таблица 2.3 Условия получения и обработки хитозан-углеродных материалов

| № | Образец | Получение | Примечание |
|----|---|---|----------------------------------|
| 1 | Исходное УВ-Актилен Б | Удельная поверхность, объем пор и средний радиус пор которого равны, соответственно, $700 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $0,4 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ и $0,4 \text{ нм}$. | Производство ЛенНИИ «Химволокно» |
| 4 | Хитозан-углеродный материал ХУМ(-900) | Хитозан осажден на поверхность УВ в р-ре $0,1 \text{ М NaCl}$ в потенциостатическом режиме при -900 мВ в течение $4 \text{ ч. } 20 \text{ мин}$. | Содержание хитозана ~ 11% |
| 7 | Хитозан-углеродный материал (в SO_4 форме)ХУМ ($\text{SO}_4 \text{ ф.}$) | В качестве осадителя хитозана на поверхность УВ был использован сильный электролит ($20 \% \text{ Na}_2\text{SO}_4$). Образец также получен в условиях без поляризации УВ. | Содержание хитозана ~ 17 % |
| 10 | ХУМ(б/п) | Хитозан осажден за счет адсорбции на УВ из раствора хитозана на фоне $0,1 \text{ М NaCl}$. При этом изменение потенциала электрода из УВ происходит в анодную область от $+260$ до $+380 \text{ мВ}$. Осаждение без поляризации УВ. | Содержание хитозана ~ 4.5 % |
| 11 | ХУМ(+900) | Хитозан осажден на поверхность УВ в р-ре $0,1 \text{ М NaCl}$ в потенциостатическом режиме при $+800 \text{ мВ}$ в течение 4 ч . | Содержание хитозана ~ 7 % |

2.6 Исследование сорбционных свойств композитных сорбентов

2.6.1 Сорбция арсенат-ионов из водных растворов

в статических условиях

Изучение сорбционных свойств композиционных сорбентов проводили в статических условиях при соотношении фаз Т : Ж = 1:1000. Кинетику сорбции изучали на модельных растворах, приготовленных на водопроводной воде, методом ограниченного объема (0,05 мг сорбента : 50 мл раствора, pH 3.0). В соответствии с этим методом из определенного объема раствора, начальная концентрация которого известна, через определенные промежутки времени отбирали пробы, в которых определяли концентрацию элемента в процессе его извлечения сорбентом. Изотермы сорбции мышьяка(V) получали методом переменных концентраций в диапазоне концентраций растворов, приготовленных на бидистиллированной воде, от 50 до 1000 мкг/дм³ (pH 3.0) и водопроводной воде от 50 до 1500 мкг/дм³ (pH 6.4–6.5). Для приготовления модельных растворов использовали стандартный раствор Na₂HAsO₄·7H₂O в 1 М HCl с концентрацией As 25 мг/дм³. Стандарты для определения мышьяка готовили на водопроводной и бидистиллированной воде соответственно.

2.6.2 Сорбция арсенат-ионов в динамическом режиме

Динамические характеристики сорбции мышьяка(V) полученными сорбентами из растворов, приготовленных на бидистиллированной воде, изучали в колонке диаметром 0,9 см и высотой 5,8 см. Объем слоя загруженного сорбента составлял 1 см³ с плотностью набивки 0,15–0,16 г/см³. Раствор мышьяка(V) с концентрацией ~ 100 мкг/дм³, pH 2.9 подавали в колонку со скоростью 1 мл/мин. Пробы на содержание As(V) анализировали по мере пропускания 50 мл раствора.

В динамическом режиме были испытаны следующие сорбенты – УВ–Mn хим. ос., УВ(исх) – Mo, ХУМ(б/п) – Mo, ХУМ(-900) – Mo, ХУМ(SO₄) – Mo.

2.6.3 Оценка экспериментальных данных

Для описания изотерм используются уравнения Ленгмюра в нелинейной (2.1) и линейной (2.2) формах:

$$q_e = \frac{q_m K c_e}{1 + K c_e} \quad (2.1)$$

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{K_e q_e} \quad (2.2),$$

где q_e – величина сорбции, q_m – ёмкость монослоя, c_e – равновесная концентрация, K - константа равновесия Ленгмюра, а также уравнение Фрейндлиха в нелинейной (2.3) и линейной (2.4) формах:

$$q_e = K c_e^{1/n} \quad (2.3)$$

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (2.4),$$

где q_e – величина сорбции, q_m – ёмкость монослоя, c_e – равновесная концентрация, K - константа равновесия Фрейндлиха

Кинетика сорбции может быть достоверно описана с помощью моделей псевдопервого (2.5) и псевдовторого (2.6) порядков:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.5)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.6),$$

где q_e – величина сорбции, q_t – величина сорбции за время t , k_1 и k_2 – константы.

Для того, чтобы исследовать стадию контролирующего переноса иона из раствора в сорбент, используется внутридиффузионная модель (2.7)

$$q_t = k_i t^{0,5} + B \quad (2.7),$$

где k_i – внутридиффузионная скорость, B – константа.

Для расчета ёмкости сорбентов использовали формулу (2.8)

$$q = \frac{(c_o - c_e) \times V}{m} \quad (2.8),$$

где c_o – исходная концентрация, c_e – равновесная концентрация, q_e – величина сорбции, m – масса сорбента, V – объем раствора.

Коэффициент распределения k_d и степень очистки CO рассчитывали по следующим формулам:

$$k_d = \left(\frac{c_o - c_e}{c_e} \right) \times \frac{V}{m} \quad (2.9)$$

$$CO = \frac{(c_o - c_e)}{c_e} \times 100 \quad (3.0),$$

где C_o и C_e – исходные и равновесные концентрации металлов, V – объем раствора, m – масса сорбента [176, 178].

ГЛАВА 3 СОРБЦИЯ МЫШЬЯКА КОМПОЗИЦИОННЫМИ СОРБЕНТАМИ

3.1 Исследование сорбции мышьяка(V) композиционными сорбентами углеродное волокно/оксид марганца

3.1.1 Морфология и структурные особенности сорбентов

Диоксид марганца является сильным окисляющим агентом; окисление арсенита As(III) в арсенат As(V) увеличивает способность мышьяка к сорбции на поверхности оксида марганца. Установлено, что из Mn-оксидов с переменной валентностью наиболее эффективными являются слоистые соединения марганца типа бернессита [98, 90].

Многообразие методов синтеза позволяет получать различные диоксиды марганца, аморфные и кристаллические, ксерогели, амбигели, соединения с различной структурой. Для того, чтобы получить оксид марганца с желаемой структурой, необходимо строго придерживаться определенного набора операций в методике синтеза. При этом определяющими факторами, помимо общепринятых, таких как соотношение компонентов, порядок и скорость их внесения, температура синтеза и прокаливания и т. п., являются состав прекурсора, состав промывного раствора, условия сушки конечного материала и др.

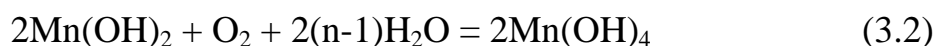
Механизм превращения исходных солей в оксид марганца в присутствии веществ, определяющих структуру получаемого материала, важен с точки зрения формирования и роста частиц оксида заданного размера, структуры, формы, с равномерным распределением дефектов и состоянием окисления металла.

Реакция химического осаждения, проводимая с использованием солей марганца в разных степенях окисления, приводит к осаждению оксида марганца на поверхности УВ в форме бернессита [178]. Осаждение гидроксида марганца(II) на катоде из углеродного волокна осуществляется вследствие катодно генерируемого

основания в приэлектродном слое в результате электролиза воды (уравнение 3.1) [182]:

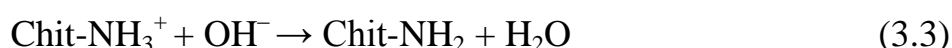


Одновременное окисление гидроксида кислородом при продувке раствора воздухом приводит к образованию гидроксида марганца (IV) (уравнение 3.2)



Фиксация кислорода осадком аналогична фиксации растворенного в воде кислорода, осуществляемой по методу Винклера [183].

Механизм осаждения катионного полиэлектролита хитозана, растворимого в кислой среде, предполагает, что хитозан теряет свой заряд и осаждается в нерастворимой форме в соответствии с реакцией (уравнение 3.3)



Добавление хитозана в электролит обеспечивает разделение частиц оксида марганца, приводит к улучшению их адгезии к поверхности волокна и уменьшению растрескивания гибридной пленки [184].

Морфология и структурные особенности поверхности композитов были исследованы методом СЭМ, изображения приведены на *рисунке 3.1*.

Для композита УВ–Mn хим. осажд. наблюдается характерная для слоистых соединений спутано-чешуйчатая структура в пленке, лежащей параллельно поверхности волокна. По присутствию отдельных рефлексов на дифрактограмме (*рисунок 3.2*), установлено наличие фаз, относящиеся к синтетическому К-бёрнесситу, представленному соединениями $\text{K}_{0.46}\text{Mn}_{1.54}\text{Mn}_{0.46}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{1.4}$ и $\text{K}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_{4.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ с практически совпадающими параметрами элементарной ячейки.

Для плохо окристаллизованных (или аморфных) фаз оксидов марганца, катодно осажденных, в том числе в пленке хитозана, на поверхность УВ, характерно образование высокодисперсных сферических частиц (*рисунок 3.1.*)

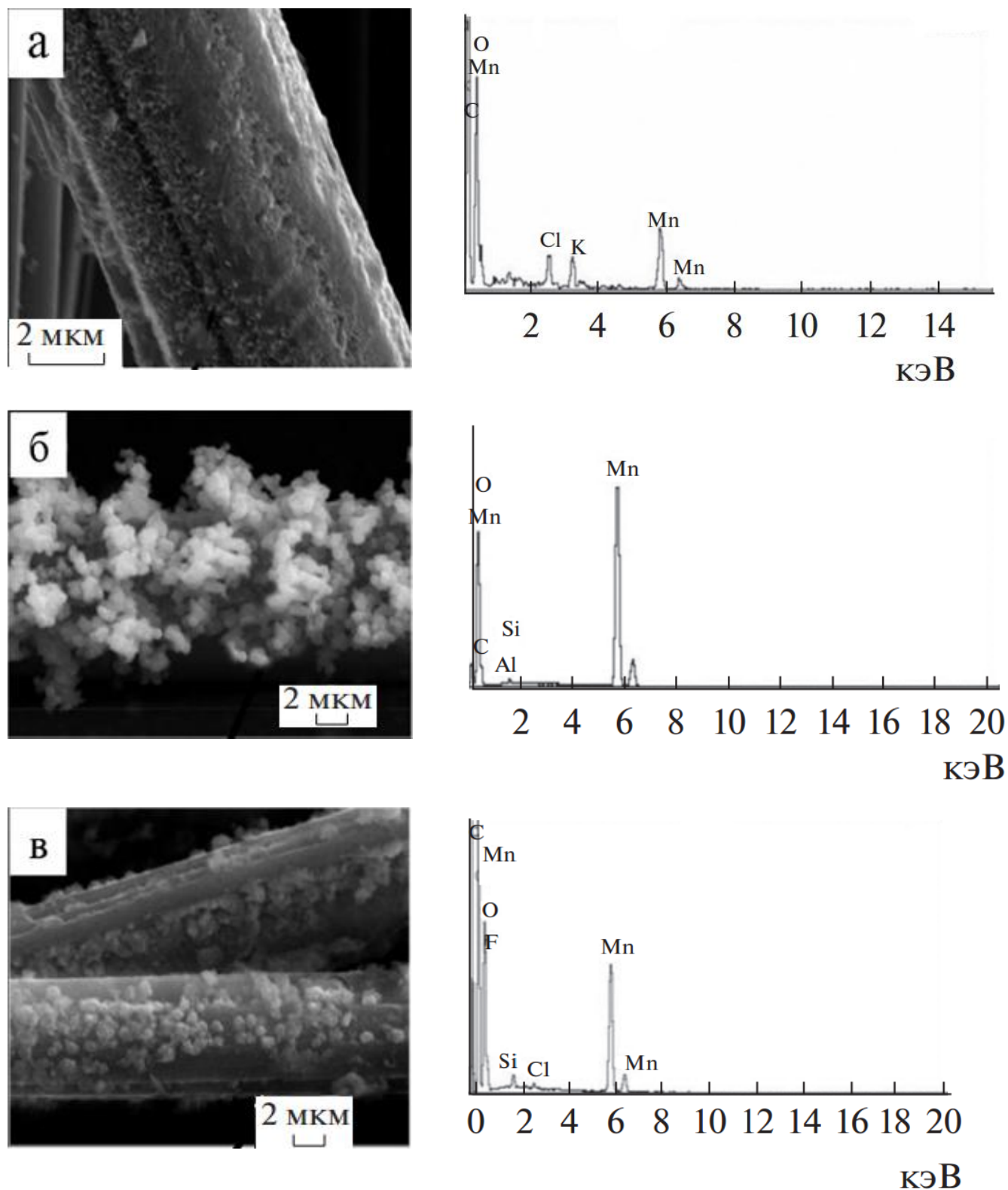


Рисунок 3.1 – СЭМ–изображения поверхности композитов на основе УВ, модифицированного оксидом марганца: а – УВ–Mn хим. осажд.; б – УВ–Mn катодно осажденный в растворе NH_4Cl ; в – УВ–Mn катодно осажденный в присутствии хитозана и энерго-дисперсионные спектры участков поверхности

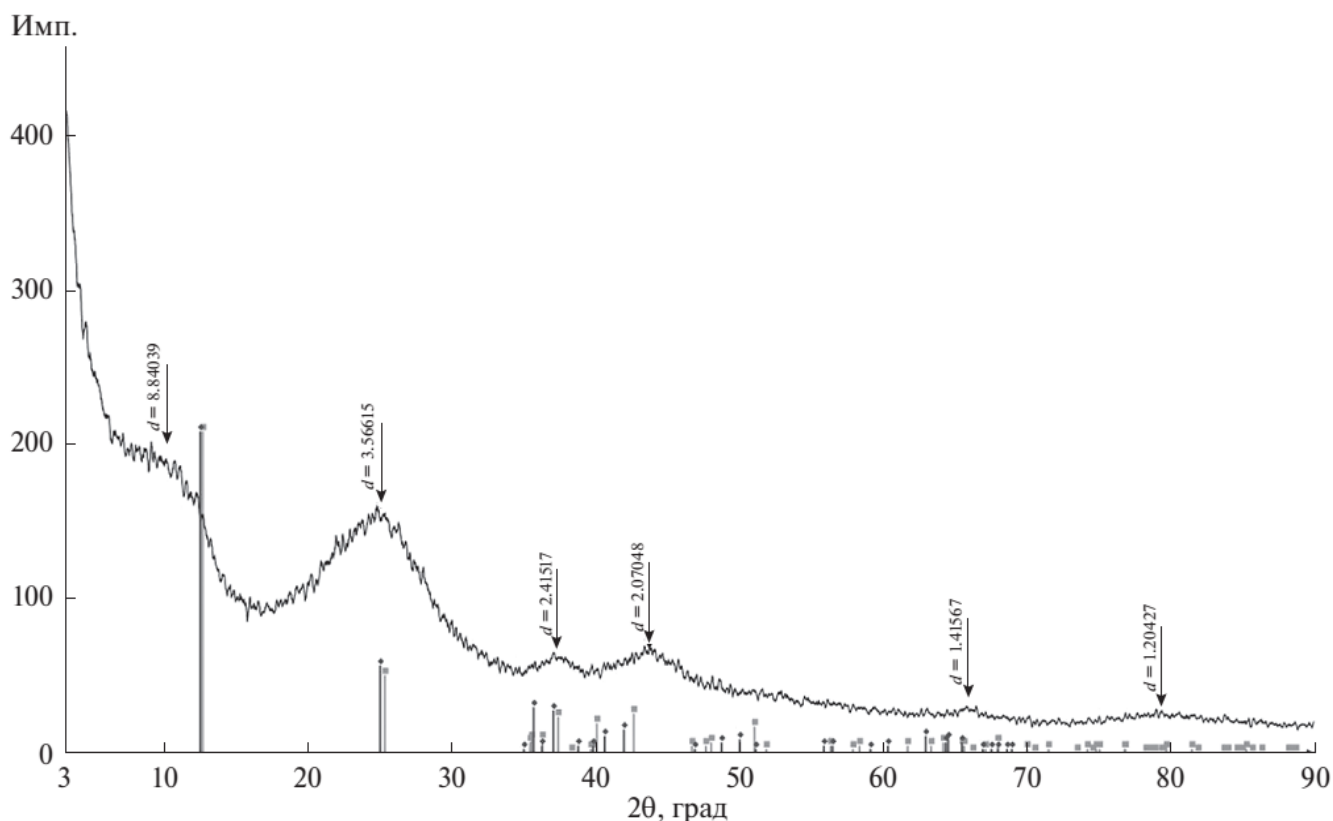


Рисунок 3.2 – Дифрактограмма композита УВ-Мп хим. осажд.

3.1.2 Определение валентного состояния марганца методом РФЭС

Синтетические бернесситы, как сообщалось, являются наиболее гидратированными филломанганатами, имеющими общую формулу $M_xMn_2O_4 \cdot nH_2O$, где M – один или больше межслоевых катионов, а Mn находится в степени окисления 3 или 4 со средним значением $+3.75$ [185]. Следует отметить, что определение химического состояния сорбированного металла в системах с небольшим содержанием Mn , является непростой задачей. Идентификация малого количества плохо окристаллизованного или аморфного вещества не поддается многим принятым физико-химическими методами. В этой ситуации для определения валентного состояния сорбированного металла в исследуемых образцах наиболее пригоден метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. РФЭ спектры образцов были измерены с использованием AlK_{α} монохроматизированного излучения. Калибровка спектров проводилась по

энергии связи (E_{cb}) линии $C1s$ -электронов поверхностных насыщенных углеводородов (285,0 эВ). Особенностью применения РФЭС при исследовании сорбированных металлов является несоответствие измеренной E_{cb} остовных электронов табличным значениям, полученным из РФЭ спектров объемных образцов стехиометрических оксидов металлов различной валентности. В этой ситуации актуальным становится использование «внутренних» характеристик спектров, таких как величина спин-орбитального или мультиплетного расщепления линий остовных электронов, наличие/отсутствие сателлитной структуры.

Для определения валентного состояния марганца в исследуемых композитах были изучены рентгеновские фотоэлектронные спектры $Mn3s$ -электронов образцов. Известно, что в системах, имеющих неспаренные электроны на валентных уровнях, наблюдается расщепление пиков остовных электронов (мультиплетное расщепление). После испускания $3s$ -электрона в системе появляется еще один неспаренный электрон. Обменное взаимодействие неспаренных $3d$ -электронов и оставшегося после фотоионизации электрона на $3s$ -уровне обуславливает появление двух возможных конечных состояний, зависящих от взаимной ориентации спинов неспаренных $3d$ -электронов и оставшегося $3s$ -электрона. Величина мультиплетного расщепления ΔE_m (энергия обменного взаимодействия) зависит от валентного состояния атома и увеличивается с уменьшением его степени окисления. При этом, на измерение ΔE_m не влияет способ калибровки шкалы E_{cb} спектрометра.

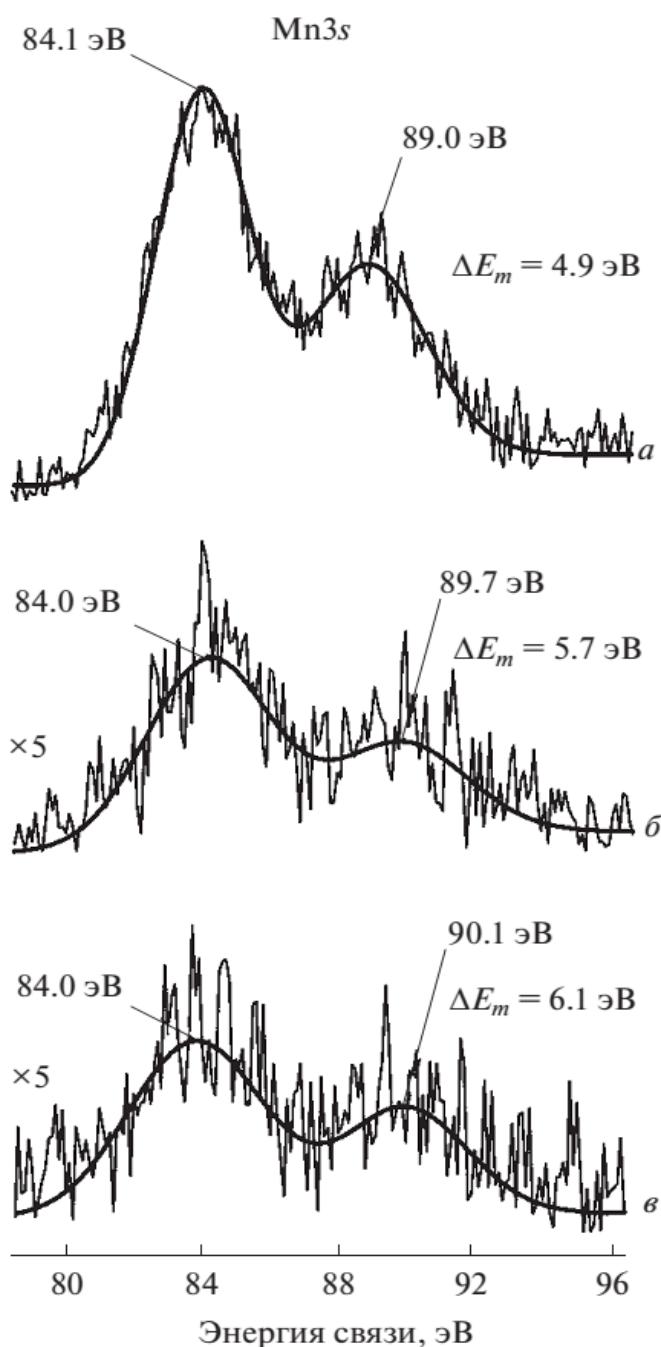


Рисунок 3.3 – РФЭ-спектры Mn3s-электронов образцов: а - УВ-Mn хим. осажд., б - УВ-Mn кат. осажд. (хитозан), в - УВ-Mn кат. осажд. (NH₄Cl)

По величине измеренного мультиплетного расщепления ΔE_m , с учетом литературных данных [186, 187] (рисунок 3.3.) сделано предположение, что в образце УВ-Mn хим. осажд. степень окисления марганца +4. При катодном осаждении металла в присутствии хитозана УВ-Mn-хитозан регистрируется смесь

валентностей (II) и (III). В образце УВ-Mn кат. осажд. марганец находится преимущественно в степени окисления +2. В спектре РФЭС образца УВ-Mn катодно осажденном не выделен сигнал Mn(IV), хотя по общим химическим представлениям, исходя из условий реакции в методе Винклера, он должен присутствовать. Это можно объяснить его невысоким содержанием на фоне Mn(II) и малым отношением сигнал-шум в спектре Mn3s.

3.1.3 Сорбционные свойства и устойчивость сорбентов

Кинетические характеристики. Кинетические кривые сорбции мышьяка(V) исследуемыми сорбентами были аппроксимированы по уравнению реакции первого порядка (*рисунок 3.4*). Как следует из приведенных кривых, время установления равновесия для композиционных сорбентов на основе УВ, модифицированного оксидами марганца, в отличие от хитозана, не превышает 120 минут. Рассчитанные времена полупревращения составляют для УВ-Mn хим. осажд., УВ-Mn кат. осажд., УВ-Mn хитозан – $12,6 \pm 0,8$; $8,2 \pm 3,1$; $2,9 \pm 0,4$ минут соответственно, что свидетельствует о высокой скорости извлечения мышьяка. Для хитозана $t^{1/2} = 49,5 \pm 6,4$ минут. На исходном углеродном волокне мышьяк практически не сорбируется.

Для выявления лимитирующей стадии процесса сорбции мышьяка хитозаном использовали метод прерывания, один из наиболее надежных методов её экспериментального определения. На *рисунке 3.5* представлены кинетические кривые сорбции мышьяка хитозаном при температуре $T = 20$ °С, полученные без прерывания процесса (*рисунок 3.5, кривая 1*) сорбции и с прерыванием (*рисунок 3.5, кривая 2*). По углу наклона касательных к кинетическим кривым в момент прерывания и в момент возобновления процесса сорбции можно сделать вывод о лимитирующей стадии процесса. Из рисунка видно, что эти углы практически совпадают, что позволяет считать преобладающим внешнедиффузионный механизм.

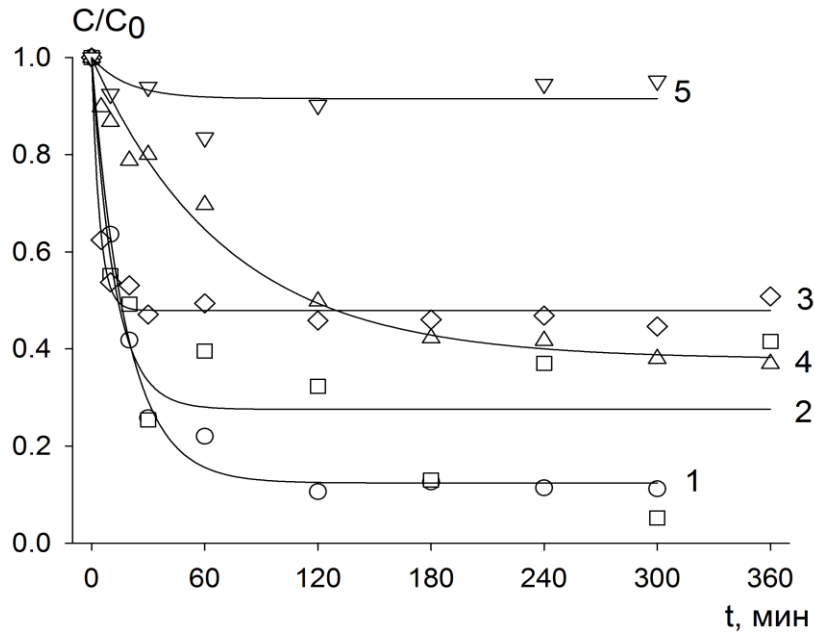


Рисунок 3.4 – Кинетические кривые сорбции As(V) из раствора с $C_0 = 50 \pm 2$ $\text{мкг} \cdot \text{л}^{-1}$. 1 (○) – УВ–Mn хим. осажд., 2 (□) – УВ–Mn кат. осажд., 3 (◇) – УВ–Mn хитозан, 4 (Δ) – хитозан, 5 (∇) – УВ исходное

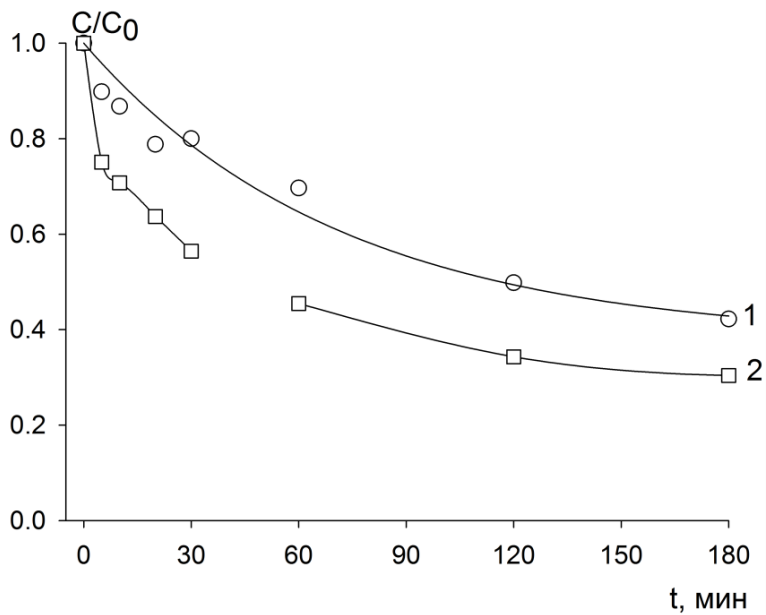


Рисунок 3.5 – Кинетические кривые сорбции As(V) из раствора с $C_0 = 50 \pm 0.2$ $\text{мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ хитозаном: 1 (○) – без прерывания сорбции, 2 (□) – с прерыванием сорбции после 30 мин

Равновесные характеристики. Изотермы сорбции мышьяка полученными сорбентами в сравнении с исходным волокном и хитозаном в диапазоне исходных концентраций 50 – 1000 мкг/л представлены на *рисунке 3.6*.

Изотерма сорбции мышьяка(V) волокнистым композиционным сорбентом УВ-Мп хим. осажд. имеет характерную выпуклую форму (*рисунок 3.6, кривая 1*). Для описания этой изотермы использовали уравнение Ленгмюра. Рассчитанная константа сорбционного равновесия, определяющая энергию взаимодействия сорбата с волокнистым сорбентом в интервале равновесных концентраций мышьяка 50 – 300 мкг/л составила $0,025 \pm 0,004$ л/мкг. Максимальная емкость сорбента составляет 760 ± 35 мкг/г. Коэффициент корреляции $R^2 = 0,99$.

Изотерма сорбции мышьяка хитозаном была аппроксимирована по уравнению Фрейндлиха (*рисунок 3.6, кривая 2*). Рассчитанное значение параметра К при обработке данных в интервале равновесных концентраций 9,6 – 470,4 мкг/л составило $0,127 \pm 0,034$ мкг/г, а значение параметра n – $4,7 \pm 2,8$ ($R^2 = 0,57$). Максимальная сорбционная емкость хитозана при условном равновесии составила ~ 120 мкг/г. Значения сорбционной емкости исходного волокна, УВ–Мп кат. осажд. и УВ–Мп хитозан лежат ниже сорбционной емкости хитозана и, вследствие высокой ошибки определения мышьяка, не могут быть достоверно описаны каким-либо из уравнений адсорбции.

Изотермы сорбции мышьяка сорбентом УВ–Мп хим. осажд из модельных растворов на бидистиллированной воде (*кривая 1*) в диапазоне исходных концентраций 50-1000 мкг/л и на водопроводной воде для концентраций 50-1500 мкг/л (*кривая 2*) в сравнении с изотермой сорбции мышьяка осажденным на катод из УВ в присутствии хитозана оксидом Мп (УВ–Мп–хит) (*кривая 3*) приведены на *рисунке 3.7*. Изотерма 2 может быть описана уравнением Ленгмюра со следующими параметрами - константа сорбционного равновесия $K = 0,0019 \pm 0,0005$ л/мкг, максимальная емкость $a_{\max} = 740 \pm 110$ мкг/г, коэффициент корреляции $R^2 = 0,89$.

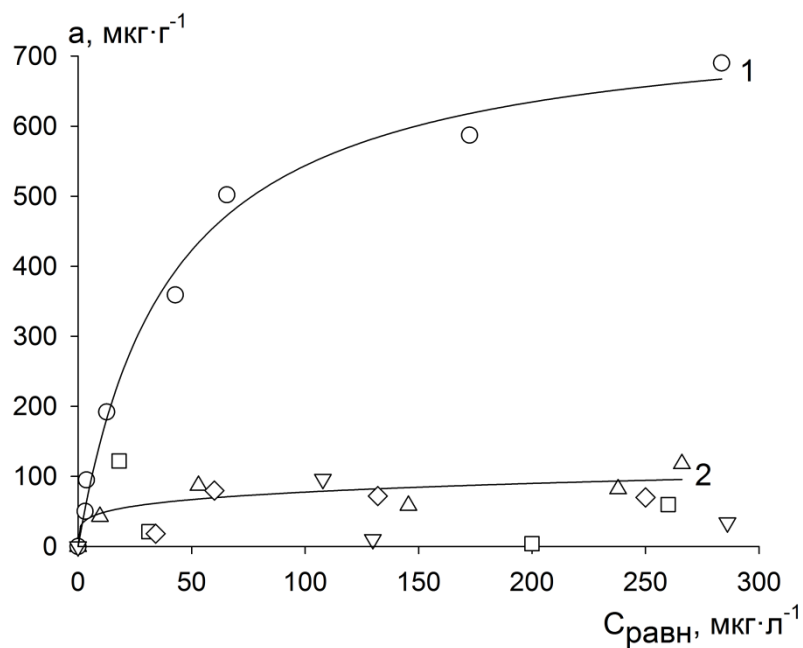


Рисунок 3.6 – Изотермы сорбции As(V) из раствора в диапазоне исходных концентраций 50 – 1000 мкг·л⁻¹: 1 (○) – УВ–Mn хим. осажд., 2 (△) – хитозан, (□) – УВ–Mn кат. осажд., (◇) – УВ–Mn хитозан, (▽) – УВ исходное

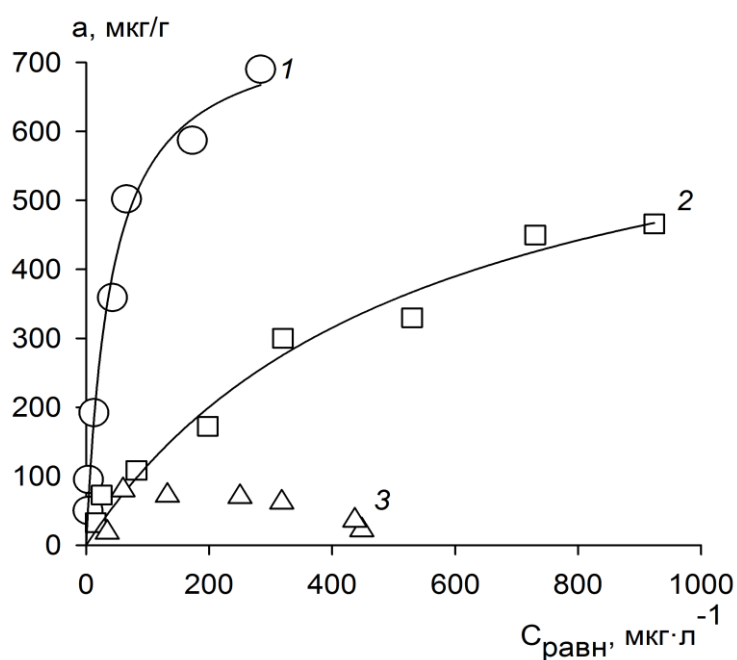


Рисунок 3.7 – Изотермы сорбции As(V) на сорбенте УВ–Mn хим. осажд. из модельных растворов на бидистиллированной (1) и водопроводной (2) воде и на сорбенте УВ–Mn–хитозан из модельного раствора на бидистиллированной воде (3)

Полученные равновесные данные свидетельствуют о том, что лучшими сорбционными характеристиками по отношению к мышьяку(V) обладает сорбент УВ-Мп хим. осажд. По ранее установленным данным [178] в состав сорбента входят фазы искусственного слоистого бернессита, что, по всей видимости, и оказывает влияние на сорбционные свойства по отношению к мышьяку. Несмотря на то, что высокодисперсные оксиды марганца, осажденные на поверхность УВ в сорбентах УВ-Мп кат. осажд. и УВ-Мп хитозан, имеют развитую площадь поверхности и, казалось бы, должны проявлять высокую тенденцию к адсорбции мышьяка, не наблюдается заметного извлечения мышьяка этими материалами. Разброс в значениях сорбционных емкостей двух последних сорбентов обусловлен, вероятнее всего, неоднородностью материала.

Исследование устойчивости сорбентов. Следует отметить, что в исследуемых кислых растворах при рН 3 происходит растворение частиц модификаторов углеродного волокна. Кинетика вымывания марганца из сорбентов представлена на *рисунке 3.8*. Концентрацию марганца определяли параллельно с определением концентрации мышьяка. Для сорбента УВ-Мп хитозан вымывание марганца на начальном этапе эксперимента происходит в меньшей степени (*рисунок 3.8, кривая 3*). Данные приведены в единицах ПДК для воды водоисточников, которая составляет для марганца – $0,1 \text{ мг/л}^{-1}$ [14].

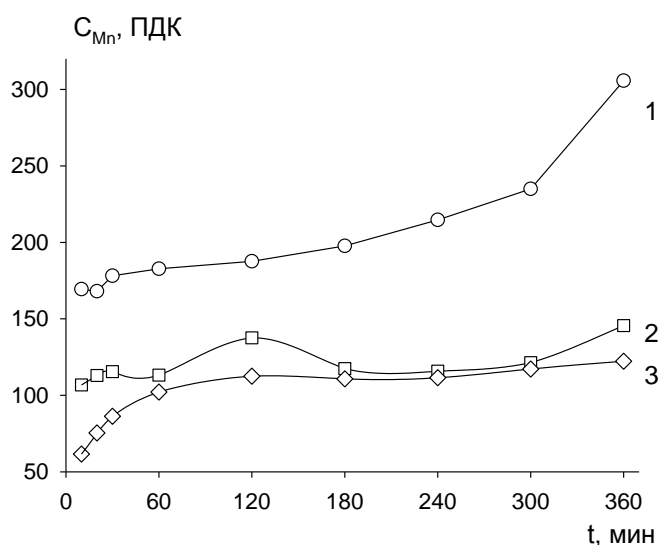


Рисунок 3.8 – Кинетика вымывания Mn в процессе сорбции мышьяка в единицах ПДК: 1 – УВ-Мп хим. осажд., 2 – УВ-Мп кат. осажд., 3 – УВ-Мп хитозан

Проведено достаточно много работ по исследованию систем слоистые Mn-оксиды/As(III) с целью установления механизмов удаления мышьяка из растворов. В результате окисления As(III) до As(V) на поверхности бернессита образуется Mn(II), который сорбируется на вакантных позициях, и, реагируя с Mn(IV) образует Mn(III).

Остаются открытыми вопросы, как образуются «свежие» реакционные центры Mn(IV) и как сорбируется As(V) [83, 91, 98]. Эти вопросы решаются с использованием методов молекулярной динамики и квантовой химии [102, 185]. Так, в [102] методом функционала плотности были изучены различные адсорбционные комплексы As(III) и As(V) с Mn(IV) и Mn(III) в составе модельных бернессита и манганита. В работе, в частности, показано, что сорбция обеих форм мышьяка на Mn(IV) существенно выгодней, чем на Mn(III), что вместе с результатами РФЭС может служить косвенным объяснением высокой сорбционной емкости УВ–Mn хим. осажд. по сравнению с другими исследованными сорбентами.

Таким образом, методами химического и электрохимического осаждения получены композиционные материалы, содержащие оксиды марганца с различной степенью окисления марганца и морфологией на поверхности углеродного волокна в качестве носителя. Установлено, что сорбционная способность композиционного сорбента определяется наличием в системе слоистых соединений марганца типа бернессита в преимущественной степени окисления +4.

Результаты исследования композитных сорбентов на основе углеродного волокна, модифицированного оксидами марганца, их сорбционных свойств и устойчивости представлены в статьях [180, 188, 189].

3.2 Исследование сорбции мышьяка(V) композитными сорбентами углеродное волокно/хитозан/оксид молибдена

3.2.1 Морфология сорбентов и особенности сорбции молибдена хитозан- углеродными материалами

Известно, что сорбция молибдена хитозаном и углеродными сорбентами носит сложный характер, определяется формой существования молибдена в растворе и предпочтительно происходит в форме полимерных анионных комплексов. Наиболее оптимальным для сорбции молибдена хитозаном является рН около 3. При этом значении рН наблюдается благоприятный электростатический баланс между катионным зарядом протонированных функциональных групп хитозана и анионным зарядом полиядерных гидролизованных комплексов молибдена [151]. Адсорбция молибдена активированными углями также определяется рН и концентрацией молибдена в растворе, протекает в достаточно узком интервале рН, извлечение молибдена предпочтительно проводить в кислой среде (рН около 3) [152].

Результаты исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) поверхности модифицированных молибденом композиционных сорбентов на основе исходного УВ и углеродных волокон, модифицированных хитозаном в разных формах, приведены на *рисунке 3.9* и в *таблице 3.1*.

Данные энерго-дисперсионного анализа (ЭДА) указывают на присутствие молибдена на поверхности углеродного волокна, в том числе в составе композитов с хитозаном, модифицированных молибденом. При этом содержание молибдена в приповерхностном слое хитозан-углеродных материалов, модифицированных молибденом, выше, чем для исходного УВ (*таблица 3.1*).

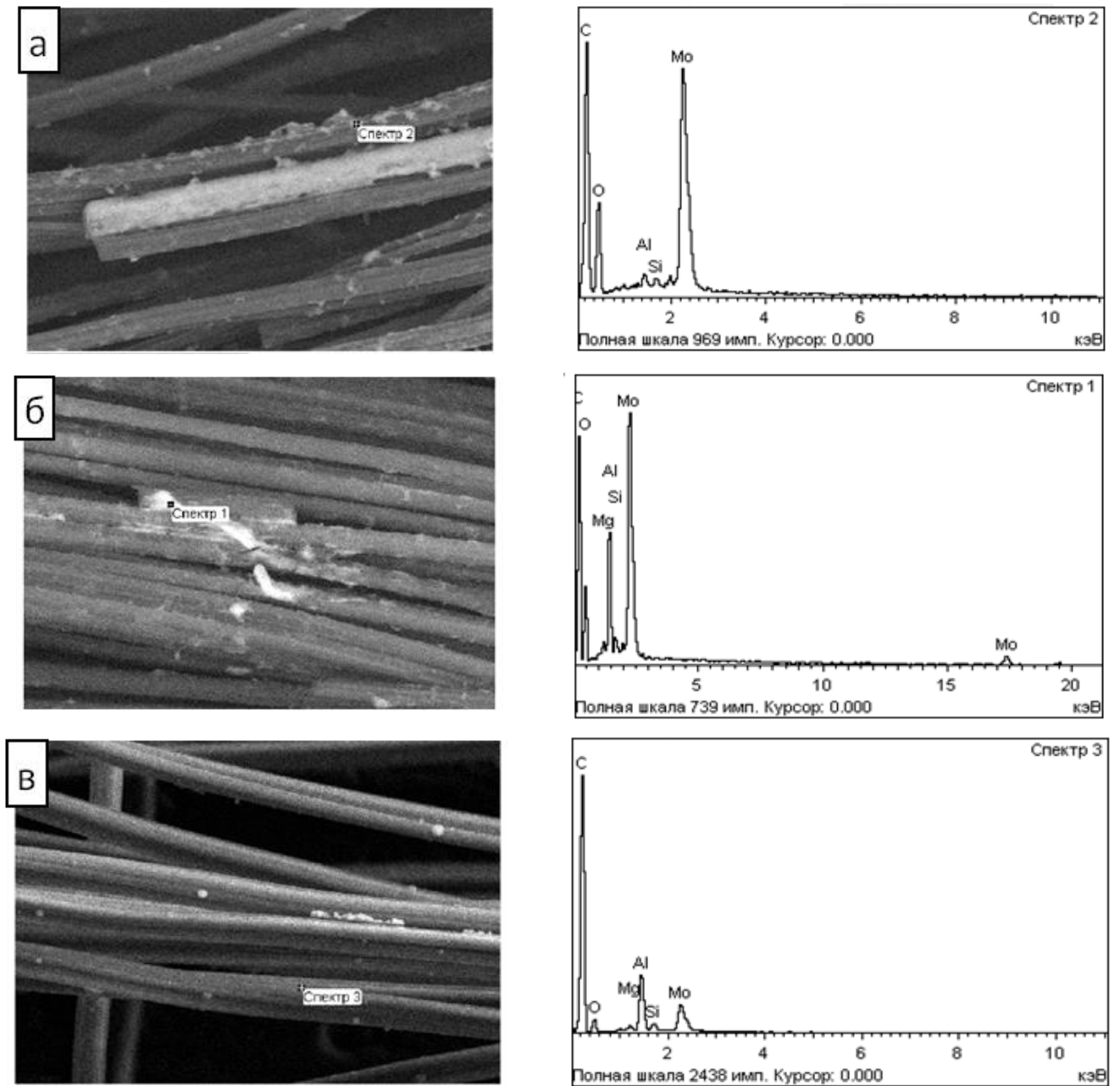


Рисунок 3.9 – СЭМ изображение поверхности композиционных сорбентов на основе углеродного волокна, модифицированного молибденом: а – ХУМ(-900); б – ХУМ(SO₄); в – УВ исходное и энерго-дисперсионные спектры участков поверхности

Таблица 3.1 Содержание молибдена в приповерхностном слое сорбентов по данным энерго-дисперсионного анализа

| Образец | ХУМ(-900) -Мо | ХУМ(SO ₄) - Мо | УВисх.- Мо | ХУМ(+900) - Мо |
|-----------------------|---------------|----------------------------|------------|----------------|
| Количество измерений | 12 | 9 | 21 | 15 |
| Содержание Мо, вес. % | 20.2±6.9 | 9.2±3.6 | 4.2±0.6 | 5.5±0.3 |

Эти результаты были сопоставлены с данными о количестве сорбированного молибдена, полученными атомно-адсорбционным методом. Корреляция между сорбционной емкостью углеродного волокна и хитозан-углеродных материалов в результате адсорбции молибдена и исходной концентрацией молибдена в растворе представлена на *рисунке 3.10*. Наблюдается подъем в области низких концентраций и выход на плато при исходных концентрациях молибдена 110–134 мг·дм⁻³.

Согласно этим данным, количество сорбированного молибдена из растворов с одной концентрацией (т.е. содержание молибдена в сорбенте) как для УВ, так и для хитозан-углеродных композитов примерно одинаково.

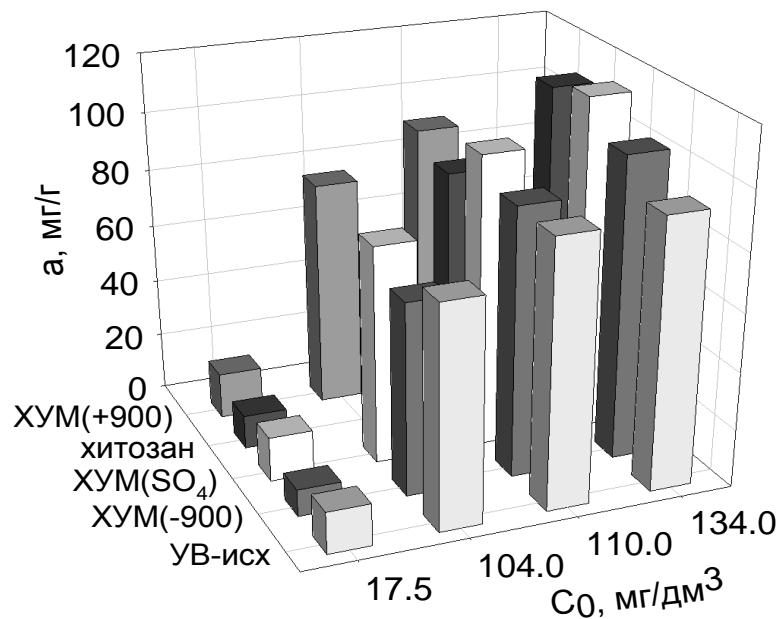


Рисунок 3.10 – Сорбционная емкость УВ и хитозан-углеродных материалов при разных концентрациях Мо в растворе (рН 3.0)

Различие в данных полученных методами ЭДА и атомно-абсорбционного анализа свидетельствует о разной подвижности ионных форм полиядерных полигиролизированных комплексов молибдена вглубь исходного углеродного волокна и о задержке комплексов молибдена в хитозановой пленке на поверхности хитозан-углеродных композитов, в особенности в плотной пленке, сформированной при осаждении хитозана в форме основания в ХУМ (-900).

Хитозан-углеродный материал, в котором хитозан осажден на поверхность УВ в сульфатной форме – ХУМ(SO₄), охарактеризован методом СЭМ-ЭДА (рисунки 3.11). Содержание серы составило $0,46 \pm 0,05$ % (весовой процент).

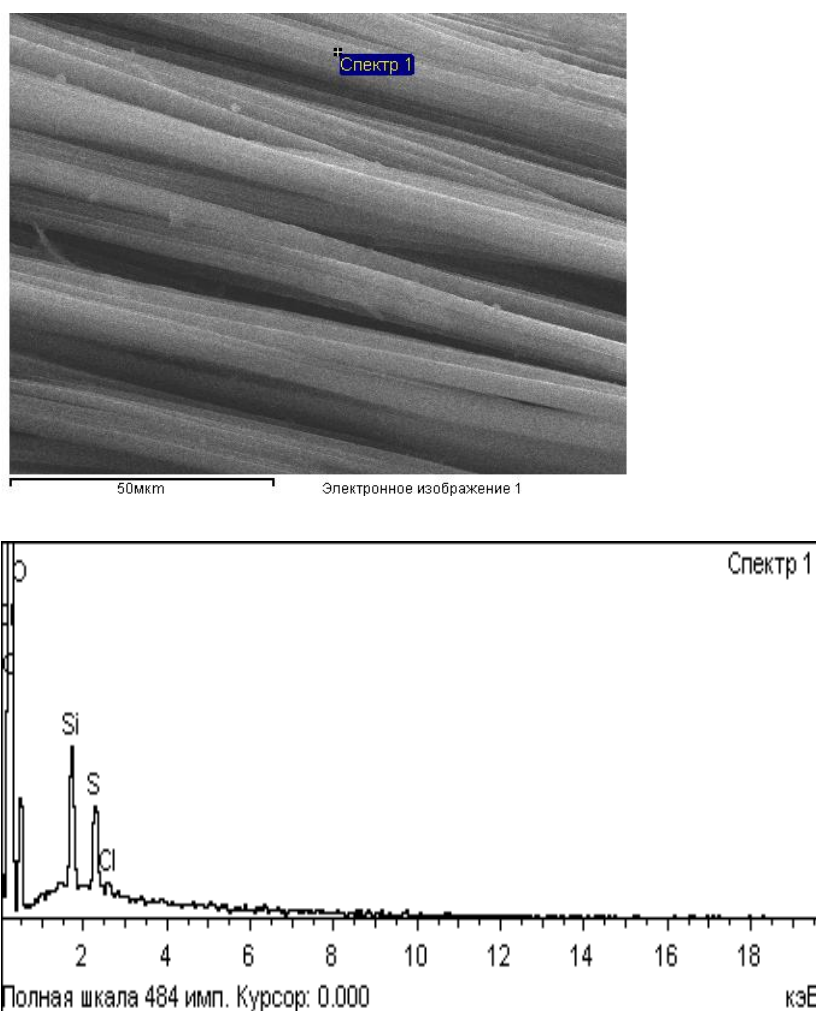


Рисунок 3.11 – СЭМ изображение поверхности композиционного сорбента ХУМ(SO₄) и энерго-дисперсионный спектр участка поверхности

3.2.2 Сорбционные свойства и устойчивость сорбентов

Кинетические характеристики. Как показывают кинетические исследования, выполненные для хитозана, модифицированного молибденом [149, 150], относительно быстрая адсорбция As(V) протекает в первые 8 часов, последующая медленная стадия – от 1 до 4 дней. Время установления равновесия зависит от концентрации - чем выше концентрация, тем быстрее сорбция [66]. Время установления равновесия на волокнистых сорбентах, как и следует ожидать, значительно снижается. На *рисунке 3.12* приведены кинетические кривые извлечения As(V) из модельных растворов на водопроводной воде исследуемыми сорбентами. Время полупревращения для изучаемых модифицированных молибденом хитозан-углеродных материалов составляет от 40 до 60 мин.

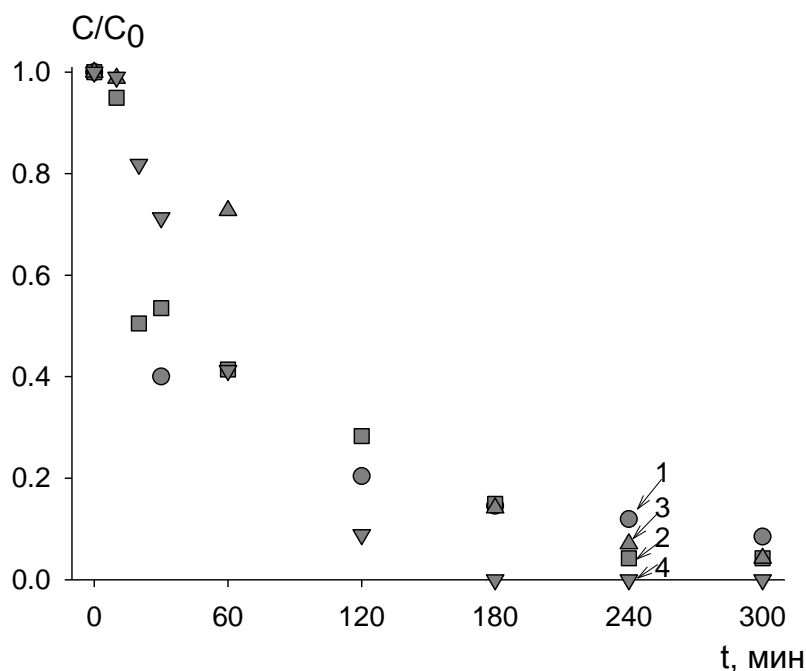


Рисунок 3.12 – Кинетика сорбции As(V) на композиционных сорбентах из водопроводной воды: 1 – ХУМ (-900)-Мо, 2 – ХУМ (SO₄)-Мо, 3 – ХУМ (+900)-Мо, 4 – УВ-Мо

Равновесные характеристики. На *рисунках 3.13 и 3.14* приведены результаты исследования сорбционных свойств полученных материалов по отношению к As(V) при его сорбции из модельных растворах на бидистиллированной (рН 3.0) и водопроводной воде (рН 6.4 – 6.5) в интервале исходных концентраций мышьяка 50–1500 мкг/дм³. Для извлечения мышьяка(V) были использованы сорбенты, модифицированные молибденом при концентрации 110 мг/дм³, и 134 мг/дм³ соответственно. В отличие от немодифицированных аналогов, не проявляющих сорбционной активности (*рисунок 3.13, кривые 5–7*), для гибридных Мо-содержащих сорбентов наблюдается крутой подъем изотерм в области исследованных концентраций 50-1500 мкг/дм³ (*рисунок 3.13, кривые 1–4*), что говорит о высоком сродстве сорбента к извлекаемому компоненту. Таким образом, в бидистиллированной воде наблюдается полное удаление As(V) сорбентами, модифицированными молибденом. Удаление As(V) из водопроводной воды уменьшается вследствие влияния присутствующих в воде примесей (*рисунок 3.14*).

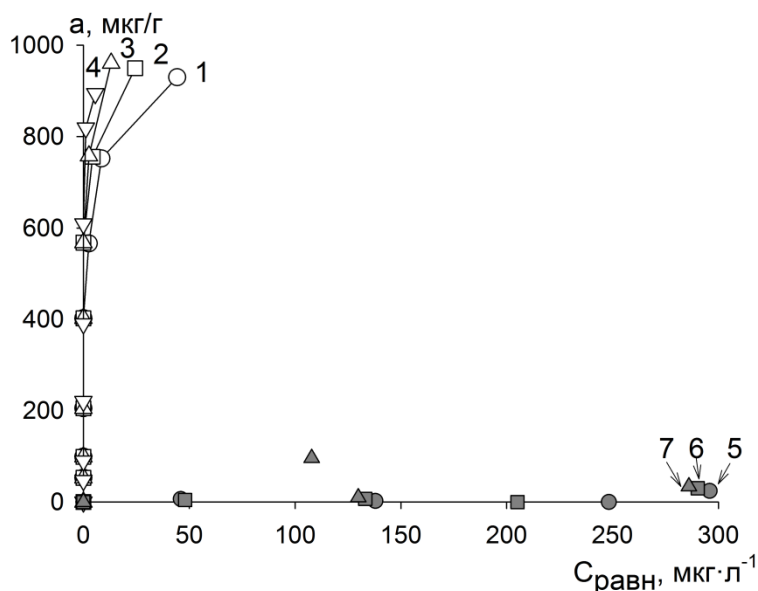


Рисунок 3.13 – Изотермы сорбции As(V) на композиционных и немодифицированных сорбентах из модельных растворов на бидистиллированной воде: 1 – ХУМ (–900)–Мо, 2 – ХУМ (SO₄)–Мо, 3 – ХУМ (+900)–Мо, 4 – УВ–Мо, 5 – ХУМ (–900), 6 – ХУМ (SO₄), 7 – УВ; C_{исх} 50 мкг/л

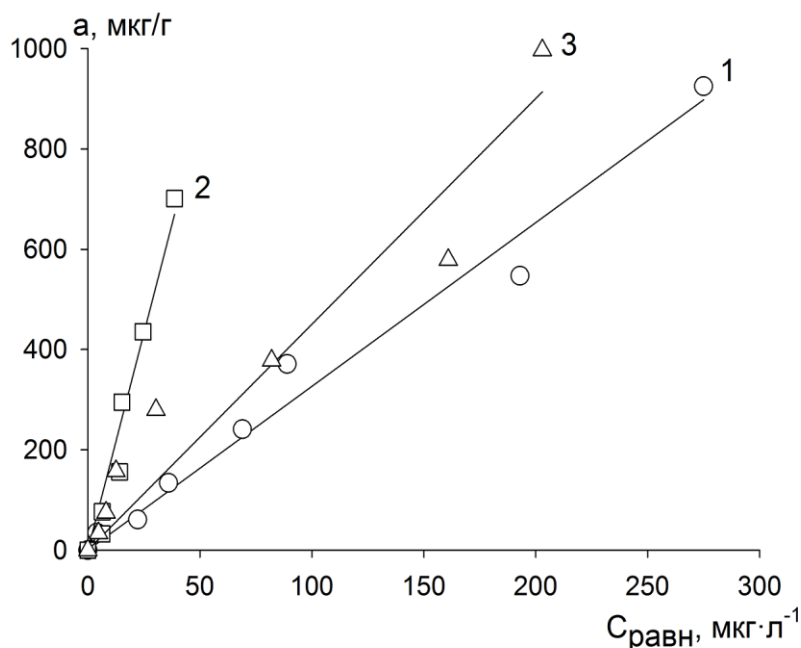


Рисунок 3.14 – Изотермы сорбции As(V) на композиционных сорбентах из модельных растворов на водопроводной воде: 1 – ХУМ (–900)–Мо, 2 – ХУМ (SO₄)–Мо, 3– УВ–Мо

Предполагается, что извлечение As(V) осуществляется за счет комплексообразования между арсенатом и молибдат-ионами. Молибдоарсенатный комплекс известен в аналитической химии - для количественного определения мышьяка широко используется спектрофотометрический метод „молибденовой сини“, основанный на измерении интенсивности окраски восстановленной формы молибдоарсената [149].

Результаты сопоставления приведенных в *таблице 3.2* характеристик разных типов Мо-содержащих сорбентов (углеродного волокна и волокна, модифицированного хитозаном) по степени удаления мышьяка из разных растворов при примерно равной концентрации указывает на то, что сродство к поверхности углеродсодержащих сорбентов молибдоарсенатного комплекса примерно одинаково.

Таблица 3.2 Сорбционная емкость (А), коэффициент распределения (K_d) и степень очистки (Θ) по отношению к As(V) для композиционных сорбентов при выбранной исходной концентрации $C_{исх}$

| Сорбент | $C_{исх}$, мкг/л | А, мкг/г | K_d , л/г | Θ , % |
|---------------------------|-------------------|----------|------------------|--------------|
| В бидистиллированной воде | | | | |
| ХУМ (-900)-Мо | 760 | 752 | $8.8 \cdot 10^7$ | 98.9 |
| ХУМ (SO ₄)-Мо | 760 | 756 | $1.8 \cdot 10^8$ | 99.4 |
| ХУМ (+900)-Мо | 760 | 758 | $2.9 \cdot 10^8$ | 99.7 |
| УВ-Мо | 820 | 819 | $7.4 \cdot 10^8$ | 99.9 |
| В водопроводной воде | | | | |
| ХУМ (-900)-Мо | 740 | 547 | $2.8 \cdot 10^6$ | 73.9 |
| ХУМ (SO ₄)-Мо | 740 | 701 | $1.8 \cdot 10^7$ | 94.8 |
| УВ-Мо | 740 | 579 | $3.6 \cdot 10^6$ | 78.2 |

Исследование устойчивости сорбентов в процессе сорбции мышьяка из кислых растворов показало, что, несмотря на высокую сорбционную способность УВ к молибдену, происходит частичное его вымывание из сорбентов как в растворах, приготовленных на бидистиллированной воде, так и в растворах на водопроводной воде. При этом количество вымываемого молибдена не зависит от количества сорбированного As(V). ПДК молибдена в питьевой воде согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 составляет 250 мкг/дм³ [14].

Результаты испытаний сорбентов на устойчивость приведены на *рисунке 3.15*. Из сорбента, в котором хитозан осажден на поверхность УВ в форме основания (в виде плотной пленки) молибден вымывается в меньшем количестве, чем из остальных сорбентов.

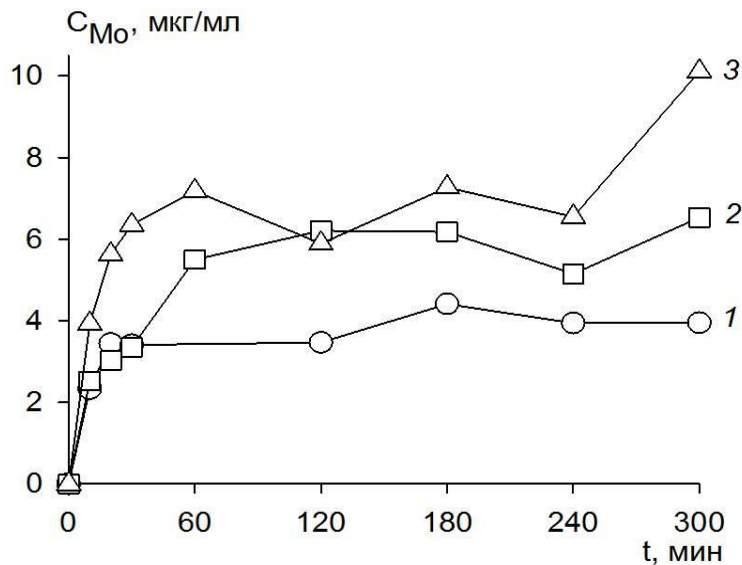


Рисунок. 3.15 – Кинетика вымывания Мо при сорбции As(V) на композиционных сорбентах из модельных растворов на водопроводной воде: 1 – ХУМ (-900)-Мо, 2 – ХУМ (SO₄)-Мо, 3 – УВ-Мо

На рисунке 3.16 представлены концентрации мышьяка и компонентов, вымываемых из сорбентов УВ-Mn-хим, УВ-Мо и исходного УВ, в модельных растворах на водопроводной воде при выдержке сорбентов в контакте с раствором в течение суток.

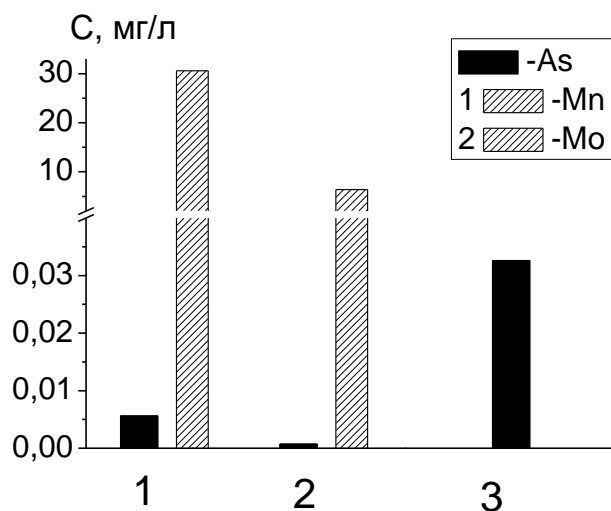


Рисунок 3.16 – Концентрация мышьяка, марганца и молибдена в растворе после сорбции. Время контакта раствора с сорбентами : 1 – УВ-Mn-хим. осажд.; 2 – УВ-Мо, 3 – УВ-исх – 24 часа.

Следует отметить, что этот молибдо-арсенатный комплекс прочно удерживается на поверхности композитных сорбентов и не переходит в раствор, несмотря на вымывание молибдена.

В *таблице 3.3* приведены средние концентрации вымытого молибдена (через 24 ч сорбции) для модифицированных молибденом сорбентов на основе углеродного волокна и хитозан-углеродных материалов.

Таблица 3.3 Среднее содержание вымываемого Мо в процессе сорбции As(V)

| Сорбент | Содержание Мо, мкг/мл | |
|---------------------------|---------------------------|----------------------|
| | в бидистиллированной воде | в водопроводной воде |
| ХУМ (-900)-Мо | 5.0±0.8 | 5.7±0.3 |
| ХУМ (SO ₄)-Мо | 9.8±1.4 | |
| ХУМ (+900)-Мо | 7.7±1.2 | |
| УВ-Мо | 11.5±1.9 | 8.0±0.2 |

Модифицированные марганцем и молибденом композиционные сорбенты не могут применяться для очистки питьевой воды в отличие от сорбентов, содержащих оксиды железа. Представляется рациональным использовать полученные сорбенты для очистки или предварительной обработки промышленных стоков и технологических растворов, а также в комбинированных схемах очистки, поскольку они обеспечивают удаление мышьяка до уровня 0,5 ПДК (по нормам ВОЗ).

Результаты исследования модифицированных молибденом композитных сорбентов на основе углеродного волокна и хитозан-углеродных материалов, их сорбционных свойств и устойчивости представлены в статьях [190–192].

3.3 Сорбция мышьяка(V) композитными сорбентами в динамических условиях

Динамические характеристики сорбции мышьяка(V) из растворов, приготовленных на бидистиллированной воде, полученными сорбентами изучали в колонке диаметром 0.9 см и высотой 5.8 см.

Выходные кривые сорбции мышьяка(V) наиболее эффективными из полученных сорбентов представлены на *рисунке 3.17*. Как следует из приведенных данных сорбенты УВ–Mn хим. осажд., ХУМ(–900)–Mo и УВ–Mo имеют примерно одинаковую динамическую емкость, которая достигается при пропускании 900–950 колоночных объемов раствора (к.о., V раствора/V сорбента). В то же время, полная обменная емкость сорбента ХУМ(SO₄)–Mo не достигается даже при пропускании 1800 мл (к.о.) раствора. Цифры на пересечении выходных кривых с линией 50 мкг/л соответствуют динамической емкости до проскока.

При этом при выбранной плотности загрузки сорбента и заданной скорости пропускания раствора концентрация мышьяка(V) уже в первых 100 мл (к.о.) пропущенного раствора для сорбента УВ–Mn хим. осажд. превышает контрольный уровень 10 мкг/л. В то же время, сорбенты, содержащие Mo, в которых УВ покрыто пленкой хитозана в различных солевых формах, показывают более удовлетворительные характеристики: ХУМ(–900)–Mo удерживает концентрацию до 10 мкг/л при пропускании 300 к.о., а ХУМ(SO₄)–Mo – 750 к.о.

Значения полной динамической обменной емкости, емкости до проскока, превышающего концентрацию 50 мкг/л, и колоночные объемы для изучаемых сорбентов приведены в *таблице 3.4*.

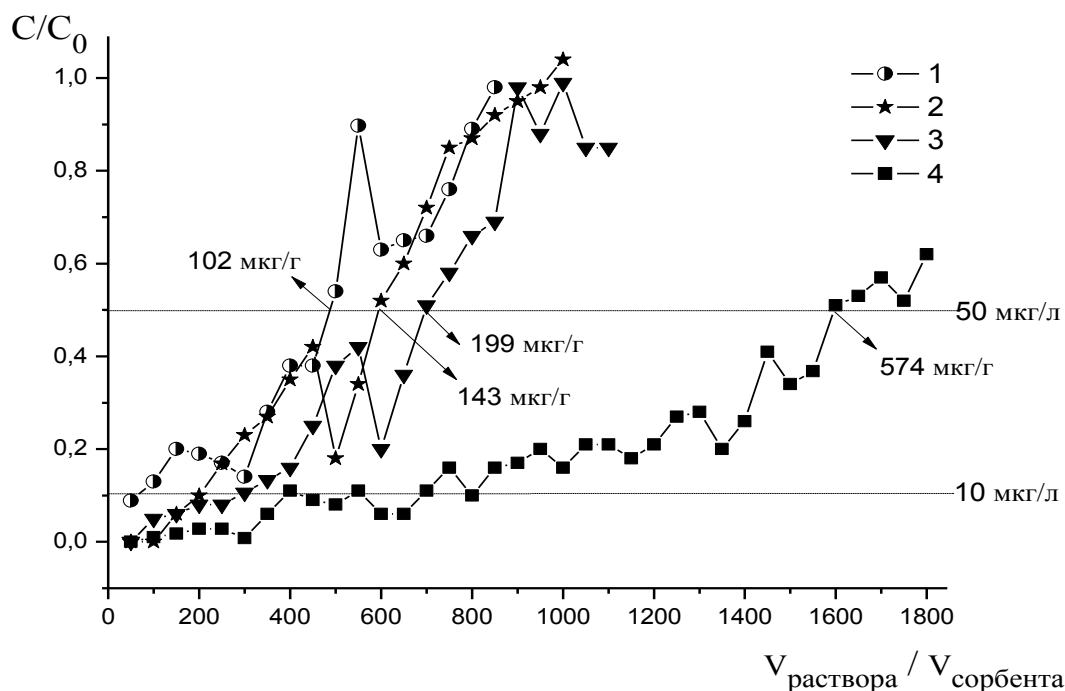


Рисунок 3.17 – Выходные кривые сорбции мышьяка(V) сорбентами: 1 – УВ–Mn хим. осажд., 2– УВ(исх)–Mo, 3 – ХУМ(–900)–Mo, 4 – ХУМ(SO₄)–Mo, рН 2.9, C₀ ~ 105 мкг/л

Таблица 3.4 Характеристики сорбентов по отношению к мышьяку(V)

| Сорбент | Длительность фильтроцикла, мл | Объем до проскока As(V) 50 мкг/л, мл | Полная динамическая емкость, мкг/г | Емкость до проскока As(V) 50 мкг/л, мкг/г |
|----------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|---|
| УВ–Mn хим. ос. | 850 | 485 | 301 | 102 |
| УВ(исх) – Mo | 970 | 600 | 396 | 143 |
| ХУМ(б/п) – Mo | 950 | 640 | 517 | 190 |
| ХУМ(–900) – Mo | 1000 | 700 | 558 | 199 |
| ХУМ(SO ₄) – Mo | - | 1600 | - | 574 |

Проследить влияние условий проведения модификации хитозаном углеродных волокон на сорбционные свойства полученных композитов можно на примере сорбентов, в которых хитозан осажден на поверхность УВ в различных формах. Известно, что применение различных гелирующих агентов для осаждения хитозана приводит к получению наночастиц хитозана, средний размер которых заметно различается. Осаждение хитозана, в частности, молибдатом приводит к получению материалов со структурой, отличной от той, которая формируется при щелочной коагуляции хитозана. Сравнение полученных сорбентов между собой в динамических условиях показывает, что сорбционные свойства ХУМ(SO₄) – Мо, в которых хитозан осажден на поверхность УВ сульфат-ионом, заметно отличаются от свойств других хитозан-углеродных материалов, модифицированных молибденом (*рисунок. 3.17, таблица. 3.4*). Сшивка полимера сульфат-ионом приводит к заметному увеличению емкости. Это связано, предположительно, с дегидратирующим действием сульфат-иона и с особенностями структуры хитозана, осажденного на УВ в сульфатной форме.

Результаты исследования композитных сорбентов на основе углеродного волокна, модифицированного оксидами молибдена, их сорбционных свойств в статических и динамических условиях и устойчивости представлены в статьях [192, 193].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для ряда высокотоксичных химических соединений, поступающих в окружающую среду и оказывающих негативное влияние на уровне следовых концентраций, например для соединений мышьяка, принципиальным решением проблем очистки является использование высокоэффективных сорбционных методов. Эффективность действия сорбента определяется многими факторами, относящимися как к самому загрязнителю, такими, например, как форма его нахождения и концентрация, так и к сорбенту, а также к способу его использования.

Присутствие в природных водах характерных для мышьяка соединений в виде неорганических форм арсенитов и арсенатов требует разработки сорбентов, обладающих окислительными свойствами по отношению к более токсичным арсенитам и соответствующими селективными и сорбционными свойствами по отношению к арсенатам. Наряду с соединениями железа, которые используются для получения коммерческих композиционных сорбентов, наиболее подходящими для этих целей являются соединения марганца.

Особенностью исследованных нами оксидов марганца является то, что активной по отношению к мышьяку является фаза бернессита, имеющего слоистую структуру, в отличие от аморфных фаз, получаемых при электрохимическом осаждении оксида марганца в высокодисперсном состоянии на катод из углеродного волокна, в том числе в присутствии хитозана.

Однако наибольшую эффективность извлечения мышьяка из растворов с его низкой концентрацией показали модифицированные молибденом композитные сорбенты на основе углеродного волокна и хитозан-углеродных материалов. Принцип действия этих сорбентов основан на образовании гетерополиядерного комплекса между извлекаемым мышьяком и сорбированным композитами (УВ и ХУМ) молибденом. Эффективность сорбентов обусловлена способностью УВ и ХУМ удерживать эти комплексы и различной способностью к диффузии ионных форм молибдена в объем сорбента в зависимости от формы осажденного хитозана.

Использование УВ в качестве подложки или носителя позволило решить проблемы, связанные с кинетикой сорбции, кроме того, внедрение активных сорбционных составляющих в матрицы позволило предотвратить возникновение проблем, связанных с использованием непосредственно порошков оксидов металлов (агломерацией, слеживанием, сопротивлением потоку в динамическом режиме).

Путем комбинирования способов получения сорбентов и сочетания свойств активной составляющей и матрицы с целью достижения синергического эффекта, были получены композиционные сорбенты с высокой эффективностью удаления мышьяка в области низких концентраций.

Принципы получения сорбентов, заключающиеся в модификации углеродного волокна хитозаном и оксидами металлов, могут быть перенесены на гибридные сорбционные материалы, предназначенные для удаления других микрокомпонентов, поскольку сорбенты на основе оксидов металлов являются, в основном, полифункциональными.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые подходы к получению композиционных сорбционных материалов для удаления мышьяка, заключающиеся в модификации углеродного волокна оксидами переходных металлов и хитозаном с использованием химических и электрохимических методов. Получены композиционные сорбенты оксид марганца/углеродное волокно методом осаждения оксида на поверхность углеродного волокна, в том числе в полимерной пленке хитозана. Получены модифицированные молибденом сорбенты на основе углеродного волокна и хитозан-углеродных материалов методом адсорбции молибдена.

2. Установлена взаимосвязь сорбционных свойств сорбентов оксид марганца/углеродное волокно со структурой и морфологией их поверхности, валентным состоянием марганца. Исследована сорбционная способность материалов по отношению к мышьяку(V) в сравнении с исходными УВ и хитозаном в условиях статики. Установлено, что наиболее эффективным по отношению к As(V) является сорбент УВ-Mn химически осажденный, в котором оксид марганца осажден на поверхность УВ в форме бернессита. Сорбент обеспечивает удаление мышьяка из раствора с исходной концентрацией 50 мкг/л и рН 3.0 до 90% при времени установления равновесия ~ 90 мин. Максимальная сорбционная емкость для углеродного волокна с химически осажденным оксидом марганца, рассчитанная из изотермы Ленгмюра, составляет 760 ± 35 мкг/г.

3. Изучена сорбционная способность модифицированных молибденом хитозан-углеродных материалов, углеродного волокна и их немодифицированных аналогов в статических условиях. Установлено, что Мо-содержащие сорбенты являются эффективными материалами для извлечения As(V) из растворов с его низким содержанием по сравнению с необработанными Мо аналогами. Показано, что время полупревращения для полученных сорбентов составляет от 40 до 60 мин. Установлено, что Мо-содержащие композиционные сорбенты имеют высокие сорбционные емкости по отношению к мышьяку, в том числе в водопроводной воде в присутствии сопутствующих примесей.

4. Установлены особенности сорбции молибдена хитозан-углеродными материалами. Определено, что расхождение в данных энерго-дисперсионного и атомно-абсорбционного анализа о количестве молибдена сорбированного исходным УВ и ХУМ говорит о задержке комплексов молибдена в хитозановой пленке, в большей степени в плотной пленке хитозана в форме основания в ХУМ(-900). Показано, что сорбционная способность модифицированных молибденом материалов по отношению к мышьяку определяется формой, в которой хитозан осажден на поверхность углеродного волокна.

5. Изучены динамические характеристики сорбции мышьяка полученными сорбентами. Установлено, что в динамических условиях для сорбента оксид марганца/углеродное волокно контрольный уровень мышьяка(V) 10 мкг/дм^3 превышает при пропускании 100 колоночных объемов (к.о). Сорбенты, содержащие Мо, в которых УВ покрыто пленкой хитозана в различных солевых формах, показывают более высокую эффективность: ХУМ(-900)-Мо поддерживает концентрацию до 10 мкг/дм^3 при пропускании 300 к.о., а ХУМ(SO₄)-Мо – 750 к.о. Показано, что сорбенты УВ-Мп химически осажденный ХУМ(-900)-Мо и УВ-Мо имеют примерно одинаковую динамическую емкость, которая достигается при пропускании 900-950 к.о. раствора. В то же время, полная обменная емкость сорбента ХУМ(SO₄)-Мо не достигается даже при пропускании 1800 к.о. раствора.

6. Исследована устойчивость сорбентов в условиях извлечения мышьяка. Обнаружено, что при извлечении мышьяка из исследуемых кислых растворов происходит частичное растворение оксидов-модификаторов углеродного волокна. Выявлено, что для сорбента, в котором хитозан осажден на поверхность УВ в форме основания вымывание молибдена происходит в меньшей степени, чем для остальных сорбентов, в то время как мышьяк в форме молибдоарсенатного комплекса прочно удерживается на поверхности композитных сорбентов и не переходит в раствор, несмотря на вымывание молибдена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mohan D., Pittman Jr. C.U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – Vol. 142. № 1–2. – P. 1–53.
2. Smedley P.L., Kinniburgh D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters // *Applied Geochemistry.* – 2002. – Vol. 17. – P. 517–568.
3. Хейн Тху Аунг. Разработка мембраны и технологии очистки воды от микропримесей мышьяка термомембранным методом: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Москва, 2013. – 16 с.
4. Jomova K., Jenisova Z., Feszterova M., Baros S., Liska J., Hudecova D., Rhodes C.J., Valko M. Arsenic: toxicity, oxidative stress and human disease // *J. Appl. Toxicol.* – 2011. – Vol. 31. № 2. – P. 95–107.
5. Miretzky P., Cirelli A.F. Remediation of Arsenic-Contaminated Soils by Iron Amendments: A Review // *Crit. Rev. Env. Sci. and Technol.* – 2010. – Vol. 40. № 2. – P. 93–115.
6. Mudhoo A., Sharma S.K., Garg V.K., Tseng C.H. Arsenic: an overview of applications, health, and environmental concerns and removal processes // *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* – 2011. – Vol. 41. № 5. – P. 435–519.
7. Bhattacharya P., Welch Alan H., Stollenwerk Kenneth G., McLaughlin Mike J., Bundschuh J., Panaullah G. Arsenic in the environment: Biology and Chemistry // *Sci. Total Environ.* – 2007. – Vol. 379. – P.109–120.
8. Guan X., Du J., Meng X., Sun Y., Sun B., Hu Q. Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – Vol. 215–216. №1. – P. 1–16.
9. Dodbiba G., Nukaya T., Kamioka Y., Tanimura Y., Fujita T. Removal of arsenic from wastewater using iron compound: Comparing two different types of

- adsorbents in the context of LCA // *Resour. Conserv. Recy.* – 2009. – Vol. 53. – P. 688–697.
10. Hu X., Ding Z., Zimmerman A. R., Wang S., Gao B. Batch and column sorption of arsenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis // *Water Res.* – 2015. – Vol. 68. – P. 206–216.
 11. Малецкий З., Митченко Т., Макарова Н., Шевчук Е., Коломиец Е. Сравнительная оценка сорбционных свойств промышленных и экспериментальных гибридных материалов по отношению к примесям As(III) и As(V) в воде // *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті.* – 2011–2012. – № 4–1. С. 21–30.
 12. Chiban M., Zerbet M., Carja G., Sinan F. Application of low-cost adsorbents for arsenic removal: A review // *J. Environ. Chem. Ecotoxicol.* – 2012. – Vol. 4, № 5. – P. 91–102.
 13. Basu A., Saha D., Saha R., Ghosh T., Saha B. A review on sources, toxicity and remediation technologies for removing arsenic from drinking water // *Res. Chem. Intermed.* – 2014. – Vol. 40. – P. 447–485.
 14. СанПиН 2.1.4.1074–01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы – М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002. – 103 с.
 15. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы. – М: Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Министерства здравоохранения Российской Федерации, 2003. – 74 с.
 16. Nicomel N.R, Leus K., Folens K., Van Der Voort P., Du Laing G. Technologies for Arsenic Removal from Water: Current Status and Future

- Perspectives // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* – 2016. – Vol. 13. № 62. – P. 1–24.
17. Thakur L.S., Semil P. Removal of arsenic in aqueous solution by low cost adsorbent: A Short Review // *Int. J. Chem. Tech. Res.* – 2013. – Vol. 5. № 3. – P.1299–1308.
 18. Malik A.H, Khan Z.M., Mahmood Q., Nasreen S., Bhatti Z.A. Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other countries // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol.168. № 1. – P. 1–12.
 19. Höll W.H. Mechanisms of arsenic removal from water // *Environ. Geochem. Health.* – 2010. – Vol. 32. – P. 287–290.
 20. Babaeivelni K. Removal of Arsenic from Water using Manganese Oxides Adsorbents - Thesis submitted as partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy, University of Illinois at Chicago, 2014. – 420 p.
 21. Jia Y., Demopoulos G.P. Coprecipitation of arsenate with iron(III) in aqueous sulfate media: Effect of time, lime as base and co-ions on arsenic retention // *Water Res.* – 2008. – Vol. 42. – P. 661–668.
 22. Uddin T., Mozumder S. I., Figoli A, Islam A., Drioli E. Arsenic removal by conventional and membrane technology: An overview // *Indian J. Chem. Technol.* – 2007. – Vol. 14. – P. 441–450.
 23. Qu J. Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review // *J. Environ. Sci.* – 2008. – Vol. 20. – P. 1–13.
 24. Yadanaparthi S. K. R., Graybill D., Wandruszka R. V. Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 171. № 1. – P. 1–15.
 25. Chang Q., Lin W.- Development of Fe-GAC Adsorbent for Arsenic Removal; Technical Report No. ND12-06, North Dakota Water Resources Research Institute North Dakota State University, Fargo, North Dakota, 2012, 37p.

26. Dambies L. Existing and Prospective Sorption Technologies for the Removal of Arsenic in Water // *Sep. Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 39. № 3. – P. 603–627.
27. Altundogan H.S., Altundogan S., Tumen F. Bildik M. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud // *Waste Manage.* – 2000. – Vol. 20. № 8. – P.761–767.
28. Manning B.A.,Goldberg S. Arsenic(III) and arsenic(V) adsorption on three California soils // *Soil Sci.* – 1997. – Vol. 162. № 12. – P. 886–895.
29. Viraghavan T., Thirunavukkarasu O.S., Suramanian K.S. Removal of arsenic in drinking water by iron oxide-coated sand and ferrihydrite-batch studies // *Water Qual. Res. J. Can.* – 2001. – Vol. 36. № 1. – P. 55–70.
30. Dousov B., Grygar T., Martaus A., Fuitov L., Koloušek D. Machovi V. Sorption of As(V) on aluminosilicates treated with Fe(II) nanoparticles // *J. Colloid Interf. Sci.* – 2006. – Vol. 302. № 2. – P. 424– 431.
31. Murugesan G.S., Sathishkumar M., Swaminathan K. Arsenic removal from groundwater by pretreated waste tea fungal biomass // *Bioresour. Technol.* – 2006. – Vol. 97. № 3. – P. 483–487.
32. Gallegos-Garcia M., Ramírez-Muñiz K., Song S. Arsenic removal from water by adsorption using iron oxide minerals as adsorbents: A Review // *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* – 2012. –Vol. 33. – P. 301–315.
33. Lee W.C., Kim S., Ranville J., Seong-Taek Yun S-T., Choi S.H. Sequestration of arsenate from aqueous solution using 2-line ferrihydrite: equilibria, kinetics, and X-ray absorption spectroscopic analysis // *Environ. Earth Sci.* – 2014. – Vol.71. № 8. – P. 3307–3318.
34. Shipley H.J., Karen E.E., Guettner A.M. Study of iron oxide nanoparticles in soil for remediation of arsenic // *J. Nanopart. Res.* – 2011. – Vol. 13. – P. 2387–2397.
35. Lin S., Lu D., Liu Z. Removal of arsenic contaminants with magnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles // *Chem. Eng. J.* – 2012. – Vol. 211–212. – P. 46–52.

36. Byun J., Patel H.A., Yavuz C.T. Magnetic BaFe₁₂O₁₉ nanofiber filter for effective separation of Fe₃O₄ nanoparticles and removal of arsenic // J. Nanopart. Res. – 2014. – Vol. 16. – P. 2787.
37. Лубенцова К. И. Получение и исследование физико-химических свойств композитных сорбентов на основе полистирольных матриц с нанодисперсными оксидами железа: дисс. ...канд. хим. наук / Ин-т элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. – Москва, 2016. – 145с.
38. Nidheesh P.V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5. – P. 40552–40577.
39. Gimenez J., Martinez M., de Pablo J., Rovira M., Duro L. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite // J. Hazard. Mater. – 2007. – Vol. 141, № 3. – P. 575–580.
40. Carabante I. Arsenic(V) Adsorption on Iron Oxide Implications for Soil Remediation and Water Purification – doctoral thesis, Luleå University of Technology, Sweden. October, 2012. 144 p.
41. Singh D. B., Prasad G., Rupainwar D. C. Adsorption technique for the treatment of As(V)-rich effluents // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. – 1996. – Vol. 111. – P. 49–56.
42. Canecká L., Bujdoš M., Gregor M., Hudec P., Boriová K., Dudová J. Sorption of P(V), As(V), and Sb(V), oxyanions on goethite and hematite during their thermal transformation // Sep. Sci. Technol. – 2014. – Vol. 49. – P. 721–726.
43. Mamindy-Pajany Y., Hurel C., Marmier N., Romeo M. Arsenic adsorption onto hematite and goethite // C. R. Chimie. – 2009. – Vol. 12. – P. 876–881.
44. Faria M., Renedy S., Rosemberg R., Bomfeti C., Monteiro D., Barbosa F., Oliveira L., Rodriguez M., Pereira M., Rodrigues J. Arsenic removal from

- contaminated water by ultrafine d-FeOOH adsorbents // Chem. Eng. J. – 2014. – Vol. 237. – P. 47–54.
45. Lafferty B., Loeppert, R, Methyl arsenic adsorption and desorption behavior on iron oxides // Environ. Sci. Technol. – 2005. – Vol.39. – P. 2120–2127.
 46. Dixit S., Hering J. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility // Environ. Sci. Technol. – 2003. – Vol. 37. – P. 4182–4189.
 47. Asta M.P., Cama J., Martinez M., and Gimenez J. Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 171. № 1–3. – P. 965–972.
 48. Khodabakhshi A., Amin M. M., Mozaffari M. Synthesis of magnetite nanoparticles and evaluation of its efficiency for arsenic removal from simulated industrial wastewater // Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng. – 2011. – Vol. 8. № 3. – P. 189–200.
 49. Pakzadeh B., Batista J. R. Surface complexation modeling of the removal of arsenic from ion-exchange waste brines with ferric chloride // J. Hazard. Mater. – 2011. – Vol. 188. № 1–3. – P. 399–407.
 50. Dong L., Zinin P.V., Cowen J.P., Chung Ming L. Iron coated pottery granules for arsenic removal from drinking water // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 168. № 2–3. – P. 626–632.
 51. Pokhrel D., Viraraghavan T. Arsenic removal from aqueous solution by iron oxide-coated fungal biomass: a factorial design analysis // Water, Air, Soil Pollut. – 2006. – Vol. 173. – P.195–208.
 52. Nguyen T.V., Vigneswaran S., Ngo H.H., Kandasamy J. Arsenic removal by iron oxide coated sponge: Experimental performance and mathematical models // J. Hazard. Mater. – 2010. – Vol. 182. № 1–3. – P. 723–729.

53. Chang Y.Y., Song K. H., Yang J.K. Removal of As(III) in a column reactor packed with iron-coated sand and manganese-coated sand // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – Vol. 150. № 3. – P. 565–572.
54. Oliveira L.C., Petkowicz D.I., Smaniotto A., Pergher S.B. Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water // *Water Res.* – 2004. – Vol. 38. – P. 3699–3704.
55. Matsugana H., Yokoyama T., Eldridge R.J., Bolto B.A. Adsorption characteristics of arsenic(III) and arsenic(V) on iron(III)-loaded chelating resin having lysine-Na,Na-diacetic acid moiety // *React. Funct. Polym.* – 1996. – Vol. 29. – P.167–174.
56. Möller T., Sylvester P. Effect of silica and pH on arsenic uptake by resin/iron oxide hybrid media // *Water Res.* – 2008. – Vol. 42. – P. 1760–1766.
57. Iesan C.M., Capat C., Ruta F., Udrea I. Evaluation of a novel hybrid inorganic/organic polymer type material in the arsenic removal process from drinking water // *Water Res.* – 2008. – Vol. 42. – P.4327– 4333.
58. Iesan C.M., Capat C., Ruta F., Udrea I. Characterization of hybrid inorganic/organic polymer-type materials used for arsenic removal from drinking water // *React. Funct. Polym.* – 2008. – Vol. 68. – P.1578–1586.
59. Katsoyiannis I.A., Zouboulis A.I. Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials // *Water Res.* – 2002. – Vol. 36. – P.5141–5155.
60. Родионова С.А., Мельников И.О., Подобедов Р.Е. Микроструктура и сорбционные свойства материалов для извлечения мышьяка из водных растворов // *Материалы конф. Международная молодежная научная школа «Золь-гель синтез функциональных наноматериалов», 8-12 сентября 2014 г. Суздаль, Россия. 2014. С.128-129.*

61. Lescano M., Passalia C., Zalazar C., Brandi R. Arsenic sorption onto titanium dioxide, granular ferric hydroxide and activated alumina: Batch and dynamic studies // *J. Environ. Sci. Health., Part A.* – 2015. – Vol. 50. – P. 424–431.
62. Guan X. H., Wang J., Chusuei C.C. Removal of arsenic from water using granular ferric hydroxide: macroscopic and microscopic studies // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – Vol. 156. № 1–3. – P.178–185.
63. Banerjee K., Amyb G.L., Prevost M., Nour S., Jekeld M., Paul M. Gallaghera P.M., Blumenscheine C.D. Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH) // *Water Res.* – 2008. – Vol. 42. – P. 3371–3378.
64. Пономаренко С.М., Родионцев И.А., Ченцов А.М. Интенсификация очистки питьевой воды. Природных вод и технологических растворов от соединений мышьяка // *Материалы конф. Международная молодежная научная школа «Золь-гель синтез функциональных наноматериалов», 8-12 сентября 2014 г. Суздаль, Россия. 2014. С.147–148.*
65. Мельников И.О., Родионова С.А., Подобедов Р.Е., Зайцева Н.В. Микроструктура и сорбционные свойства мышьякселективных сорбентов для очистки питьевой воды // *Вода: химия и экология.* – 2012. – № 9. – С. 70–75.
66. Мельников И.О., Родионова С.А., Подобедов Р.Е., Сергеева С.Е., Обухова Е.И. Селективное извлечение мышьяка из водных растворов с применением гибридных адсорбентов // *Вода: химия и экология.* – 2013. – № 12. – С. 72–78.
67. Manning B., Hunt M, Amrhein C., Yarmoff J. Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products // *Environ. Sci. Technol.* – 2002. – Vol. 36. – P. 5455–5461.
68. Esahan H.K., Torabian A., Yazdanparast T., Ghotbi S. Evaluating the performance of nanoparticle zero-valent iron in arsenic(V) removal from

- groundwater // *Int. Res. J. Public Environ. Health.* – 2014. – Vol. 1. № 2. – P. 33–39.
69. Sun H., Wang L., Zhang R., Sui J., Xu G. Treatment of groundwater polluted by arsenic compounds by zero valent iron // *J. Hazard. Mater.* – 2006. – Vol. 129. № 1–3. – P. 297–303.
70. Tyrovolaa K., Nikolaidis N.P., Veranis N., Kallithrakas-Kontos N., Koulouridakis P.E. Arsenic removal from geothermal waters with zero-valent iron—Effect of temperature, phosphate and nitrate // *Water Res.* – 2006. – Vol. 40. – P. 2375–2386.
71. Kanel S., Manning B., Charlet L., Choi H. Removal of arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – Vol. 39. – P. 1291–1298.
72. Kanel S., Greneche J., Choi H. Arsenic(V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material // *Environ. Sci. Technol.* – 2006. – Vol.40. – P. 2045–2050.
73. Su C., Puls R.W. Significance of iron(II, III) hydroxycarbonate green rust in arsenic remediation using zerovalent iron in laboratory column tests // *Environ. Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 38. – P. 5224–5231.
74. Cheng Z. H., Van Geen A., Louis R., Removal of methylated arsenic in groundwater with iron filings // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – Vol. 39. – P. 7662–7666.
75. Чантурия В.А., Соложенкин П.М. Гальванохимические методы очистки техногенных вод: Теория и практика. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 204 с.
76. Соложенкин П.М. Перспективы практического применения гальванохимического процесса для очистки сточных вод // *Химическая технология.* – 2004. – № 4. – С. 39–45.

77. Коваленко К. А. Сорбционная очистка сточных вод горно-перерабатывающих предприятий от мышьяка с использованием природных минералов: дисс. ...канд. хим. наук / Гор. ин-т УрО РАН – Новосибирск, 2013. – 132 с.
78. Lafferty B. Oxidation and sorption kinetics of arsenic on a poorly crystalline manganese oxide - A dissertation submitted to the Faculty of the University of Delaware in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Plant and Soil Sciences, University of Delaware, 2010, 126 p.
79. Strugstad M.P. Individual and competitive adsorption of phosphate and arsenate onto manganese oxide in seawater - thesis, department of earth and planetary sciences McGill University Montréal, Canada, 2013, 124 p.
80. Arsenic removal from water using manganese greensand: laboratory scale batch and column studies - Water treatment technology program report No. 41, New Mexico State University, 1999, 120 p.
81. Brousse T., Toupin M., Dugas R., Athouël L., Crosnier O., Bélanger D. Crystalline MnO_2 as possible alternatives to amorphous compounds in electrochemical supercapacitors // *J. Electrochem. Soc.* – 2006. – Vol. 153. № 12. – P. A2171–A2180.
82. Zang L.-C., Liu Z.-H., Lv H., Tang X., Ooi K. Shape-controllable synthesis and electrochemical properties of nanostructured manganese oxide // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – Vol. 111. – P. 8418–8423.
83. Villalobos M., Escobar-Quiroz I.N., Salazar-Camacho C. The influence of particle size and structure on the sorption and oxidation behavior of birnessite: I. Adsorption of As(V) and oxidation of As(III) // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2014. – Vol. 125. – P. 564–581.
84. Мицкевич Д.Е., Солдатов В.С., Сокол В.П., Вечер Е.И. Система окислитель–сорбент для очистки питьевой воды от оксианионов As(III) и As(V) // *Журн. прикладной химии.* – 2010. – Т. 83. Вып. 3. – С. 415–420.

85. Guan X., Ma J., Dong H., Jiang L. Removal of arsenic from water: Effect of calcium ions on As(III) removal in the KMnO_4 -Fe(II) process // *Water Res.* – 2009. – Vol. 43. – P. 5119–5128.
86. Guan X., Dong H., Ma J., Jiang L. Removal of arsenic from water: Effects of competing anions on As(III) removal in KMnO_4 -Fe(II) process // *Water Res.* – 2009. – Vol. 43. – P. 3891–3899.
87. Ouvrard S., Simonnot M.-O., Sardin M. Reactive behavior of natural manganese oxides toward the adsorption of phosphate and arsenate // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. – Vol. 41. – P. 2785–2791.
88. Коваленко К.А., Бочкарев Г.Р., Пушкарева Г.И. Марганцевые руды как перспективный сорбент для удаления соединений мышьяка из подземных вод // *Вода: химия и экология.* – 2013. – № 10. – С. 80–84.
89. Ajith N., Dalvi A.A., Swain K.K., Devi P.S.R., Kalekar B. B., Verma R., Reddy A.V.R. Sorption of As(III) and As(V) on chemically synthesized manganese dioxide // *J. Environ. Sci. Health., Part A.* – 2013. – Vol. 48. – P. 422–428.
90. Manning B.A., Rendorf S.E., Bostick B., Suarez D.L. Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite // *Environ. Sci. Technol.* – 2002. – Vol. 36. – P. 976–981.
91. Lafferty B.J., Ginder-Vogel M., Sparks D.L. Arsenite oxidation by poorly crystalline manganese-oxide 1. Stirred-flow experiments // *Environ. Sci. Technol.* – 2010. – Vol. 44. – P. 8460–8466.
92. Lafferty B.J., Ginder-Vogel M., Zhu M., Livi K.J.T., Sparks D.L. Arsenite oxidation by poorly crystalline manganese-oxide 2. Results from X-ray adsorption spectroscopy and X-ray diffraction // *Environ. Sci. Technol.* – 2010. – Vol. 44. – P. 8467–8472.

93. Lafferty B.J., Ginder-Vogel M., Sparks D.L. Arsenite oxidation by poorly-crystalline manganese oxide 3. Arsenic and manganese desorption // *Environ. Sci. Technol.* – 2011. – Vol. 45. – P. 9218–9223.
94. Babaeivelni K., Khodadoust A.P., Bogdan D. Adsorption and removal of arsenic(V) using crystalline manganese(II, III) oxide: Kinetics, equilibrium, effect of pH and ionic strength // *J. Environ. Sci. Health, Part A.* – 2014. – Vol. 49. – P. 1462–1473.
95. Ociński D., Jacukowicz-Sobala I., Kociołek-Balawejder E. Oxidation and adsorption of arsenic on arsenic species by means of hybrid polymer containing manganese oxides // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2014. – Vol. 131. DOI: 10.1002/APP.39489
96. Criscuoli A., Majumdar S., Figoli A., Sahoo G.C., Bafaro P, Bandyopadhyay S., Drioli E. As(III) oxidation by MnO₂ coated PEEK-WC nanostructured capsules // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – Vol. 211–212. – P. 281–287.
97. Luo X., Wang C., Luo S., Dong R., Tu X., Zeng C. Adsorption of As(III) and As(V) from water using magnetite Fe₃O₄–reduced graphite oxide–MnO₂ nanocomposites // *Chem. Eng. J.* – 2012. – Vol. 187. – P. 45–52.
98. Tournassat C., Charlet L., Bosbach D., Manceau A. Arsenic(III) oxidation by birnessite and precipitation of manganese(II) arsenate // *Environ. Sci. Technol.* – 2002. – Vol. 36. – P. 493–500.
99. Parikh S., Lafferty B., Meade T., Sparks D. Evaluating environmental influences on As(III) oxidation kinetics by a poorly crystalline Mn-oxide // *Environ. sci. Technol.* – 2010. – Vol. 44. – P. 3772–3778.
100. Li X.-J., Liu C.-S., Li F.-B. Li Y.-T., Zhang L.-J., Liu C.-P., Zhou Y.-Z. The oxidative transformation of sodium arsenite at the interface of α -MnO₂ and water // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 173. № 1–3. – P. 675–681.

101. Thirunavukkarasu O.S., Viraraghavan T., Ubramaniann K.S., Chaalal O., Islam M.R. Arsenic removal in drinking water - impacts and novel removal technologies // *Energy Sources*. – 2005. – Vol. 27. – P.209–219.
102. Zhu M., Paul K.W., Kubiski J.D., Sparks D.L. Quantum chemical study of arsenic(III, V) adsorption on Mn-oxides: Implications for arsenic(III) oxidation // *Environ. Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 43. – P. 6655–6661.
103. Hristovski K., Baumgardner A., Westerhoff P. Selecting metal oxide nanomaterials for arsenic removal in fixed bed columns: From nanopowders to aggregated nanoparticle media // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – Vol. 147. №1–2. – P. 265–274.
104. Jing C., Meng X., Edwin, Calvache E., Jiang G. Remediation of organic and inorganic arsenic contaminated groundwater using a nanocrystalline TiO₂-based adsorbent // *Environ. Pollut.* – 2009. – Vol. 157. – P. 2514–2519.
105. Deedar N., Irfan A., Ishtiaq Q. Evaluation of the adsorption potential of titanium dioxide nanoparticles for arsenic removal // *J. Environ. Sci.* – 2009. – Vol. 21. – P. 402–408.
106. Dutta P.K., Ray A.K., Sharma V.K., Millero F.J., Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – Vol. 278. – P. 270–275.
107. Jézéquel H., Chu K.H. Removal of arsenate from aqueous solution by adsorption onto titanium dioxide nanoparticles // *J. Environ. Sci. Health, Part A*. – 2006. – Vol. 41. – P. 1519–1528.
108. Xu Z., Li Q., Gao S., Shang J.K. As(III) removal by hydrous titanium dioxide prepared from one-step hydrolysis of aqueous TiCl₄ solution // *Water Res.* – 2010. – Vol. 44. – P. 5713–5721.
109. Pirilä M., Martikainen M., Ainassaari K., Kuokkanen T., Keiski R.L. Removal of aqueous As(III) and As(V) by hydrous titanium dioxide // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – Vol.353. – P. 257–262.

110. Jegadeesan G., Al-Abed S.R., Sundaram V., Choi H., Scheckel K.G., Dionysiou D.D. Arsenic sorption on TiO₂ nanoparticles: Size and crystallinity effects // *Water Res.* – 2010. – Vol. 44. – P. 965 – 973.
111. Li Y., Liu J.R, Jia S.Y., Guo J.W., Zhuo J., Na P. TiO₂ pillared montmorillonite as a photoactive adsorbent of arsenic under UV irradiation // *Chem. Eng. J.* – 2012. – Vol. 191. – P. 66–74.
112. Liang P., Liu R. Speciation analysis of inorganic arsenic in water samples by immobilized nanometer titanium dioxide separation and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination // *Anal. Chim. Acta.* – 2007. – Vol. 602. – P. 32–36.
113. Huang W. Q., Duan A. J., Zhao Z., Wan G. F., Jiang G. Y., Dou T., Chung K. H., Liu J. Ti-modified alumina supports prepared by sol–gel method used for deep HDS catalysts // *Catal. Today.* – 2008. – Vol. 131. – P. 314–321.
114. Fukahori S., Ichiura H., Kitaoka T., Tanaka H. Photocatalytic decomposition of bisphenol A in water using composite TiO₂-zeolite sheets prepared by a papermaking technique // *Environ. Sci. Technol.* – 2003. – Vol. 37. – P. 1048–1051.
115. Tsumura T., Kojitari N., Umemura H., Toyoda M., Inagaki M. Composites between photoactive anatase-type TiO₂ and adsorptive carbon // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – Vol. 196. – P. 429–436.
116. Nguyen T.V., Vigneswaran S., Ngo H.H., Kandasamy J., Choi H.C. Arsenic removal by photo-catalysis hybrid system // *Sep. Purif. Technol.* – 2008. – Vol. 61. – P. 44–50.
117. Fostier A.H., Pereira M.S.S., Rath S., Guimarães J.R. Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO₂ immobilized in PETbottles // *Chemosphere.* – 2008. – Vol.72. – P. 319–324.
118. Мальцева Т.В., Коломиец Е.А., Василюк С.Л. Гибридные адсорбенты на основе гидратированных оксидов Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), Fe(III) для

- удаления мышьяка // *Химия и технология воды*. – 2017. – Т. 39. № 4. – С. 386–396.
119. Li R., Li Q., Gao S., Shang J. K. Exceptional arsenic adsorption performance of hydrous cerium oxide nanoparticles: Part A. Adsorption capacity and mechanism // *Chem. Eng. J.* – 2012. – Vol. 185–186. – P. 127–135.
120. Cui H. Su Y., Li Q., Gao S., Shang J.K. Exceptional arsenic(III, V) removal performance of highly porous, nanostructured ZrO₂ spheres for fixed bed reactors and the full-scale system modeling // *Water Res.* – 2013. – Vol. 47. – P. 6258–6268.
121. Goswamia A., Raulb P.K., Purkaita M.K. Arsenic adsorption using copper(II) oxide nanoparticles // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2012. – Vol. 90. – P. 1387–1396.
122. Grover K., Komarneni S., Katsukic H. Uptake of arsenite by synthetic layered double hydroxides // *Water Res.* – 2009. – Vol. 43. – P. 3884–3890.
123. Zhu X., Jyo A. Removal of arsenic(V) by zirconium(IV)-loaded phosphoric acid chelating resin // *Sep.Sci. Technol.* – 2001. – Vol. 36. № 14. – P. 3175–3189.
124. Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications // *Prog. Polym. Sci.* – 2006. – Vol. 31. – P. 603–632.
125. Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review // *Sep. Purif. Technol.* – 2004. – Vol. 38. – P. 43–74.
126. Gerente C., Lee V. K. C., Le Cloirec P., McKay G. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption—mechanisms and models review // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* – 2007. – Vol. 37. – P. 41–127.
127. Bhatnagar A., Sillanpää M. Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater — A short review // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2009. – Vol.152. – P. 26–38.
128. Varma A.J., Deshpande S.V., Kennedy J.F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review // *Carbohydr. Polym.* – 2004. – Vol. 55. – P. 77–93.

129. Crini G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment // *Prog. Polym. Sci.* – 2005. – Vol. 30. – P. 38–70.
130. Liu B., Wang D., Yu G., Meng X. Adsorption of heavy metal ions, dyes and proteins by chitosan composites and derivatives – a review // *J. Ocean Univ. China (Oceanic and Coastal Sea Research)*. – 2013. – Vol. 12. № 3. – P. 500–508.
131. Liu, B. J., Wang, D. F., Li, H. Y., Xu, Y., and Zhang, L., As(III) removal from aqueous solution using α -Fe₂O₃ impregnated chitosan beads with As(III) as imprinted ions // *Desalination*. – 2011. – Vol. 272. – P.286–292.
132. Adarsh K.J., Madhu G.A. Comparative study on metal adsorption properties of different forms of chitosan // *Int. J. Innovat. Res. Sci. Eng. and Technol.* – 2014. – Vol.3. № 2. – P. 9609–9617.
133. Elwakeel K. Z. Environmental application of chitosan resins for the treatment of water and wastewater: a review // *J. Dispersion Sci. Technol.* – 2010. – Vol. 3. – P. 273–288.
134. Wang J., Chen C. Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides // *Bioresour. Technol.* – 2014. – Vol. 160. – P. 129–141.
135. Wan Ngah W.S., Teong L.C., Hanafiah M.A.K.M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: a review // *Carbohydr. Polym.* – 2011. – Vol. 83. – P. 1446–1456.
136. Gerente C., McKay G., Andres Y., Le Cloirec P. Interactions of natural aminated polymers with different species of arsenic at low concentrations: Application in water treatment // *Adsorption*. – 2005. – Vol. 11. – P. 859–863.
137. Gerente C., Andres Y., McKay G., Le Cloirec P. Removal of arsenic(V) onto chitosan: From sorption mechanism explanation to dynamic water treatment process // *Chem. Eng. J.* – 2010. – Vol. 158. – P.593–598.

138. Reddy D. H. K., Lee S.-M. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions // *Adv. Colloid Interf. Sci.* – 2013. – Vol. 201–202. – P.68–93.
139. Liu T., Yang X., Wang Z.-L., Yan X. Enhanced chitosan beads-supported Fe(0)-nanoparticles for removal of heavy metals from electroplating wastewater in permeable reactive barriers // *Water Res.* – 2013. – Vol. 47. – P. 6691–6700.
140. Gupta A., Chauhan V.S., Sankararamakrishnan N. Preparation and evaluation of iron–chitosan composites for removal of As(III) and As(V) from arsenic contaminated real life groundwater // *Water Res.* – 2009. – Vol.43. – P. 3862–3870.
141. Толмачева В.В., Апяри В.В., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г. Магнитные сорбенты на основе наночастиц оксидов железа для выделения и концентрирования органических соединений // *Журн. аналит. химии.* – 2016. – Т. 71. № 4. – С. 339–356.
142. Seyed Dorraji M. S., Mirmohseni A., Tasselli F., Criscuoli A., Carraro M., Gross S., Figoli A. Preparation, characterization and application of iron(III)-loaded chitosan hollow fiber membranes as a new bio-based As(V) sorbent // *J. Polym. Res.* – 2014. – Vol.21. – P.399.
143. Saha S., Sarcar P. Arsenic remediation from drinking water by synthesized nano-alumina dispersed in chitosan-grafted polyacrylamide // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – Vol. 227–228. – P. 68–78.
144. Boddu V.M., Abburi K., Talbott J.L., Smith E.D., Haasch R. Removal of arsenic(III) and arsenic(V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent // *Water Res.* – 2008. – Vol. 42. – P. 633–642.
145. Miller S.M., Spaulding M.L., Zimmerman J.B. Optimization of capacity and kinetics for a novel bio-based arsenic sorbent, TiO₂-impregnated chitosan bead // *Water Res.* – 2011. – Vol. 45. – P. 5745–5754.

146. Miller S.M., Zimmerman J.B. Novel, bio-based, photoactive arsenic sorbent: TiO₂-impregnated chitosan bead // *Water Res.* – 2010. – Vol. 44. – P. 5722–5729.
147. Dhoble R.M., Lunge S., Bhole A.G., Rayalu S. Magnetic binary oxide particles (MBOP): A promising adsorbent for removal of As(III) in water // *Water Res.* – 2011. – Vol. 45. – P. 4769–4781.
148. Boyacı E., Eroglu A.E., Shahwan T. Sorption of As(V) from waters using chitosan and chitosan-immobilized sodium silicate prior to atomic spectrometric determination // *Talanta.* – 2010. – Vol. 80. – P. 1452–1460.
149. Dambies L., Guibal E., Rose A. Arsenic(V) sorption on molybdate-impregnated chitosan beads // *Colloids Surf., A.* – 2000. – Vol. 170. – P. 19–31.
150. Dambies L., Vincent T., Guibal E. Treatment of arsenic-containing solutions using chitosan derivatives: uptake mechanism and sorption performances // *Water Res.* – 2002. – Vol. 36. – P. 3699–3710.
151. Chassary P., Vincent T., Guibal E. Metal anion sorption on chitosan and derivative materials: a strategy for polymer modification and optimum use // *React. Funct. Polym.* – 2004. – Vol. 60. – P. 137–149.
152. Cruywagen J.J., De Wet H.F. Equilibrium study of the adsorption of molybdenum(VI) on activated carbon // *Polyhedron.* – 1988. – Vol. 7. № 7. – P. 547–556.
153. Guibal E., Milot C., Tobin J. M. Metal-anion sorption by chitosan beads: equilibrium and kinetic studies // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1998. – Vol. 37. P. 1454–1463.
154. Guibal E., Milot C., Roussy J. Influence of hydrolysis mechanisms on molybdate sorption isotherms using chitosan // *Separ. Sci. Technol.* – 2000. – Vol. 35. № 7. – P. 1021–1038.
155. Зеликман А.Н. Молибден. – М.: Металлургия, 1970. – 440 с.

156. Draget K.I., Våurn K.M., Moen E., Gynnild H., Smidsrød O. Chitosan cross-linked with Mo(VI) polyoxyanions: a new gelling system // *Biomaterials*. – 1992. – Vol.13. № 9. – P. 635–638.
157. Racoviță S., Vasiliu S., Popa M. Luca C. Polysaccharide based on micro- and nanoparticles obtained by ionic gelation and their applications as drug delivery systems // *Rev. Roum. Chim.* – 2009. – Vol. 54. № 9. – P. 709–718.
158. Dambies L., Vincent T., Domard A., Guibal E. Preparation of chitosan gel beads by ionotropic molybdate gelation // *Biomacromolecules*. – 2001. – Vol.2. – P. 1198–1205.
159. Khan M.A., Hammed B.H., Lawler J. Kumar M., Jeon B. H. Developments in activated functionalized carbons and their applications in water decontamination: a review // *Desalin. Water Treat.* – 2015. – Vol. 54. № 2. – P. 422–449.
160. Amano Y., Matsushita Y., Machida M. Arsenic adsorption by activated carbon with different amounts of basic sites under different solution pH and coexistent ions // *Separ. Sci.Technol.* – 2014. – Vol. 49. – P. 345–353.
161. Chen W., Parette R., Zou J., Cannon F.S., Dempsey B.A. Arsenic removal by iron-modified activated carbon // *Water Res.* – 2007. – Vol. 41. – P. 1851–1858.
162. Zhang Q.L., Lin Y.C., ChenX., Gao N.Y. A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – Vol. 148. № 3. – P. 671–678.
163. Ghanizaden Gh., Ehrampoush M. H., Ghaneian M. T. Application of iron impregnated activated carbon for removal of arsenic from water // *Iran J. Environ. Health. Sci. Eng.* – 2010. – Vol. 7. № 2. – P. 145–156.
164. Huang C.P., Vane L.M. Enhancing As^{5+} removal by a Fe^{2+} -treated activated carbon // *J. Water Pollut. Control Fed.* – 1989. – Vol. 61. № 9. – P. 1596–1603.

165. Lorenzen L., van Deventer J.S.J, Landi W.M. Factors affecting the mechanism of the adsorption of arsenic species on activated carbon // *Miner. Eng.* – 1995. – Vol. 8. № 4–5. – P.557–569.
166. Rajaković L.V. The Sorption of arsenic onto activated carbon impregnated with metallic silver and copper // *Sep. Sci. Technol.* – 1992. – Vol. 27. № 11. – P.1423–1433.
167. Bain E.J., Calo J.M., Spitz-Steinberg R., Kirchnern J., Axén J. Electrosorption / electrodesorption of arsenic on a granular activated carbon in the presence of other heavy metals // *Energy fuels.* – 2010. – Vol. 24. – P. 3415–3421.
168. *Activated carbon fiber and textiles* / Ed. by J. Chen, Elsevier, Amsterdam, 2016, – 362 p.
169. Lee T., Ooi C.-H., Othman R., Yeoh F.-Y. Activated carbon fiber - the hybrid of carbon fiber and activated carbon // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2014. – Vol. 36. – P.118–136.
170. Kim C.-H., Pyun S.-I. Activated carbons as electrode materials in electric double-layer capacitors. I. Electrochemical properties of activated carbons in relation to their porous structure and surface oxygen functional groups // *J. Korean Ceramic Soc.* – 2003. – Vol. 40. № 9. – P. 819–826.
171. Yao S., Jia Y., Shi Z., Zhao S. Photocatalytic oxidation of arsenite by a composite of titanium dioxide and activated carbon fiber // *Photochem. Photobiol.* – 2010. – Vol. 86. – P. 1215–1221.
172. Zang S., Li X., Chen J. P. Preparation and evaluation of a magnetite-doped activated carbon fiber for enhanced arsenic removal // *Carbon.* – 2010. – Vol. 48. – P. 60–67.
173. Sun Z., Yu Y., Pang S., Du D. Manganese-modified activated carbon fiber (Mn-ACF): Novel efficient adsorbent for Arsenic // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – Vol. 284. – P. 100–106.

174. Chen H., Du Y., Lu Q., Ye H., Du D., Lv K., Li Jin., Li Jia. Microwave-assisted rapid synthesis of Mn_3O_4/ACF hybrid for high efficient As(V) removal // Chem. Eng. Res. Des. – 2017. – Vol. 121. – P.431–437.
175. Payne K.B., Abdel-Fattah T.M. Adsorption of arsenate and arsenite by iron-treated activated carbon and zeolites: effects of pH, temperature, and ionic strength // J. Env. Sci. Health. Part A. – 2005. – Vol. 40. № 4. – P. 723–749.
176. Zhang L., Zeng Y., Cheng Z., Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review // J. Mol. Liq. – 2016. – Vol. 214. – P. 175–191.
177. Elwakeel K.Z., Atia A.A., Guibal E. Fast removal of uranium from aqueous solutions using tetraethylenepentamine modified magnetic chitosan resin // Bioresour. Technol. – 2014. – Vol. 160. – P. 107–114.
178. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Баринов Н.Н., Кайдалова Т.А., Войт А.В., Железнов С.В. Оксидно-марганцевые углеродные волокнистые материалы // Журн. прикладной химии. – 2008. – Т. 81, Вып. 7. – С. 1109–1114.
179. Земскова Л.А., Войт А.В., Баринов Н.Н., Кайдалова Т.А. Функциональные материалы на основе диоксида марганца, нанесенного на углеродное волокно // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. № 1. – С. 3–10.
180. Земскова Л.А., Войт А.В., Баринов Н.Н., Николенко Ю.М., Шлык Д.Х. Композиционные сорбенты на основе синтетического оксида марганца и углеродного волокна // Журн. неорган. химии. – 2016. – Т. 61. № 12. – С. 1628–1634.
181. Земскова Л.А., Войт А.В., Диденко Н.А. Влияние модификации на электрохимические свойства и термоокислительную стабильность углеродных волокон // Химические волокна. – 2014. – № 3. – С. 37–43.
182. Therese G.H.A, Kamath P.V. Electrochemical synthesis of metal oxides and hydroxides // Chem. Mater. – 2000. – Vol. 12. № 5. – P. 1195–1204.
183. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод – М.: Химия, 1984. – 448 с.

184. Nagarajan N., Cheong M., Zhitomirsky I. Electrochemical capacitance of MnOx films // Mater. Chem. Physics. – 2007. – Vol. 103. – P. 47–53.
185. Cygan R.T., Post J.E., Heaney P.J., Kubiski J.D. Molecular models of birnessite and related hydrated layered minerals // Amer. Mineralogist. – 2012. – Vol. 97. – P. 1505–1514.
186. Chigane M., Ishikawa M. Manganese oxide thin film preparation by potentiostatic electrolyses and electrochromism // J. Electrochem. Soc. – 2000. – Vol. 147. № 6. – P. 2246–2251.
187. Cerato J.M., Hochella M.F., , Knocke W. R., Dietrich., Cromer T.F. XPS identify the oxidation state of Mn in solid surface of filtration media oxide samples from drinking water treatment plants // Environ. Sci. Technol. – 2010. – Vol. 44. № 15. – P. 5881–5886.
188. Земскова Л.А., Шлык Д.Х., Войт А.В. Искусственные оксиды марганца в составе композитов с углеродным волокном для удаления мышьяка(V) из растворов // Вода: химия и экология. – 2015. – № 11. – С. 63–69.
189. Земскова Л.А., Войт А.В., Шлык Д.Х., Баринов Н.Н. Углеродные волокна, модифицированные оксидами переходных металлов, для удаления из растворов мышьяка(V) // Известия ВУЗов. Сер. химия и химическая технология. – 2016. – Т. 59. Вып. 9. – С. 31–37.
190. Земскова Л.А., Войт А.В., Шлык Д.Х., Баринов Н.Н. Модифицированные молибденом углеродные волокна для сорбции мышьяка(V) // Журн. прикл. химии. – 2016. – Т. 89, Вып. 5. – С. 592–596.
191. Земскова Л.А., Шлык Д.Х., Войт А.В. Извлечение мышьяка(V) композиционными сорбентами на основе углеродного волокна, модифицированного молибденом // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16. № 4. – С. 457–463.

192. Земскова Л.А., Шлык Д.Х., Войт А.В., Баринов Н.Н. Композиционные сорбенты на основе хитозана для извлечения мышьяка // Изв. АН. Сер. хим. – 2019. – № 1. – С.9–16.
193. Zemskova L.A, Artemyanov A.P., Voit A.V., Shlyk D. Kh. New composite materials based on activated carbon fibers with specific adsorption and catalytic properties // Mater. Today: Proceedings. – 2018. – Vol. 5 – P. 25997–26001.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность сотрудникам Института химии ДВО РАН:

- к.х.н. Ю.М. Николенко (лаборатория электронно-физических методов исследования) за выполнение РФЭС исследований,
- к.х.н. Т.А. Кайдаловой (лаборатория рентгеноструктурного анализа) за выполнение рентгенофазового анализа материалов,
- А.В. Войту (лаборатория сорбционных процессов) за проведение математической обработки экспериментальных результатов,
- к.х.н. Н.В. Поляковой (лаборатория молекулярного и элементного анализа) за содействие в получении экспериментальных данных ,

а также сотруднику Дальневосточного геологического института ДВО РАН к.г.-м.н. Н.Н. Баринову за выполнение СЭМ–исследований.

Автор выражает искреннюю признательность и благодарность научному руководителю д.х.н. Ларисе Алексеевне Земсковой за помощь на всех этапах выполнения диссертации.