

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
CHEMIJOS FAKULTETAS  
ANALIZINĖS IR APLINKOS CHEMIJOS KATEDRA

Edita Zubrytė  
Pagrindinių studijų programa Chemija – 2 kursas

**SISTEMOS „SUNKIŲJŲ METALŲ JONAI –  
GELEŽIES(III) OKSIDAS/HIDROKSIDAS“ CHEMINĖ  
ANALIZĖ IR SORBCIJOS PROCESŲ TYRIMAS**

Magistro studijų baigiamasis darbas

Darbo vadovas: prof. habil. dr. S. Tautkus  
doc. dr. A. Gefenienė

---

(Vadovo mokslinis laipsnis, mokslo pedagoginis vardas, vardas, pavardė)

Įvertinimas:

---

(Data, įvertinimas, parašas)

Vilnius, 2016

## Turinys

SANTRUMPOS .....	4
ĮVADAS .....	5
1. LITERATŪROS APŽVALGA .....	6
1.1. Spektrometriniai analizės metodai .....	6
1.2. Sorbentų panaudojimas cheminėje analizėje .....	7
1.3. Sunkiųjų metalų jonų kenksmingumas, jų analizė ir šalinimo metodai .....	8
1.4. Geležies oksidai/hidroksidai .....	12
1.5. Metalų jonų adsorbcijos mechanizmas .....	14
1.6. Nanoadsorbentų sintezė ir panaudojimas .....	15
1.7. Geriamojo vandens ruošimo atliekos ir jų panaudojimas .....	21
DARBO TIKSLAS IR UŽDAVINIAI .....	26
2. EKSPERIMENTINĖ DALIS .....	27
2.1. Adsorbentas ir jo paruošimas .....	27
2.2. Reagentai ir aparatūra .....	27
2.3. Tirpalų ruošimas ir jų analizė .....	28
2.4. Instrumentiniai kietosios ir skystosios fazės tyrimo metodai .....	28
2.4.1. Rentgeno spindulių fluorescencinė analizė .....	28
2.4.2. Rentgeno spindulių difrakcijos analizė .....	29
2.4.3. Skleidžiančioji elektroninė mikroskopija (SEM) .....	29
2.4.4. Indukuotos plazmos optinės emisijos spektroskopija .....	29
2.5. Geležies(III) oksido/hidroksido fizikinių ir cheminių savybių tyrimas .....	30
2.6. Sunkiųjų metalų jonų adsorbcijos lyginamoji charakteristika .....	30
2.7. Tirpalo pH įtakos adsorbento stabilumui ir švino(II) jonų adsorbcijai tyrimas .....	31
2.8. Švino(II) ir vario(II) jonų adsorbcijos kinetikos tyrimas .....	31
2.9. Švino(II) ir vario(II) jonų adsorbcijos izotermių gavimas .....	33
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS .....	34
3.1. Geležies(III) oksido/hidroksido fizikinės ir cheminės savybės .....	34
3.2. Sunkiųjų metalų jonų sorbcijos lyginamoji charakteristika .....	38

3.3.	Terminis geležies(III) oksido/hidroksido apdorojimas ir jo įtaka adsorbicinei gebai .....	39
3.4.	Tirpalo pH įtaka adsorbento stabilumui ir adsorbicinei gebai. ....	40
3.5.	Švino(II) ir vario(II) jonų adsorbicijos geležies(III) oksidu/hidroksidu kinetika .....	42
3.6.	Švino(II) ir vario(II) jonų adsorbicijos pusiausvyra .....	46
IŠVADOS.....		55
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....		56
SANTRAUKA .....		60
SUMMARY .....		61

## SANTRUMPOS

EDTA – etilendiamintetraacto rūgšties dinatrio druska;  
XRD - Rentgeno spinduliuotės difrakcija;  
SEM – skleidžiančioji elektroninė mikroskopija;  
XPS – Rentgeno fotoelektronų spektroskopija;  
EDX – Rentgeno spindulių dispersija;  
TEM – peršviečiamoji elektroninė mikroskopija;  
FTIR – Furjė infraraudonųjų spindulių spektroskopija;  
EDS – energijos dispersijos spektroskopija;  
ICP-MS – indukuotos plazmos masių spektrometrija;  
ICP-OES – indukuotos plazmos optinė emisinė spektroskopija;  
ET-AAS – elektroterminė atominė absorbcinė spektrometrija;  
ICP-AES - indukuotos plazmos atominės emisijos spektrometrija;  
FAAS - liepsnos atominė absorbcinė spektrometrija;  
TLS – terminė linzinė spektroskopija;  
SEM/EDS – skleidžiančioji elektroninė mikroskopija/energijos dispersijos spektroskopija;  
AFS – atominė fluorescencinė spektrometrija;  
AMS – atominė masių spektrometrija;  
FESEM – lauko emisijos skleidžiančioji elektroninė mikroskopija;  
HRTEM – aukštos rezoliucijos peršviečiamoji elektroninė mikroskopija;  
IR – infraraudonųjų spindulių spektroskopija;  
EDAX – Rentgeno spindulių dispersinė analizė;  
NMO – nanodydžio metalų oksidai;  
NFeO – nanodydžio geležies oksidas;  
PAR – 4-(2-piridilazo) rezorcinolis;  
PL – metalo jonų pašalinimo laipsnis.

## ĮVADAS

Visoje Lietuvos teritorijoje, taigi ir Vilniaus mieste, geriamajam vandeniui ruošti naudojamas geros kokybės požeminis vanduo. Vilniečiams tiekiamas vanduo išgaunamas iš 40 – 150 m gylio [1]. Požeminiame vandenyje yra įvairių ištirpusių junginių, tarp jų ir geležies bei mangano, pagrindiniai jų šaltiniai – tai priemolis ir karbonatinės uolienos [2].

Mažai deguonies turinčiame požeminiame vandenyje geležies jonų koncentraciją nulemia geležies(II) karbonato tirpumas. Vandenį siurbiant iš gręžinių, karbonatinė sistema suardoma, tam tikra dalis geležies(II) nusėda  $\text{FeCO}_3$  pavidalu, o vandenyje likę  $\text{Fe}^{2+}$  jonai veikiami atmosferoje esančio deguonies oksiduojasi iki  $\text{Fe}^{3+}$  ir galiausiai nusėda  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  pavidalu [2]. UAB „Vilniaus vandenys“ eksploatuojami vandens gerinimo įrenginiai taikant nereagentinę geležies ir mangano junginių šalinimo technologiją: požeminis vanduo aeruojamas, o susidariusius netirpius geležies ir mangano junginius sulaiko filtras. Vėliau šios nuosėdos iš filtro išplaunamos ir sausinamos presuojant. Susidaro rudos spalvos miltelių pavidalo gamtinės kilmės medžiaga, turinti didelį paviršiaus plotą. Kaip rodo literatūros analizė, daugelyje šalių su paviršinio vandens valymo ar požeminio vandens gerinimo metu susidarančiomis atliekomis vykdomi išsamūs tyrimai, siekiant išsiaiškinti jų adsorbcines savybes ir galimą pritaikymą įvairiems teršalams šalinti. Tų atliekų cheminė sudėtis priklauso nuo vandens prigimties ir jo ruošimo technologijos, taigi gali skirtis spalva bei kiti fizikiniai rodikliai, taip pat ir atliekų paviršiaus cheminės savybės.

Šiame darbe tirtos požeminio vandens gerinimo atliekos, susidarančios Antavilių vandenvietėje, pagrindinį dėmesį sutelkiant į jų adsorbcinę gebą sunkiųjų metalų jonams šalinti. Taikant įvairius analizės metodus, nustatyta atliekų elementinė ir fazinė sudėtis, ištirtos paviršiaus cheminės savybės. Atliekų, kurių pagrindinė komponentė yra geležies junginiai, adsorbcinės savybės įvertintos tiriant  $\text{Pb}(\text{II})$  ir  $\text{Cu}(\text{II})$  jonų pašalinimo iš vandeninių tirpalų kinetiką ir cheminę pusiausvyrą, jo priklausomybę nuo terpės pH, adsorbato koncentracijos ir sistemos temperatūros.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. Spektrometriniai analizės metodai

Mažoms elementų koncentracijoms nustatyti dažniausiai naudojami metodai paremti atominė spektrometrija. Šie metodai remiasi elektromagnetine spinduliuote (šviesa), kurią sugeria arba išspinduliuoja tiriamo mėginio atomai. Naudojant atominės spektrometrijos metodus, galima gauti informaciją apie mėginio kokybinę ir kiekybinę sudėtį. Su atominė emisijos ar absorbcijos spektrometrija susijusi atominė masės spektrometrija. Šiuo atveju, vietoje atomų ar jonų spinduliuotės fiksavimo, į masių spektrometrą patekę jonai suskirstomi pagal jų masės ir krūvio santykį ir nustatomi kokybiškai arba kiekybiškai. Kiekvieno elemento atomams būdingi tam tikri energetiniai lygmenys ir tam tikri absorbcijos arba emisijos bangų ilgiai. Atominėje spektrometrijoje dažniausiai naudojama elektromagnetinio spektro sritis yra UV-regimosios šviesos sritis. Atominėje spektrometrijoje mėginys suardomas jį kaitinant ir paverčiant karštomis dujomis, sudarytomis iš laisvų elementų atomų ar jonų. Atominės absorbcijos spektrometrijos (AAS) atveju tam tikro bangos ilgio šviesa, tinkanti tam tikram elementui, praeina pro atominius garus. Dalį šviesos elemento atomai sugeria. Šis absorbuotos šviesos kiekis matuojamas ir naudojamas elemento koncentracijai nustatyti.

Optinės emisijos spektroskopijos (OES) atveju naudojama aukšta temperatūra, kurioje įvyksta ne tik skilimas į atomus, bet ir atomų jonizacija. Jeigu atomai ar jonai yra sužadintos būsenos, jie gali pereiti į mažesnės energijos būsenas, išskirdami energiją šilumos arba šviesos forma. Tam tikro bangų ilgio išspinduliuotos šviesos intensyvumas yra matuojamas ir naudojamas elementų koncentracijai nustatyti. Vienas iš svarbiausių OES metodo privalumų yra tai, kad terminio sužadinimo šaltiniai gali tuo pačiu metu suteikti didelį skaičių skirtingų energetinių būsenų keliems skirtingiems elementams. Visi sužadinti atomai ir jonai gali išspinduliuoti šviesą beveik tuo pačiu metu. Tai leidžia tuo pačiu metu fiksuoti kelių skirtingų elementų nulemtą energijos emisiją. Trūkumas yra tai, kad didėjant šviesos emisijos bangos ilgių skaičiui taip pat didėja panašaus bangos ilgio šviesos interferencijos tikimybė.

Atominėje fluorescencinėje spektrometrijoje (AFS) sužadinami tik tam tikro elemento atomai. Šiuo atveju sumažėja spektrinė interferencija, tačiau sunku nustatyti to paties matavimo metu didesnę elementų skaičių, nes spektrinio sužadinimo šaltinių ir detektorių, kurie gali būti panaudoti tuo pačiu metu, skaičius yra ribotas.

Atominė masių spektrometrija (AMS) yra susijusi su visais trimis anksčiau aprašytais metodais. Vietoje iš aukštos temperatūros šaltinio (liepsnos arba plazmos) sklindančios spinduliuotės absorbcijos, emisijos ar fluorescencijos, masių spektrometrijoje matuojamas įkrautų jonų, susidariusių iš tam tikro mėginyje esančio elemento dalelių, skaičius. Emisijos/absorbcijos

spektrometrijoje monochromatorius išskirsto šviesą pagal bangos ilgį, o analogišką vaidmenį masių spektrometrijoje atlieka kvadrupolis, kuris išskirsto elementų jonus pagal jų masės ir krūvio santykį [3].

## 1.2. Sorbentų panaudojimas cheminėje analizėje

Kietafazė ekstrakcija yra vienas iš metodų pėdsakinėms analitėms sukonzcentruoti iš mėginio. Sorbcijos metodai taikomi nustatant pėdsakinius sunkiųjų metalų jonų kiekius biologiniuose ir maisto produktų mėginiuose. Pavyzdžiui, sorbentas, sudarytas iš hidroksiapatito nanovamzdelių, buvo gautas iš bioatliekų – kiaušinių lukštų naudojant nusodinimo metodą [4]. Sorbento struktūra fizikochemiškai ir morfologiškai apibūdinta taikant XRD, TEM ir FTIR metodus. Ši medžiaga buvo panaudota kietafazei ekstrakcijai –  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ir  $\text{Pb}^{2+}$  jonams koncentruoti prieš jų koncentracijos nustatymą liepsnos atominės spektrometrijos metodu. Nustatyta, kad didžiausia sorbcinė hidroksiapatito nanovamzdelių geba  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ir  $\text{Pb}^{2+}$  jonams yra atitinkamai 2,43, 2,37 ir 2,53 mmol/g. Didžiausia metalų jonų išgava (>95 %) pasiekta pH intervale 6,0 – 9,0. Esant mažesnėms pH vertėms ekstrakcija sumažėja dėl konkuruojančių su metalų jonais  $\text{H}^+$  jonų, o kai  $\text{pH} > 9$ , ekstrakcija mažesnė dėl metalų hidroksidų nuosėdų susidarymo. Sorbento tinkamumas daugkartiniam naudojimui yra svarbus veiksnys, todėl buvo atlikta dešimt sorbcijos-desorbcijos ciklų, naudojant tą patį sorbento mėginį. Eksperimento rezultatai parodė, kad šis naujai susintetintas sorbentas išlieka stabilus, o sorbcinė geba ir tirtų metalų jonų išgava praktiškai nesumažėja [4].

Pastaruoju metu atliekama daug tyrimų, susijusių su adsorbentų modifikavimu ir gautų produktų cheminių savybių apibūdinimu. Vienas iš adsorbentų, plačiai naudojamų daugelio metalų jonų kietafazei ekstrakcijai, yra jonitas Amberlite XAD-4. Tai polimeras, kurio adsorbcines savybes nulemia jo makrotinklinė struktūra ir didelis paviršiaus plotas. Polimeriniai jonitai modifikuojami jungiant įvairias funkcines grupes, kad pasižymėtų hidrofiliškumu ir didesnėmis metalų jonų išgavomis lyginant su nemodifikuotais analogais. Jonitas Amberlite XAD-4, funkcionalizuotas salicilo rūgštimi, buvo tiriamas kaip naujas chelatinis jonitas  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  ir  $\text{Zn(II)}$  jonams koncentruoti iš vandeninių tirpalų [5]. Metalų jonų sorbcijos pusiausvyra pasiekta per 30 min., o metalų koncentracija padidėjo 50 kartų. Kaip eliuentas naudotas 0,5 M  $\text{HNO}_3$ , išgava desorbcijos metu  $\geq 90$  %. Metalų jonų koncentracija po koncentravimo procedūros nustatyta liepsnos atominės absorbcijos spektrofotometrijos metodu. Nustatytos metalų jonų ( $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  ir  $\text{Zn(II)}$ ) aptikimo ribos atitinkamai 0,15, 0,18, 0,18, 0,21 ir 0,19  $\mu\text{gL}^{-1}$ . Jonitas apibūdintas SEM, elementinės analizės, FTIR ir termogravimetrinės analizės metodais [5].

### 1.3. Sunkiųjų metalų jonų kenksmingumas, jų analizė ir šalinimo metodai

Sunkiųjų metalų junginių paplitimas Žemėje tampriai susijęs su žmonijos gyvensena šimtmečiais. Sunkiųjų metalų šaltiniai yra kosmetika, farmacijos preparatai, chemijos pramonės prekės. Sunkiųjų metalų jonų galima aptikti vandenyje, daržovėse, vaistažolėse, piene, augaliniuose aliejuose ir meduje. Natūraliai gamtoje esantis sunkiųjų metalų kiekis, mažesnis nei leistinos ribos, paprastai nėra pavojingas gyviesiems organizmams, tačiau didesnės koncentracijos gali sukelti apsinuodijimus [6]. Sunkieji metalai sukelia rimtus sveikatos sutrikimus: sulėtėja augimas ir vystymasis, pažeidžiami įvairūs organai, nervų sistema, be to, jie gali sukelti vėžinius susirgimus. Gyvsidabris ir švinas gali sukelti autoimunines ligas. Didesnės sunkiųjų metalų dozės gali negrįžtamai pažeisti smegenis. Vaikai kartu su maistu gali gauti didesnes metalų dozes, nes jie suvartoja didesnius maisto kiekius negu suaugusieji, skaičiuojant kūno masės vienetui [7]. Vieni iš pavojingiausių yra švino(II) ir kadmio(II) jonai. Momentinis ar chroniškas apsinuodijimas šiais jonais turi neigiamos įtakos kepenims, inkstams, širdžiai, imuninei sistemai, gali sukelti odos alergiją, vėžį ir apsigimimus. Pagrindiniai antropogeniniai šių jonų šaltiniai yra kuro deginimas, emisija iš pramonės objektų, cheminių dažų naudojimas. Jie patenka į vandenį ir daržoves, ypač daug švino(II) ir kadmio(II) jonų adsorbuoja lapinės daržovės per lapus [6]. Švinas, kaip ir kiti sunkiųjų metalų jonai, yra vieni iš toksiškiausių medžiagų, nes nėra bioskalios ir sukelia pavojų žmogaus organizmui. Šimtmečiais švinas ir jo junginiai buvo plačiai naudojami dėl žemos švino lydymosi temperatūros, minkštumo. Švinas naudotas įvairiems tikslams: vandentiekio vamzdynui, stiklo dirbiniais, dažams, keramikai, kaip kuro priedas, akumuliatoriuose. Pasaulio sveikatos organizacija didžiausią leistiną švino koncentraciją vandenyje, naudojamame žmogaus poreikiams, riboja iki mažiau nei 10 mg/L [8].

Sunkiųjų metalų junginiai yra pasklidę atmosferoje, gamtiniuose vandenyse ir dirvožemyje, todėl iškyla didelis poreikis kurti paprastus, jautrius, atrankius ir nebrangius metodus šių metalų jonų kiekiui nustatyti.

Tiriamuose mėginiuose sunkiųjų metalų jonams nustatyti naudojami įvairūs metodai: indukuotos plazmos masių spektrometrija (ICP-MS), elektroterminė atominė absorbcinė spektrometrija (ET-AAS), indukuotos plazmos atominės emisijos spektrometrija (ICP-AES), liepsnos atominė absorbcinė spektrometrija (FAAS) [6, 9]. Dažnai pirmenybė teikiama spektrofotometriniams metodams, nes jie yra nebrangūs, juos lengva naudoti, pasižymi pakankamu jautrumu, tikslumu ir duomenų atsikartojamumu.

Švinui spektrofotometriškai nustatyti naudojami šie reagentai: difeniltiokarbazonas (ditizonas), 4-(2-piridilazo) rezorcinolis (PAR), 1-(2-tiazoilazo)2-naftol (TAN) [9].



Nors yra žinoma daug spektrofotometriškai tinkamų organinių kompleksinių reagentų, kurie gali būti naudojami Cd(II) ir Pb(II) spektrofotometriškai nustatyti, jie turi ir trūkumų, pavyzdžiui neužtikrinamas pakankamas jautrumas, nepilna ekstrakcija, pasireiškia pašalinių jonų trukdžiai. Tarp šių reagentų svarbus vaidmuo tenka tio- ir feniltiosemikarbazonomams. Viena iš tyrimų viena laikiam spektrofotometriniams Cd(II) ir Pb(II) nustatymui panaudotas reagentas N-etil-3-karbazolkarbonsaldehydo-3-tiosemikarbazonas (ECCT) [6]. Naudojant šį reagentą sukurtas jautrus ir atrankus ekstrakcinis spektrofotometrijos metodas, kuris pranoko kai kuriuos anksčiau naudotus metodus. Metodo tikslumas ir atsikartojamumas buvo patikrintas nustatant švino(II) ir kadmio(II) jonų analizės santykinis standartinius nuokrypius ( $n = 8$ ), kurie atitinkamai lygūs 0,689 % ir 0,443 %, o kadmio(II) ir švino(II) jonų aptikimo riba atitinkamai 0,00151  $\mu\text{g/L}$  ir 0,00264  $\mu\text{g/L}$ . Analizės duomenys buvo palyginti su duomenimis gautais taikant ICP-OES metodą. Nustatyta, kad jie gerai sutampa, todėl manoma, kad naujas, paprastas ir greitas kadmio(II) ir švino(II) viena laikio nustatymo metodas gali būti naudojamas jų kiekiui maiste, vaistažolėse ir vandens mėginiuose nustatyti [6].

Spektrofotometrinei nikelio, indžio, švino, vanadžio, titano, kobalto analizei ypač tinka 2-(2'-tiazolilazo)-p-krezolis (TAC), nes su šių metalų jonais sudaro spalvotus kompleksinius junginius. Švino(II)-TAC kompleksinis junginys tiko didelio jautrumo kolorimetriniams matavimams taikant modernų spektrometrinį metodą, paremtą lazerio naudojimu (terminė linzinė spektroskopija (TLS)). Nustatyta, kad analitinis signalas yra proporcingas tirpalo sugertai energijai. Išsiaiškinta, kad šis metodas galėtų būti naudojamas kiekybiniam pėdsakiniam metalų jonų kiekiams nustatyti aplinkos ir maisto produktų mėginiuose. Švino(II) jonų aptikimo riba 30,4  $\text{ngL}^{-1}$ . Nors šis metodas kol kas netaikomas rutininėms analizėms, jis yra perspektyvus, nes pasižymi geru tikslumu ir duomenų atsikartojamumu [9].

Pastaraisiais metais vis labiau išskyla saugių ir ekonomiškų sunkiųjų metalų šalinimo iš užteršto vandens metodų poreikis. Tradiciniai sunkiųjų metalų pašalinimo iš nuotekų metodai yra cheminis nusodinimas, flotacija, adsorbicija, jonų mainai, elektrocheminis nusodinimas. Plačiausiai naudojamas cheminis nusodinimas, kuris remiasi reakcija:



Šiuo atveju svarbiausias veiksnys yra pH suregulavimas iki šarminės termės (pH 9 – 11). Šiam tikslui kaip nusodikliai naudojamos kalkės ir kalkakmenis, nes daugelyje šalių jų kiekiai yra nemaži, todėl šios medžiagos nebrangios. Nusodinimo metodas efektyvus tuo atveju, kai metalų koncentracija didesnė nei 1000  $\text{mg/L}$  [7].

Kitas metodas yra jonų mainai. Šio metodo trūkumas yra tas, kad jis negali būti taikomas, kai tirpalai yra koncentruoti, nes jonitai užsikemša organinėmis medžiagomis ir nuotekose esančiomis kietomis dalelėmis. Be to, jonų mainai nėra atrankūs ir labai jautrūs tirpalo

pH. Elektrocheminiai metodai naudoja elektros srovę, kurios pagalba teigiamai įkrauti metalų jonai slenka prie neigiamai įkrauto katodo, ir susidaro metalo nuosėdos. Šio metodo trūkumas yra elektrodų korozija [7]. Taip pat naudojami membraninio filtravimo metodai: ultrafiltravimas, nanofiltravimas ir atvirkštinis osmosas. Kitas membraninio atskyrimo metodas yra elektrodializė, kurios esmė – krūvį turinčių dalelių judėjimas elektriniame lauke. Taikant šį metodą galima gauti labai koncentruotus sunkiųjų metalų jonų tirpalus, tinkamus tolesniam naudojimui. Pastaraisiais metais vis didesnio dėmesio susilaukia fotokatalitiniai procesai, kurie naudojami greitam ir efektyviam aplinkos teršalų skaidymui. Tyrimais nustatyta, kad geriausiu fotokatalitiniu veikimu pasižymi  $\text{TiO}_2$ . Kiekvienu konkrečiu atveju reikia pasirinkti tinkamiausią nuotekų valymo būdą, atsižvelgiant į tirpalo pH, pradinę metalų koncentraciją, įtaką gamtinei aplinkai ir ekonominius rodiklius [7].

Vienas iš alternatyvių metodų sunkiesiems metalams šalinti iš nuotekų yra adsorbicija. Naudojami įvairūs nebrangūs adsorbentai, gauti iš žemės ūkio atliekų, pramonės šalutinių produktų, gamtinių medžiagų, modifikuotų biopolimerų. Naudojami gamtiniai ir sintetiniai ceolitai, kurie modifikuojami kitomis medžiagomis: geležies(III) oksidu, polimeriniais junginiais. Žemės ūkio atliekų naudojimas sunkiųjų metalų jonams šalinti vadinamas biosorbicija. Ji remiasi chelatų susidarymo ir adsorbicijos procesais. Chemiškai modifikavus ar kaitinant pavertus aktyvintosiomis anglimis įvairias atliekas (riešutų kevalus, ryžių lukštus, kukurūzų stiebus arba lukštus) gaunami adsorbentai sunkiųjų metalų jonams šalinti. Šiam tikslui naudojami ir biopolimerai, kurie patrauklūs dėl didelės funkcinių grupių įvairovės, jie gali sumažinti sunkiųjų metalų jonų koncentracijas iki labai mažų ( $\mu\text{g/L}$ ) [7].

Kaip alternatyva komercinėms aktyvintosioms anglims, naudojami pigūs adsorbentai, paruošiami iš žemės ūkio ir pramonės atliekų. Tokios atliekos – tai ryžių lukštai, pjuvenos, riešutų kevalai, palmių žievė ir t.t. Bet kuris adsorbentas gali būti vadinamas pigiu, jeigu jis lengvai paruošiamas ir jeigu jo dideli kiekiai susidaro gamtoje arba yra gamybos proceso šalutiniai produktai. Metalų jonams iš realių galvanikos įmonės nuotekų šalinti buvo panaudoti ryžių lukštai ir akmens anglies degimo produktas – pelenai [10]. Nustatyta, kad ryžių lukštai efektyviai iš nuotekų šalina  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ir  $\text{Ni}^{2+}$  jonus, o akmens anglies pelenai –  $\text{Cd}^{2+}$  ir  $\text{Cu}^{2+}$  jonus. Padaryta išvada, kad šie sorbentai gali būti sėkmingai naudojami sunkiųjų metalų jonams šalinti, kai jų koncentracija yra nuo 20 iki 60 mg/l.

Švino(II) jonams šalinti taikomi įvairūs metodai: biosorbicija, jonų mainai, elektrodializė, ultrafiltravimas. Šie metodai yra arba brangūs, arba užima daug laiko, susidaro atliekos, ypač jeigu sunkiųjų metalų jonų koncentracija didesnė nei 10 mg/L. Švino(II) jonų šalinimas adsorbicijos būdu yra tinkamas ir ekonomiškasis, ypač kai adsorbentas lengvai regeneruojamas. Nemažai tyrėjų pateikia savo eksperimentų rezultatus, gautus naudojant įvairius

pigius sorbentus (pramonės ir žemės ūkio atliekas, ceolitus, neapdorotus ir modifikuotus molius). Kaolinitas, kurio formulė  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , yra sluoksninės struktūros silikatinis mineralas – pagrindinė kaolino sudėtinė dalis. Jo pranašumai – maža kaina ir didelis paplitimas gamtoje, o trūkumas – nedidelis savitasis paviršiaus plotas, paprastai svyruojantis nuo 10 iki 20  $\text{m}^2/\text{g}$  ir mažiausia jonų mainų geba tarp visų molio mineralų. Dideli kaolino nuosėdų kiekiai aptinkami Egipte, todėl neapdorotas kaolinas buvo išbandytas švino(II) jonams šalinti iš vandeninių tirpalų [8]. Siekiant pagerinti adsorbcines savybes, Sinajaus kaolinas buvo apdorotas 5 M druskos rūgštimi ir tiriamas kaip švino(II) jonų sorbentas. Švino(II) jonų koncentracija tirpale buvo nustatoma FAAS metodu. Tyrimai parodė, kad apdorotas ir neapdorotas kaolinas gali būti sėkmingai naudojamas Pb(II) jonams šalinti iš vandeninių tirpalų. Kaolino apdorojimas druskos rūgštimi sumažina pėdsakinių metalų kiekį adsorbente ir suaktyvina paviršines hidroksilo grupes. Švino(II) adsorbcija apdorotais kaolinais didėjo, didėjant pH vertei. Autoriai tai paaiškina paviršinių -OH grupių deprotonavimusi. Jie nustatė, kad adsorbcinė geba didėja ilgėjant kontakto laikui, adsorbcijos procesas atitinka pseudoantrojo laipsnio kinetinį modelį, o adsorbcijos pusiausvyros izotermės gali būti tinkamai aprašytos Langmiuro ir Freundlichio modeliais. Nurodoma, jog švino(II) jonų adsorbcinė geba apdorotu ir neapdorotu kaolinu lygi atitinkamai 34,5 ir 23,8 mg/g, kai pH 5,5, o temperatūra 25 °C. Atlikus eksperimentus trijose skirtingose temperatūrose, apskaičiuoti termodinaminiai parametrai ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta E^\circ$ ). Nustatyta, kad procesas yra endoterminė fizikinė adsorbcija, o druskos rūgštimi modifikuotas kaolinas gali pašalinti nuo 67,5 iki 69 % švino(II) jonų, daugiau kaip 99 % adsorbuoto švino(II) gali būti išgauta iš adsorbento 1 M  $\text{HNO}_3$  rūštimi [8].

Naujas hibridinis adsorbentas buvo paruoštas impregnuojant poringas polistireninio katijonito granules nanodydžio hidratuoto mangano dioksido (HMO) dalelėmis [11]. Gautas adsorbentas apibūdintas taikant SEM, TEM ir XRD metodus. Nustatyta mangano masė hibridiniame adsorbente, kuri sudarė apie 7,3 %. TEM tyrimai parodė, kad hidratuoto mangano oksido nanodalelės padengė ir vidinį katijonito granulių paviršių. XRD tyrimais buvo nustatyta, kad jonite esantis HMO yra amorfinės būsenos. Hibridinis adsorbentas panaudotas švino(II) jonams šalinti, jo didžiausia sorbcinė geba siekė 395 mg/g. Lyginant su neimpregnuotu katijonitu, hibridinis adsorbentas pasižymėjo didesniu atrankumu švino(II) jonams iš tirpalų, kuriuose yra  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ir  $\text{Na}^+$  jonų. Valant švino(II) jonais užterštą vandenį hibridiniu adsorbentu, patalpintu į kolonėlę, švino(II) jonų koncentraciją pavyko sumažinti nuo 1 mg/l iki mažiau nei 0,01 mg/l. Pasiūlytas ir prisotinto adsorbento regeneravimas natrio acetato – acto rūgšties tirpalu.

#### 1.4. Geležies oksidai/hidroksidai

Geležies oksidai – vieni iš svarbiausių pereinamųjų metalų oksidų, turinčių technologinę reikšmę. Šiuo metu žinoma šešiolika grynų geležies oksido fazių: oksidų, hidroksidų arba oksihidroksidų, tai  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ , penki  $\text{FeOOH}$  polimorfai ir keturios  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  polimorfinės struktūros. Šiems junginiams būdingas mažas tirpumas ir ryški spalva. Visi šie oksidai yra kristaliniai, išskyrus švertmanitą ir ferihidritą. Ferihidritas apibūdinamas skirtingomis cheminėmis formulėmis:  $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_5(\text{O}_4\text{H}_3)_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2,6 \text{H}_2\text{O}$  arba  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ . Ferihidritas yra sferinės morfologijos ir, priešingai nei kiti geležies oksidai, egzistuoja tik kaip nanokristalai, todėl jo savitasis paviršius gana didelis – nuo 100 iki 700  $\text{m}^2/\text{g}$ . Getitas  $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$  yra ortorombinės simetrijos, savitasis paviršiaus plotas nuo 8 iki 200  $\text{m}^2/\text{g}$ . Akaganeito  $\beta\text{-FeOOH}$  struktūra yra tunelio tipo, oktaedro viršūnes užima  $\text{FeH}$ , o  $\text{H}_2\text{O}$  ir  $\text{Cl}^-$  kaip priemaiša išsidėsto tuneliuose. Lepidokrokitas  $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$  sudarytas iš dvigubų geležies oktaedru sluoksnių su į išorę nukreiptomis hidroksilo grupėmis, sluoksniai susijungę vandeniliniaisiais ryšiais tarp sluoksnių. Susidaro ištisinės O-H-O-H-O grandinės su simetriškais vandeniliniaisiais ryšiais. Lepidokrokito savitasis paviršiaus plotas nuo 15 iki 260  $\text{m}^2/\text{g}$ . Magnetitas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – juodas feromagnetinis mineralas, turintis ir  $\text{Fe}(\text{II})$ , ir  $\text{Fe}(\text{III})$ . Kristale  $\text{Fe}(\text{II})$  ir pusė  $\text{Fe}(\text{III})$  jonų užima oktaedro viršūnes, o likusioji  $\text{Fe}(\text{III})$  jonų dalis išsidėsto tetraedro viršūnėse. Savitasis paviršiaus plotas 4 – 100  $\text{m}^2/\text{g}$ . Hematite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Fe-O plokštumos sujungtos stipriais kovalentiniais ryšiais. Hematito kristalas yra heksagoninės struktūros, jo savitasis paviršiaus plotas 10 – 90  $\text{m}^2/\text{g}$  [12].

Gamtoje yra gausu geležies oksidų mineralų, todėl jie yra gana nebrangūs ir gali būti panaudoti vandeniui valyti. Viename iš tyrimų [13] skirtingi gamtiniai geležies oksidų mineralai (magnetitas, hematitas, getitas ir lateritas) buvo panaudoti arsenui(V) šalinti iš geriamojo vandens. Nustatyta, kad visi keturi mineralai yra efektyvūs arsenui(V) adsorbentai. Didžioji dalis arsenui(V) adsorbavosi negrįžtamai, tačiau pasireiškė ir fizikinė adsorbcija. Didžiausia sorbcine geba išsiskyrė lateritas, toliau seka getitas, magnetitas ir hematitas. Tai susiję su savituoju paviršiaus plotu, laterito jis yra didžiausias (81,2  $\text{m}^2/\text{g}$ ), o hematito mažiausias – 3,77  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Kitame darbe [14] gamtiniai geležies oksidai getitas ir hematitas buvo tiriami kaip potencialūs  $\text{Se}(\text{IV})$  ir  $\text{Se}(\text{VI})$  adsorbentai. Atliktos dvi tyrimų serijos: viena skirta sorbcijos priklausomybei nuo pradinės seleno koncentracijos tirti, antroji – tirpalo pH įtakai nustatyti. Gamtinio hematito ir getito ėminiai, surinkti Ispanijoje, buvo susmulkinti ir persijoti, gautos 0,25 mm dydžio dalelės. XRD analizė parodė, kad getitas ir hematitas sudarytas iš geležies oksihidroksidų ir kvarco priemaišos. Tyrime naudoti seleno(IV) ir seleno(VI) šaltiniai buvo  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ir  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  druskos. Seleno koncentracija tirpale nustatyta ICP metodu. Išsiaiškinta, kad seleno(IV) ir seleno(VI) adsorbcija gali būti modeliuojama remiantis Langmiuro

izotermės modeliui, o didžiausia sorbcinė geba pasiekama tuomet, kai tirpalo terpė rūgštinė ir vyrauja  $\text{HSeO}_3^-$  ir  $\text{HSeO}_4^-$  formos dalelės.

Pastaraisiais metais didelis dėmesys skiriamas įvairių tipų pigių sorbentų, tokių kaip smėlis, ceolitai, diatomitas tyrimui. Dideliais kiekiais aptinkamos gamtinės medžiagos arba susikaupiančios pramoninės ir žemės ūkio atliekos gali būti potencialūs, nebrangūs sorbentai. Juos galima naudoti po sorbcijos nevykdant brangios regeneracijos dėl žemos jų kainos. Pavyzdžiui, smėlis padengtas gamtinės kilmės geležies(III) oksidu, išskirtu iš geležies rūdos, randamos Šiaurės Vakarų Tunise, buvo panaudotas vario(II) ir nikelio(II) jonams šalinti iš vandeninių tirpalų [15]. Šiam sorbentui apibūdinti buvo panaudota IR spektinė analizė, SEM, XRD, EDAX, kurios dėka nustatyta sorbento elementinė sudėtis. Paaiškėjo, jog geležies(III) oksidu padengto smėlio pagrindiniai komponentai yra  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Metalų jonų koncentracija tirpaluose buvo nustatyta AAS metodu. Tyrimo metu įvertinta tirpalo maišymo laiko, pH, pradinės metalų jonų koncentracijos ir temperatūros įtaka šių metalų jonų pašalinimo laipsniui. Nustatyta, kad adsorbicija yra endoterminis procesas ir kad metalų jonų sorbcija iš vienkomponenčių sistemų efektyvesnė nei iš binarinės sistemos. Apskaičiuota, kad  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Ni}^{2+}$  pusiausviroji sorbcinė geba yra atitinkamai 2,04 ir 1,0 mg/g  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Ni}^{2+}$  jonų [15].

Kitoje publikacijoje [16] pateikti nikelio(II) ir vario(II) sorbcijos tyrimai, kaip sorbentą naudojant akmens anglies deginimo atliekas gautas iš šiluminės elektrinės. Šis adsorbentas gali būti naudojamas nuotekoms, ypač susidarančioms galvanoteknikos pramonėje, valyti, nes pagrindiniai cheminiai akmens anglies pelenų komponentai yra aliuminio, silicio, geležies, kalcio ir magnio oksidai. Be to, ši medžiaga pasižymi poringumu ir dideliu savituoju paviršiumi. Vario(II) ir nikelio(II) jonų koncentracija tirpale buvo nustatyta FAAS metodu. Be to, adsorbentas apibūdintas FTIR metodu. Kaip ir kituose panašiuose tyrimuose, nustatyta, kad teršalų pašalinimo laipsnis priklauso nuo tirpalo pH, nes jo vertė turi įtakos adsorbento paviršiaus krūviui ir adsorbato jonizacijos laipsniui bei adsorbato dalelių formai. Išsiaiškinta, kad adsorbicijos efektyvumas didėja didėjant tirpalo pH iki pH 8 ir siekia apie 98 %, kai pradinė vario(II) ir nikelio(II) jonų koncentracija yra nuo 5 iki 100 mg/L. Adsorbicijos rezultatams patvirtinti, buvo atlikta prisotinto adsorbento mineralizacija naudojant karališkąjį mišinį (koncentruotų  $\text{HNO}_3$  ir  $\text{HCl}$  rūgščių mišinį (1:3)). Tyrimo autoriai mano, kad  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Ni}^{2+}$  jonų adsorbicija vyksta susidarant  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ir  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

## 1.5. Metalų jonų adsorbcijos mechanizmas

Sorbcijos procesai priklauso nuo tirpalo pH, sorbato prigimties ir koncentracijos, tirpale esančių kitų konkuruojančių sorbatų, kompleksinių junginių, sorbento sudėties ir aktyvių sorbcijos centrų koncentracijos sorbento paviršiuje. Sorbento sorbcinė geba priklauso nuo aktyvių sorbcijos centrų skaičiaus (jų tankio) ir nuo metalų jonams prieinamo paviršiaus, t.y. savitojo paviršiaus ploto. Metalų oksidų mineralai gamtinėje aplinkoje yra vieni iš svarbiausių sorbentų. Kai metalo oksido mineralas sąveikauja su vandeniu, vyksta vandens molekulių chemisorbcija ir po jos vykstanti hidrolizė, oksido paviršiuje susidaro funkcinės hidroksilo grupės. Hidroksilintas sorbento paviršius gali sugerti papildomą vandens molekulių kiekį. Sąveikaudamas su vandenine faze, kietasis sorbento paviršius įgyja elektrinį krūvį [17].

Smith, remdamais Stumm ir Morgan [17], nurodo tris pagrindines paviršiaus krūvio susidarymo priežastis: cheminę reakciją dalelės paviršiuje, kristalų defektus, paviršinio aktyvumo jonų sorbciją. Dauguma hidratuotų metalų oksidų savo paviršiuje turi funkcinę grupių. Paviršiaus krūvis gali susidaryti dėl šių grupių jonizacijos ir priklauso nuo terpės pH. Neutralaus arba šarminio pH sąlygomis paprastai susidaro neigiamas paviršiaus krūvis, rūgštinėmis sąlygomis – priešingai, paviršiuje kaupiasi protonai, suteikdami jam teigiamą krūvį:



Beveik bet kurio pH atveju, mineralo paviršiuje egzistuoja tam tikras teigiamų, neigiamų ir neutralių funkcinę grupių pasiskirstymas. Tam tikrame tarpiniame pH, kuris vadinamas nulinio krūvio tašku (*angl. point of zero charge (PZC)*), paviršiaus krūvių suma lygi nuliui:



Sorbentų kristališkumas ir jų sudėtis tiriama naudojant XRD, mikroskopinius ir spektroskopinius metodus. Paprastai, kuo kristališkesnis sorbentas, tuo mažesnė jo sorbcinė geba metalo jonams. Sorbcijos reakcijoms, vykstančioms kietame paviršiuje, turi įtakos tirpalo sudėtis, todėl pageidautina atlikti kruopščią tirpalo cheminę analizę, apibūdinančią sorbcinę sistemą. Ji parodo tirpale esančių sorbatų kokybinę ir kiekybinę sudėtį, galimus kompleksuojančius junginius. Metalų jonų sorbcijai oksidų paviršiuje tirpalo pH yra vienas iš svarbiausių veiksnių. Paprastai katijonų adsorbcija didėja didėjant pH ir pasiekia didžiausią laipsnį pH intervale apimančiame 1 - 2 vienetus. Ši pH sritis būdinga tam tikram adsorbatui ir šiek tiek mažesniu laipsniu – tam tikram adsorbentui. Kai adsorbato koncentracija pastovi, didinant adsorbento kiekį, adsorbcijos pH sritis slenkasi į mažesnių verčių pusę, jeigu adsorbatai yra katijonai. Priešingai, kai katijoninio adsorbato koncentracija didėja, o adsorbento kiekis išlieka toks pats, adsorbcijos pH sritis slenkasi į didesnių verčių pusę. Metalų jonų kompleksų su ištirpusiais ligandais susidarymas gali turėti teigiamos arba neigiamos įtakos sorbcijos reakcijoms. Paprastai, kompleksų su neorganiniais ligandais susidarymas

trukdo metalų jonų adsorbicijai. Tačiau metalų jonų kompleksai su organiniais ligandais, turinčiais ne vieną funkcinę grupę arba su tokiais neorganiniais ligandais, kaip  $\text{SCN}^-$  ir  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , palankūs metalų jonų sorbcijai, nes adsorbato ryšiai su kietu paviršiumi susidaro ir per ligandų funkcinės grupės [17].

Sorbcijos reakcijos priklauso ir nuo temperatūros. Visų pirma, nuo temperatūros priklauso sorbuojamų dalelių cheminė forma, o nuo jos priklauso sorbcijos reakcijos. Machesky nurodo, kad nuo temperatūros priklauso sorbento paviršiaus krūvis – metalų oksidų mineralų nulinio krūvio taškas linkęs didėti, temperatūrai mažėjant [18]. Mineralų sorbentų hidratacijos laipsnis gali keistis kintant temperatūrai [19]. Tyrimai rodo, kad mažėjant temperatūrai, katijonų specifinė sorbcija turi tendenciją mažėti. Manoma, kad metalų jonų sorbcija oksidų mineralais vyksta dėl nespecifinės elektrostatinės sąveikos arba dėl specifinės cheminės sąveikos su oksido paviršiumi. Nespecifinės sorbcijos atveju, metalų jonų sorbcija vyksta priešingą krūvį turinčiame paviršiuje, tačiau ši sorbcija vyksta silpnai neutraliame ar to paties krūvio paviršiuje. Be to, didėjant joninei jėgai, sorbcija mažėja. Specifinės sorbcijos atveju, joninė jėga ir sorbento paviršiaus krūvis tokios įtakos neturi. Tam tikro jono giminingumo sorbentui matas yra to jono sorbcijos atrankumas. Kuo mažesnei pH vertei esant, katijonas gali sorbuotis, tuo didesnis jo giminingumas sorbentui. Paprastai jonų, turinčių krūvį +1, išskyrus  $\text{H}^+$ , sorbcija nėra specifinė, o pereinamųjų metalų katijonų, turinčių krūvį 2+, atrankumas didesnis negu šarminių žemių metalų jonų. Pastebėtas svarbus ryšys tarp metalų jonų atrankumo ir jų hidrolizės laipsnio. Nors egzistuoja tam tikri skirtumai, daugeliui metalų oksidų galioja tokia katijonų atrankumo eilė:  $\text{Cr} \geq \text{Pb} \geq \text{Cu} > \text{Co} \geq \text{Zn}$  ir  $\text{Ni} \geq \text{Cd}$ . Gamtinėse sistemose didelę reikšmę turi sorbcijos reakcijų greitis. Mechanizmai, kurie nulemia šių reakcijų greitį, dar nėra pakankamai išsiaiškinti. Manoma, kad sorbcija vyksta dviem stadijomis. Pirmojoje metalų jonai sorbuojasi išoriniame paviršiuje, tarp jo ir supančio tirpalo greitai nusistovi pusiausvyra. Kai maišymas pakankamai geras, šios reakcijos greitis yra gana didelis – paprastai nuo kelių sekundžių iki kelių minučių. Antrosios stadijos metu metalų jonai lėtai difunduoja prie vidinių sorbcinių centrų [17].

## **1.6. Nanoadsorbentų sintezė ir panaudojimas**

Nanoadsorbentų naudojimas – vienas iš perspektyvių aplinkos apsaugoje taikomų valymo metodų, kurių dėka galima išvalyti didelius nuotekų kiekius per trumpą laiką. Pastarųjų metų tyrimai parodė, kad daugelis nanodydžio metalų oksidų (NMO) pasižymi didele sorbcine geba ir atrankumu sunkiųjų metalų jonams, todėl pavyksta juos pašalinti tenkinant didėjančius griežtus reikalavimus [20]. Vis tiksliai, mažėjant metalų oksidų dalelių dydžiui nuo mikrometrinio iki nanometrinio lygio ir didėjant paviršinei energijai, neišvengiamai mažėja jų stabilumas. Taigi,

veikiant Van der Valso jėgoms ir kitos sąveikoms, NMO yra linkę sudaryti aglomeratus. Tokiu būdu, jų sorbcinė geba ir atrankumas žymiai sumažėja arba net prarandamas. Be to, NMO netinka naudoti kolonėlėse ir kitose pratekančiose sistemose, todėl norint pritaikyti NMO nuotekoms valyti, jais turi būti impregnuotas poringas pagrindas, tokiu būdu suformuojant adsorbentus iš kompozicinių medžiagų. Impregnavimui tinkamu poringu pagrindu gali būti aktyvintosios anglis, gamtinės medžiagos, sintetiniai polimerai. Be tradicinių NMO, ypač didelio dėmesio susilaukia magnetiniai NMO, kadangi juos lengva atskirti nuo vandens, veikiant magnetiniam laukui. Nanodydžio geležies oksidai (NFeO) dėl didelio geležies junginių paplitimo gamtoje ir dėl pakankamai nesudėtingos sintezės laikomi nebrangiais adsorbentais toksiškų metalų sorbcijai. Kadangi geležis yra gamtai nedarantis žalos elementas, NFeO gali būti nukreipiami tiesiai į užterštas vietas, nesibaiminant dėl antrinio užterštumo. Sunkiųjų metalų jonų šalinimas iš vandens ir nuotekų intensyviai tyrinėjamas naudojant šiuos NFeO: getitą ( $\alpha$ -FeOOH), hematitą ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), amorfinius hidratuotus geležies oksidus, maghemitą ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetitą (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ir mišrų adsorbentą (Fe+Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>). Šių adsorbentų pranašumas yra greita adsorbicinių procesų kinetika, didelė adsorbicinė geba ir polinkis sorbuoti sunkiųjų metalų jonus iš vandens ir nuotekų. Vis tik, siekiant platesnio praktinio pritaikymo, reikėtų išspręsti išskylančias technines kliūtis, pavyzdžiui, naudojant NMO vandeniniuose tirpaluose, NMO dalelės linkusios sulipti į didesnio dyžio daleles, todėl adsorbicinė geba sumažėja. Be to, įdomus, bet sudėtingas iššūkis yra efektyvus ir nebrangus panaudotų NMO išskyrimas iš vandens ar nuotekų. Taip pat opi problema yra ir NMO pritaikymas naudoti adsorbicinėse kolonėlėse. Džiugina tai, kad naujos kompozicinės medžiagos, pagamintos NMO pagrindu, galėtų efektyviai išspręsti šias technines problemas. Uždaviniai, kuriuos reikia spręsti – tai adsorbentų gavimas iš kompozicinių medžiagų, kuriose būtų geras sukibimas tarp pagrindo ir MNO, taip pat reikia rasti būdus, kuriais remiantis būtų užtikrintas ilgalaikis kompozicinių adsorbentų veikimas [20].

Švino(II) jonams iš vandeninių tirpalų adsorbuoti, buvo susintetintos įvairios morfologijos ir mikrostruktūros CuO nanodalelės, kurių forma, priklausomai nuo sintezės būdo, gali būti įvairi: ovalios dalelės, lapeliai, maži vamzdeliai, poringos nanoplokštelės [21]. Susidariusios CuO nanostruktūros apibūdintos XRD, TEM ir EDS metodais, o jų paviršiaus plotas nustatytas naudojant automatizuotą dujų sorbcijos sistemą. Nustatyta įvairių fizikocheminių rodiklių (pH, pradinės metalų jonų koncentracijos, sąveikos trukmės) įtaka. Išsiaiškinta, kad optimalus tirpalo pH švino(II) jonų adsorbicijai yra pH 6,5, o optimalus sąveikos laikas – 4 valandos. Kiti tyrėjai [21] taip pat pastebėjo, kad metalų jonų sorbcijos geležies(III) oksidu procesas slenkasi į dešinę, kai H<sup>+</sup> jonų koncentracija mažėja:



čia M<sup>2+</sup> – metalo jonas.



Didžiausia sorbcinė geba ovaliomis dalelėmis, lapelių formos, vamzdelių ar nanoplokštelių nanostruktūromis svyravo nuo 115 iki 125 mg Pb(II)/g. Šiuo tyrimu įrodyta, kad CuO nanostruktūros yra efektyvus adsorbentas švino(II) jonams šalinti iš vandeninių tirpalų. Švino(II) jonų koncentracija tirpaluose buvo nustatyta atominės absorbcijos spektrofotometrijos metodu [21].

Nanoadsorbentų grupei priklauso ir geležies(III) oksido nanodalelės: magnetito, hematito ir maghemito. Hematitas ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) yra stabiliausia geležies(III) oksido forma, kuri susilaukia didelio viso pasaulio tyrėjų dėmesio, nes yra nebrangi, efektyviai veikianti, netoksiška, aplinkai draugiška medžiaga, kurią galima panaudoti įvairiose srityse: aplinkos apsaugoje, katalizėje, biomedicinoje, energijos virsmams ir energijos kaupimui [22, 23].  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> naudojamas dujų jutikliams [23], pigmentams, elektromagnetines bangas sugeriančioms medžiagoms gaminti ir kaip elektrodo medžiaga ličio jonų galvaniniuose elementuose. Hematitas gali būti įvairios morfologijos, jis pasižymi dideliu aktyvumu adsorbcijos procesuose. Hematitas naudojamas kaip sorbentas sieros turinčioms dalelėms šalinti iš dujų ir H<sub>2</sub>S dujoms skaidyti. Literatūroje nurodoma, jog 3D gėlių tipo nanostruktūrizuotas  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gali pašalinti įvairius teršalus iš vandens, o kalafiorų formos  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mikrostruktūros gali pašalinti iš nuotekų organinį dažiklį Kongo raudonąjį ir sunkiųjų metalų (chromo ir švino) jonus. Nanodydžio  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gali būti gautas įvairių formų: nanokubelių, nanosferų, nanovamzdelių, nanodalelių, nanovielelių, nanožiedų. Hematitą galima gauti įvairiais metodais, tačiau dauguma metodų apima keletą stadijų, būtini įvairūs reagentai, kartais gana brangūs, o didelės apimties sintezei reikia turėti pakankamai sudėtingą aparatūrą. Dėl šių priežasčių hematito sintezė iš atliekų nesusilaukė pakankamo dėmesio, nors efektyvus antropogeninių atliekų panaudojimas svarbus ir ekonominiu, ir aplinkosauginiu požiūriu [22].

Hematito ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) savybės labai priklauso nuo dalelių dydžio, morfologijos ir struktūros. Pastaruoju metu sintetamos įvairių pavidalų  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostruktūros: vienmatės nanovielelės ir nanovamzdeliai, dvimatės plėvelės ir dribsniai, trimatės poringos, skylėtos struktūros. Sintezė atliekama įvairiais metodais: zolių-gėlių, elektrostatinio išpurškimo ir nusodinimo, hidroterminiu ir formavimo metodais. Dujų jutikliams gaminti ypač pageidautinos nanostruktūros su poringomis sienelėmis ir ertmėmis [23].

Nors geležies oksidams sintetinti pasiūlyta daug įvairių būdų, tačiau manoma, kad hidroterminis procesas dėl ekonominių priežasčių ir ekologiškumo yra pats efektyviausias. Be to, taikant šį metodą, gautų oksidų morfologija, kristališkumas, dalelių dydis ir savybės gali būti lengvai keičiamos, keičiant reakcijos sąlygas: temperatūrą, slėgį, tirpalo pH, reakcijos laiką, reagentų koncentracijas, tirpiklį, paviršinio aktyvumo medžiagas ir t.t. Viename iš darbų [24] geležies(III) oksidų getito ir hematito įvairių formų nanodalelės buvo susintetintos paprastu hidroterminiu metodu, naudojant kaip pirmtaką Fe<sup>3+</sup> jonus, ekstrahuotus ir atskirtus nuo cinko(II) jonų iš dirbtinio metalų išdininimo tirpalo, kuris savo sudėtimi imitavo panaudotą cinko ir geležies

ėsdinimo tirpalą. Ištirta tirpalo pH ir sintezės laiko įtaka paruošto  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> struktūrai ir morfologijai. Nustatyta, kad įmanoma kontroliuoti dalelių dydį ir formą, reguliuojant pradinio tirpalo pH ir keičiant sintezės laiką. Parinkus tinkamas sąlygas gautos vienodo dydžio nanokristalinės struktūros: strypelių formos  $\alpha$ -FeOOH (getitas) ir heksagoninės struktūros  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematitas). Susintetintų produktų morfologija ir struktūra detaliai ištirta XRD, TEM ir Raman spektroskopijos metodais. Pasiūlytas  $\alpha$ -FeOOH ir  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodalelių susidarymo mechanizmas. Kai į tirpalą, turintį Fe<sup>3+</sup> jonų, pridedama NaOH tirpalo, pirmiausiai Fe<sup>3+</sup> jonai hidrolizuojasi ir susidaro Fe(OH)<sub>3</sub>, kuris vėliau transformuojasi į getito  $\alpha$ -FeOOH fazę. Po to, vykstant dehidratacijos procesui kietoje fazėje, susidaro  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hematitas:



Kitame darbe [23] poringas žemės riešutų formos  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> susintetintas hidroterminiu metodu, o poringumas suteiktas jo kristalus disperguojant oksalo rūgšties tirpale. Pasibaigus tokiai ėsdinimo reakcijai, vykstančiai kambario temperatūroje iki 7 valandų, susidaro  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su tolygiai pasiskirsčiusiomis poromis. Gauto poringo  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> struktūra ir fazinė sudėtis ištirta XRD metodu, o morfologija ir mikrostruktūra išanalizuota FESEM ir TEM metodais. Keičiant ėsdinimo laiką galima gauti  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostruktūras su skirtingu bendruoju porų tūriu ir vidutiniu porų dydžiu. Nustatyta, kad paruoštas poringas  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, panaudotas dujų jutikliuose, pasižymi dideliu jautrumu nustatant toksiškas ir degias medžiagas (etanolio, acetono, metanolio, butanolio, izopropanolio garus). Ličio jonų akumuliatoriuje  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaip anodinei medžiagai būdinga didelė ličio saugojimo talpa, kuri žymiai didesnė negu neporingo  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Cheminio nusodinimo metodu buvo gautos  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grynos nanodalelės ir nanodalelės su įterptu nikelio(II) [25]. Nusodinimo metodas, kai į geležies(III) sulfato tirpalą lašinamas šarmo tirpalas, o susidariusi suspensija brandinama, yra paprasčiausias ir efektyviausias geležies(III) oksido nanodalelėms gauti. Nusodinimo procesą sudaro dvi pakopos. Pirmą pakopą – metalų užuomazgų susidarymas, vyksta greitai, vėliau jos lėtai auga difunduojant ištirpusioms dalelėms prie kristalo paviršiaus.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodalelėms susidaryti yra palanki aukšta temperatūra. Hematitas – termodinamiškai stabili geležies(III) oksido fazė, jo nanodalelės gali būti gautos temperatūroje intervale nuo 400 iki 700 °C. Kambario temperatūroje jam būdingas silpnas feromagnetizmas, tačiau į kristalinę gardelę įterpus nikelio(II) jonų feromagnetinės savybės stiprėja. Nustatyta, kad geležies(III) oksido nanodalelių puslaidininkinės savybės sustiprėja proporcingai įterptam nikelio(II) kiekiui. Nusodinimo metodu gautų nanodalelių kristalinė struktūra apibūdinta XRD metodu, o jų dydis, morfologija ir elementinė analizė atlikta SEM metodu. XRD, FTIR ir EDS tyrimai patvirtino, kad  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sudėtyje yra nikelio(II).

Mišrios magnetito-hematito nanodalelės buvo susintetintos keliais skirtingais metodais: nusodinimu įprastinėmis sąlygomis arba N<sub>2</sub> atmosferoje, citrato-nitrato, glicino-nitrato ir mikrobangų-citrato metodais [26]. Paruošti adsorbentai buvo apibūdinti XRD bei HRTEM metodais. Nustatyta, kad dalelių dydis, adsorbentų morfologija ir sudėtis priklauso nuo sintezės metodo. Taigi, sintezės metodas turi įtakos ir gautų adsorbentų sorbcinei gebai. Magnetito-hematito nanodalelės, kurių dydis svyravo nuo 4 iki 52 nm, buvo panaudotos švino(II), kadmio(II) ir chromo(III) jonų adsorbicijai iš vandeninių tirpalų. Ištirta, kad didelę įtaką adsorbicijos procesui turi sistemos pH, kadangi jis nulemia kietų dalelių paviršiaus krūvį bei adsorbuojamų dalelių cheminę formą bei jų jonizacijos laipsnį. Vandeniniuose tirpaluose geležies(III) oksido dalelės yra hidratuotos. Jų paviršių dengia FeOH grupės. Paviršinis krūvis susidaro dėl šių grupių amfoterinės disociacijos. Hidroksilo grupės, esančios paviršiuje, gali reaguoti su H<sup>+</sup> ir OH<sup>-</sup> jonais, todėl nanodalelių paviršius tampa, priklausomai nuo tirpalo pH vertės, teigiamas (FeOH<sub>2</sub><sup>+</sup>) arba neigiamas (FeO<sup>-</sup>):



Švino(II), chromo(III) ir kadmio(II) jonų adsorbicija magnetito-hematito nanodalelėmis buvo tiriama plačiame pH verčių intervale nuo 2 iki 12 [26]. Kai pH vertė maža, sorbento paviršius turi teigiamą krūvį, todėl teigiami metalų jonai negali būti specifiskai adsorbuoti paviršiuje, nes šiai adsorbicijai trukdo H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> jonai. pH vertei didėjant, adsorbento paviršius tampa neigiamas ir metalų jonų adsorbicija didėja, kadangi adsorbicijos proceso metu vyraujanti sąveika yra elektrostatinė sąveika. Iš tirpalo gali adsorbuotis ne tik laisvi metalų jonai, bet ir jų hidrolizės produktai, pavyzdžiui: Pb(OH)<sup>+</sup>, Pb<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub><sup>+</sup>, Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>2+</sup>, Pb<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>4+</sup>, Pb<sub>6</sub>(OH)<sub>8</sub><sup>4+</sup>, Cr(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cr<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>5+</sup>, Cd(OH)<sup>+</sup>, Cd<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub><sup>3+</sup>. Nustatyta, kad didžiausias švino(II), kadmio(II) ir chromo(III) adsorbicijos iš pradinės 2 mg/L koncentracijos tirpalų efektyvumas, siekiantis 99 %, galimas tuomet, kai tirpalo pH 7. Didėjant tirpalo pH, adsorbicijos efektyvumas mažėja, nes tirpale susidaro neigiamą krūvį turintys jonai: Pb(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, Pb(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> ir HPbO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cr(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cd(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, kurie negali būti adsorbuoti magnetitu, turinčiu to paties ženklo krūvį.

Viename iš tyrimų pateikiami įvairių sunkiųjų metalų (Fe<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> ir Cu<sup>2+</sup>) adsorbicijos magnetito nanostrypeliais, susintetintais elektrocheminiu metodu, rezultatai [27]. Geležies(III) oksido (magnetito) nanostrypeliams gauti panaudota elektrocheminė celė, sudaryta iš trijų geležies elektrodų (dviejų katodų ir vieno anodo), kurie panardinti į 2 M KOH tirpalą. Tekant elektros srovei geležinis anodas oksiduojasi iki geležies(III) oksido nanodalelių. Paruošto magnetito savybės ištirtos XRD, SEM ir TEM metodais. Nustatyta, kad nanostrypelių skersmuo yra apie 55 – 65 nm, o ilgis 900 – 1000 nm. Tyrėjai tvirtina, kad sunkiųjų metalų jonų pusiausviroji adsorbicija

magnetito nanostrypeliais atitiko Langmiuro izotermės modelį, o kinetiniai duomenys parodė, kad adsorbicija gali būti aprašyta pseudoantrojo laipsnio lygtimi.

Geležies(III) oksido nanodalelių sintezei taikomi įvairūs metodai, kai kurie iš jų remiasi toksiškų, degių ir brangių cheminių reagentų naudojimu, todėl pastaraisiais metais populiarėja biogeninė (žalioji) nanodalelių sintezė. Jai atlikti naudojami įvairių augalų ekstraktai. Biosintezės procesas tampa greitu ir nekenksmingu. Geležies(III) oksido nanodalelių sintezei iš bevandenio geležies(III) chlorido buvo panaudotas *Aloe vera* lapų ekstraktas [28]. Šis ekstraktas – tai heterogeninis mišinys, kuriame 98,5 % sudaro vanduo, o likusią dalį – įvairūs junginiai: antrachinonai, angliavandeniai, sacharidai, vitaminai, fermentai, aminorūgštys ir baltymai. Organiniai polisacharidai ir antrachinonai turi įtakos geležies(III) oksido nanodalelių formavimuisi, o aminorūgštys veikia kaip susidariusių nanodalelių stabilizatoriai. *Aloe vera* ekstrakto pH = 8,2, todėl šarminė terpė leidžia paversti  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$  junginiu. Toliau veikiant biomolekulėms, pavyzdžiui polisacharidams,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  virsta  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Susidariusias nanodaleles stabilizuoja aminorūgštys (alanino, glicino), susidarant chelatiniams junginiams. Aminorūgštyse esančios amino- ir karboksi- grupės dalyvauja ryšio su metalų jonais sudaryme. Tai apsaugo susiformavusias daleles nuo stambėjimo ir nanodalelių agregacijos. Šiuo būdu gautas nanosorbentas išbandytas vandeniui valyti nuo arseno(V), kurio pradinė koncentracija vandenyje svyravo nuo 2 iki 30 mg/l. Nustatyta, kad nanodalelės pasižymi didele sorbcine geba (38,5 mg/g) ir pranoksta kitais būdais susintetintus neorganinius oksidų tipo adsorbentus. Taip pat pabandyta arsenu(V) prisotintas nanodaleles panaudoti spalvotam stiklui gauti, kuris tiktų buteliams ir statybiniam stiklui gaminti [28].

Fluorido jonams šalinti iš geriamojo vandens buvo panaudotas hidratuotas geležies(III) oksidas ir jo adsorbcinė geba palyginta su keturiais anijonitais bei dviem metalų oksidų adsorbentais: cirkonio(IV) hidroksidu ir  $\alpha$ -aliuminio oksidu [29]. Adsorbentai apibūdinti taikant XRD, SEM, FTIR metodus. XRD analizė parodė, kad hidratuotas geležies(III) oksidas ir cirkonio(IV) hidroksidas yra amorfiniai, o  $\alpha$ -aliuminio oksidas – kristalinės struktūros. Palyginus FTIR spektrus, gautus prieš ir po fluoridų adsorbcijos, nustatyta, kad po adsorbcijos žymiai sumažėjo intensyvumai smailių, atitinkančių hidroksilo grupes ir vandens molekules. Daroma išvada, kad hidroksilo grupės ir vandens molekulės turi didelės įtakos fluorido jonų adsorbcijai. Remiantis eksperimentiniais rezultatais padaryta išvada, kad hidratuotas geležies(III) oksidas turi didesnę sorbcinę gebą negu likusieji septyni tyrime naudoti adsorbentai. Be to, nustatyta, kad fosfato ir sulfato jonai, esantys vandenyje, sumažina fluorido jonų adsorbciją, o nitrato ir chlorido jonų įtaka fluorido jonų adsorbcijai nedidelė. Fluorido jonus iš hidratuoto geležies(III) oksido pavyko desorbuoti 0,1 M NaOH tirpalu, tačiau šiam tikslui netiko tokios pačios koncentracijos NaCl ir  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tirpalai.

Arseno(V) ir kitų joninių dalelių adsorbicijai iš vandeninių tirpalų tirti, paruoštas granuliuotas geležies(III) hidroksidas ir apibūdintos jo fizikinės savybės SEM, XRD metodais, nustatytas savitojo paviršiaus plotas. Adsorbentas gautas naudojant kaitaliojamą šaldymo ir atšildymo procedūrą. Paruošto adsorbento fizikinės savybės palygintos su analogišku komerciniu produktu bei tokiu pačiu adsorbentu, paruoštu kambario temperatūroje [30].

Buvo tiriamas arseno(V) adsorbicijos hidratuotu, granuliuotu geležies(III) oksidu mechanizmas [31]. Remiantis sorbcijos pusiausvyros tyrimais, nagrinėta arseno(V) dalelių cheminės formos ir jų komplekso su granuliuotu geležies(III) hidroksido paviršiumi susidarymo įtaka. Eksperimentiniai duomenys neblogai atitiko Langmuir modelį, nors sorbato ir sorbento ryšio mechanizmas apibūdintas kaip sudėtingas. Eksperimentai, atlikti naudojant minikolonėlę, parodė, kad arseno(V) sorbcija iš vandeninio tirpalo yra efektyvi, kai  $\text{pH} = 7 - 8$ , o desorbicija galima naudojant praskiestą mineralinę rūgštį. Tyrėjai daro išvadą, kad granuliuotas geležies(III) hidroksidas gali būti naudojamas As(V) iš vandens šalinti. Nustatyta, kad eksperimento sąlygomis geležies išsiskyrimas iš adsorbento yra nežymus.

Išsiaiškinta [32], kad granuliuoto geležies(III) hidroksido prigimtis amfoterinė, nes jis kontroliuojamos pH vertės sąlygomis iš vandeninių tirpalų gali adsorbuoti ne tik anijonus, bet ir kadmio(II) jonus. Šaldymo/šildymo būdu arba kambario temperatūroje susintetinto granuliuoto geležies(III) hidroksido sorbcinė geba palyginta su komercinio produkto geba, kai arseno(V) adsorbicija vyko konkurencinėmis sąlygomis iš tirpalų su fosfato ir fluorida jonais. Trukdančių anijonų įtaka tirta pusiausvyros sąlygomis ir kolonėlėje.

### **1.7. Geriamojo vandens ruošimo atliekos ir jų panaudojimas**

Požeminiame vandenyje esantys mangano(II) ir geležies(II) junginiai geriamajam vandeniui suteikia nepageidaujamą spalvą ir skonį. Iš geriamojo vandens geležis ir manganas turi būti pašalinti. Nors šie metalai ir nėra toksiški, jie suteikia geriamajam vandeniui įvairių nepageidaujamų savybių: korozinį poveikį, polinkį sudaryti nuosėdas, užkimšti vamzdžius, nudažyti skalbinius, kai kuriais atvejais vanduo įgyja metalo skonį [33]. Europos Komisija yra nustačiusi didžiausias leistinas geležies(II) ir mangano(II) koncentracijas. Europos Sąjungoje didžiausios leistinos geležies ir mangano koncentracijos yra atitinkamai 0,2 mg/L ir 0,05 mg/L. Paprastai geležies ir mangano junginiai pašalinami taikant oksidacijos procesą, po kurio vanduo filtruojamas. Oksidacija atliekama arba chemiškai, naudojant įvairius oksidatorius ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{O}_2$ ), arba mikrobiologiškai, veikiant geležį ir manganą oksiduojantiems mikroorganizmams [33]. Ištirpusios Mn(II) ir Fe(II) šalinimas iš požeminio vandens atliekamas oksidacijos, nusodinimo ir košimo pro smėlį metodais, tokiu būdu atskiriant oksiduotus netirpius

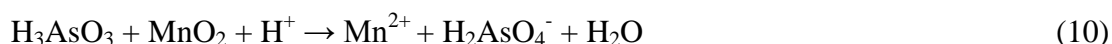
junginius. Oksidacijos procesus pagreitina specialios bakterijos – manganą ir geležį oksiduojančios bakterijos *Leptothrix ochracea* ir *Gallionella ferruginea*. Viena iš darbų [34] kinetinėmis tyrimais nustatyta, kad mangano(II) ir geležies(II) oksidacijos dalyvaujant bakterijoms greitis žymiai didesnis negu abiotinės oksidacijos. Geležies(II) oksidacija veikiant bakterijoms vyksta greičiau negu mangano(II) oksidacija. Šių reakcijų pusėjimo trukmė yra atitinkamai 0,9 ir 3,98 minutės. Tuo tarpu abiotinė geležies(II) oksidacijos, kai  $\text{pH} = 7,2$ , pusėjimo trukmė 12 minučių. Išsiaiškinta, kad mangano(II) ir geležies(II) šalinimo procesas yra pirmojo laipsnio reakcija, o dideli reakcijos greičiai parodo, kad toks metodas ekonomiškai ir palankus aplinkai, nes nereikia naudoti jokių cheminių reagentų. Susidariusios mangano ir geležies junginių nuosėdos buvo ištirtos XRD, XPS ir SEM metodais. Nustatyta, kad susidarę geležies(III) ir mangano(III/IV) oksidai koncentruojasi bakterijų paviršiuje, tai įrodo šių bakterijų katalitinį veikimą. Nuosėdų analizė parodė, kad susidarę amorfinis ferihidritas, aptikta dviejų oksidacijos laipsnių mangano (Mn(III) ir Mn(IV)).

Dažnai cheminiam arba biologiniam geležies ir mangano pašalinimui reikia skirtingų apdorojimo pakopų, nes skirtingos reakcijų sąlygos. Dėl šios priežasties išvardinti procesai yra brangūs. Be to, susidaro dideli geležies ir mangano junginių atliekų kiekiai, kurie turi būti kažkur patalpinti. Kaip alternatyva gali būti įdiegta tokia sistema, kurioje geležies ir mangano junginiai po oksidavimo nusėda specialiai įrengtame filtre vandeniui košti. Šio metodo privalumas yra tas, kad nereikia naudoti cheminių reagentų, nesusidaro atliekos. Literatūroje aprašytas tyrimas, atliktas Šveicarijoje, kuriuo buvo bandyta išsiaiškinti, ar galima identifikuoti geležies ir mangano fazes, susidariusias tokiam filtre ir nustatyti, kokie mineralai nusėdo, ar yra filtre tam tikros zonos, kuriose nuosėdos labiau linkusios kauptis [33]. Remiantis šiais tyrimais bandyta atsakyti į klausimą, koks yra filtro užsikimšimo pavojus, kiek laiko jis gali tarnauti. Tyrimai atlikti taikant XRD metodą, Mössbauer spektroskopiją (branduolinį gama rezonansą) ir cheminius tirpinimo metodus. Filtre susikaupusiems geležies ir mangano mineralams apibūdinti, mėginiai buvo tirpinami 5 M druskos rūgštyje, 0,114 M askorbo rūgštyje ir titano(III)-EDTA kompleksinio junginio 0,008 M tirpale. Mineralus ištirpinus druskos rūgštyje, nustatomas visas mangano ir geležies kiekis, ekstrahuojant EDTA-titano(III) tirpalu ištirpinami beveik visi geležies oksidai, išskyrus magnetitą, todėl galima nustatyti geležies oksidų bendrą kiekį. Askorbo rūgštis ištirpina tik Fe(III) oksido amorfinę frakciją, todėl skirtumas tarp rezultatų, gautų panaudojus EDTA-Ti(III) kompleksą ir askorbo rūgštį, leidžia nustatyti kristalinių geležies oksidų kiekį. Tyrimai parodė, kad praėjus dešimčiai metų nuo filtro naudojimo pradžios, geležies ir mangano koncentracija filtre padidėjo apie du kartus. Kai kuriose filtro vietose, kuriose yra daugiau karbonato mineralų, nustatyti didesni geležies ir mangano kiekiai. XRD ir Mössbauer spektroskopiniais tyrimais išsiaiškinta, kad geležis nusėdo daugiausiai Fe(III) oksido pavidalu, kuriame vyravo getito kristalinė frakcija (nuo 50 iki 100 %). Nustatyta, kad nuosėdose mangano oksidacijos laipsnis +2, greičiausiai manganas(II) egzistuoja

MnCO<sub>3</sub> pavidalu. Naudojant tris skirtingus metodus (cheminę ekstrakciją, XRD ir Mössbauer spektroskopiją) nustatytos panašios geležies oksidų koncentracijos. Tai todo, kad cheminės ekstrakcijos metodai yra patogūs ir priimtini būdai mažiems geležies ir mangano oksidų kiekiams nustatyti. Daugiausia geležies ir mangano junginių susikaupia ant smulkesnių filtro dalelių (<0,09 mm). Išmatuotos koncentracijos gerai sutapo su apskaičiuotomis, atsižvelgiant į geriamajame vandenyje esantį geležies ir mangano kiekį, filtro įrenginio dydį ir vandens košimo greitį [33].

Veikiant šiuolaikinėms vandentiekio sistemoms susidaro dideli kiekiai nuosėdų. Šios nuosėdos atsiranda vandens ruošimo proceso metu. Geležies šalinimo dumblas yra atlieka, susidaranti požeminį artezinį vandenį gryninant aeracijos būdu. Nustatyta, kad šios nuosėdos – tai įvairių junginių mišinys, kurio pagrindinės sudėtinės dalys yra geležies hidroksidai ir oksidai (FeOOH ir Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bei SiO<sub>2</sub>. Pagrindiniai mineraliniai komponentai yra ferihidritas 2,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4,5 H<sub>2</sub>O, getitas α-FeOOH ir hematitas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kvarcas SiO<sub>2</sub>, parbigitas Ca<sub>2</sub>(Fe, Mg, Sr, Ba)[PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, vivianitas Fe<sub>3</sub>[PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, buseritas MnOOH ir kaolinitas Al<sub>4</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>][OH]<sub>8</sub>.

Literatūroje aptikta publikacijų, kuriose skirtingų šalių mokslininkai panaudoto vandens valymo ar požeminio vandens gerinimo procesų atliekas panaudojo kaip adsorbentus ir atlikto adsorbcijos tyrimus susijusius su įvairių teršalų šalinimu [35-39]. Lenkijos mokslininkai vandens apdorojimo atliekas, susidarančias šalinant iš vandens geležies ir mangano junginius, tyrė arsenato ir arsenito jonų sorbcijai įvertinti [35]. Nustatyta, kad atliekose vyrauja geležies ir mangano oksidai, jų santykis Fe : Mn = 5 : 1. Adsorbentas apibūdintas XRD, SEM ir XPS metodais. Tyrimo rezultatai parodė, kad atliekos pasižymi gana dideliu savituoju paviršiumi (120 m<sup>2</sup>/g), yra amorfinės su nedidele kristalinio kvarco ir feroksihito priemaiša. Šių atliekų didžiausia sorbcinė geba, nustatyta taikant Langmuir izotermės lygtį, yra 132 mg As(III) g<sup>-1</sup> ir 77 mg As(V) g<sup>-1</sup>. XPS metodu įrodyta, kad prieš adsorbciją arsenitas oksiduojasi, susidarant Mn<sup>2+</sup> jonams:



Arsenato pašalinimo efektyvumas mažėja didėjant pH, ypač ryškus pokytis, kai pH > pH<sub>pzc</sub>. Tuo tarpu arsenito adsorbcija išlieka pastovaus dydžio ir rūgštinėje, ir neutralioje terpėje. Šių jonų sorbcija nežymiai sumažėja tik tuomet, kai pH > 10, nes sorbento paviršius įgyja neigiamą krūvį. Adsorbuoti teršalai buvo efektyviai pašalinti iš sorbento NaOH ir NaCl tirpalu. Vis tiksliai adsorbento regeneravimas buvo sudėtingas dėl atliekų fizikinės būsenos (smulkių dalelių). Šio darbo autoriai iškelia sau tikslą gauti iš atliekų pakankamai poringus sorbentus, kurie būtų sudaryti iš didesnių dalelių ir pasižymėtų geromis hidraulinėmis savybėmis.

Kanados Halifax regione arsenui(V) šalinti iš požeminio vandens, kuriame jo koncentracija apie 43 mg/l, išbandytos kietos atliekos, gautos iš penkių vandens ruošimo įmonių, naudojusią vandens apdorojimui aliuminio sulfatą, geležies sulfatą, kalkes, taip pat atliekos, susidariusios po geležies šalinimo [36]. Eksperimentai atlikti statinėmis ir dinaminėmis sąlygomis.

Nustatyta, kad didesnė adsorbcinė geba būdinga atliekoms su geležies junginiais: arseno(V) pašalinimo efektyvumas siekia 93 %, o su atliekomis, susidariusiomis panaudojus aliuminio sulfatą, arseno(V) pašalinta mažiau nei 49 %.

Rusijos mokslininkė Novoselova savo publikacijoje aprašo, kad geriamojo vandens ruošimo metu susidariusios atliekos, išdžiovintos kambario temperatūroje ir iškaitintos 1 val 850 °C temperatūroje, buvo panaudotos anglies monoksidui sorbuoti [37]. XRF spektroskopijos metodu nustatyta, kad gautame sorbente yra apie 44 % geležies, apie 35 % deguonies ir apie 6 % silicio. XRD analizės būdu nustatyti Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (apie 11 %) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (apie 31 %) ir SiO<sub>2</sub> (apie 8 %) nanokristalitai. CO adsorbcijos tyrimai atlikti 25 ir 200 °C temperatūroje. Paaiškėjo, kad po anglies monoksido adsorbcijos 200 °C temperatūroje susidaro apie 9 % silicio karbido, kuris yra moisanito struktūros. Manoma, kad susidaręs silicio karbidas galėtų būti pritaikytas gaminant elektronikos prietaisus ir grafeno sintezei.

Hematito nanomilteliai taip pat buvo gauti panaudojant dideliais kiekiais susidarančias antropogenines atliekas [22]. Geležies šalinimo dumblas buvo išdžiovintas kambario temperatūroje, sutrintas ir kaitinamas mufelinėje krosnyje vieną valandą 950 °C temperatūroje. Gautos medžiagos fazinė sudėtis ir struktūra buvo tirama XRD, IR metodais, dalelių dydis – TEM metodu, o paviršiaus plotas ir poringumas – automatinio paviršiaus ploto analizatoriumi. Nustatyta, kad gautoje medžiagoje 99 % sudaro  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kurio nanodalelių dydis lygus 42 nm. Manoma, kad gauti hematito nanomilteliai gali būti panaudoti ruošiant sorbentus, tinkamus vandeniui valyti.

Tyrimai su geriamojo vandens ruošimo metu susidarančiomis atliekomis, kurių pagrindinę dalį sudarė geležies junginiai, atlikti ir Belgijoje [38]. Palyginimui buvo naudojamas getitas (Fe(OH)O) bei gamtinis ceolitas, sudarytas didžiąja dalimi iš klinoptilolito. Nustatyta, kad atliekų savitasis paviršius didesnis negu getito, atitinkamai 170,7 ir 28,5 m<sup>2</sup>/g, todėl atliekų kaip sorbento sorbcinė geba sunkiųjų metalų atžvilgiu didesnė nuo 100 iki 400 %. Vandens apdorojimo atliekos buvo panaudotos kaip filtravimo medžiaga užterštam paviršiniam vandeniui valyti. Pavyko pašalinti apie 90 % katijoninių teršalų (Cd, Co, Ni, Pb, Zn). Šių atliekų kiekiai nėra dideli, todėl atlikti ir jų regeneravimo, naudojant EDTA tirpalą, tyrimai. Nustatyta, kad regeneruoto sorbento sorbcinės savybės panašios kaip ir nenaudoto, tai leistų naudoti minėtas atliekas platesniu mastu. Sorbcijai naudotų atliekų mineraloginė analizė atlikta taikant Rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) metodą, cheminė sudėtis nustatyta Rentgeno spindulių fluorescencijos metodu, morfologinis tyrimas atliktas naudojant skenuojančią elektroninę mikroskopiją (SEM). Sunkiųjų metalų koncentracija vandeniniuose tirpaluose nustatyta indukuotos plazmos masių spektrometrijos ir atominės absorbcinės spektroskopijos metodu.

Japonijoje buvo atlikti kadmio(II) jonų adsorbcijos tyrimai, naudojant adsorbentą, paruoštą iš geriamojo vandens ruošimo metu susidarančio dumblo [39]. Vandeniui ruošti kaip



koaguliantas yra naudojamas polialiuminio chloridas, be to, metalų jonams ir kvapui šalinti naudojamos aktyvintosios anglis, todėl susidarantis dumblas, skirtingai nei įprastinis dumblas, yra juodos spalvos. Prieš naudojimą adsorbcijos tyrimams dumblas buvo plaunamas distiliuotu vandeniu ir džiovinamas vieną parą 100 °C temperatūroje. Gauto adsorbento paviršiaus plotas ir pagrindiniai komponentai (Al, Si, Fe) nustatyti SEM/EDS metodu. Kai kurių elementų (H, N, S, U) kiekiai nustatyti elementų analizatoriumi. Kitų metalų, esančių dumble, kiekis nustatytas ICP-MS metodu, prieš tai sausą dumblą paveikus koncentruota azoto rūgštimi ir pakaitinus 120 °C temperatūroje 4 valandas. Adsorbuojamų kadmio(II) jonų koncentracija tirpale nustatyta AAS metodu. Šio tyrimo tikslas buvo išsiaiškinti, kurie dumblo komponentai turi didžiausios įtakos kadmio(II) jonų adsorbicinei gebai. Išsiaiškinta, kad svarbiausias vaidmuo sorbuojant Cd(II) jonus tenka humuso rūgštims ir geležies(III) oksidui. Dumble esančios humuso rūgštys veikia kaip chelatai, surišantys metalų jonus į kompleksinius junginius. Dumble esantis geležies(III) oksidas padidina kadmio(II) jonų adsorbiciją. Tyrimo autoriai mano, kad šiuo atveju galimas Cd<sup>2+</sup> jonų sugerties mechanizmas yra jonų mainai.

Literatūros analizė parodė, kad geležies(III) oksidu ar hidroksidu paremti adsorbentai gali būti gauti sintezės keliu, taikant įvairius sintezės metodus, tačiau jie susidaro natūraliai gamtoje arba kaip šalutinis produktas taikant vandens valymo ar gerinimo technologijas. Šiuo atveju nereikia eikvoti papildomų reagentų, o teršalų adsorbicijai panaudotas medžiagas galima pritaikyti ir kitose srityse. Mūsų žiniomis, Vilniuje, Antavilių vandentiekio komplekse geležies ir mangano šalinimo proceso metu susidaranti kietos atliekos kaip sunkiųjų metalų jonų adsorbentas dar nėra tyrinėtas. Todėl šiame magistro darbe buvo tiriama šių atliekų cheminė ir fazinė sudėtis bei sorbcinės savybės.

## DARBO TIKSLAS IR UŽDAVINIAI

**Darbo tikslas:** Atlikti sistemos: „Sunkiųjų metalų jonai - geležies(III) oksidas/hidroksidas“ kietosios ir skystosios fazių cheminę analizę ir ištirti sistemoje vykstančius sunkiųjų metalų jonų adsorbcijos procesus.

### Uždaviniai:

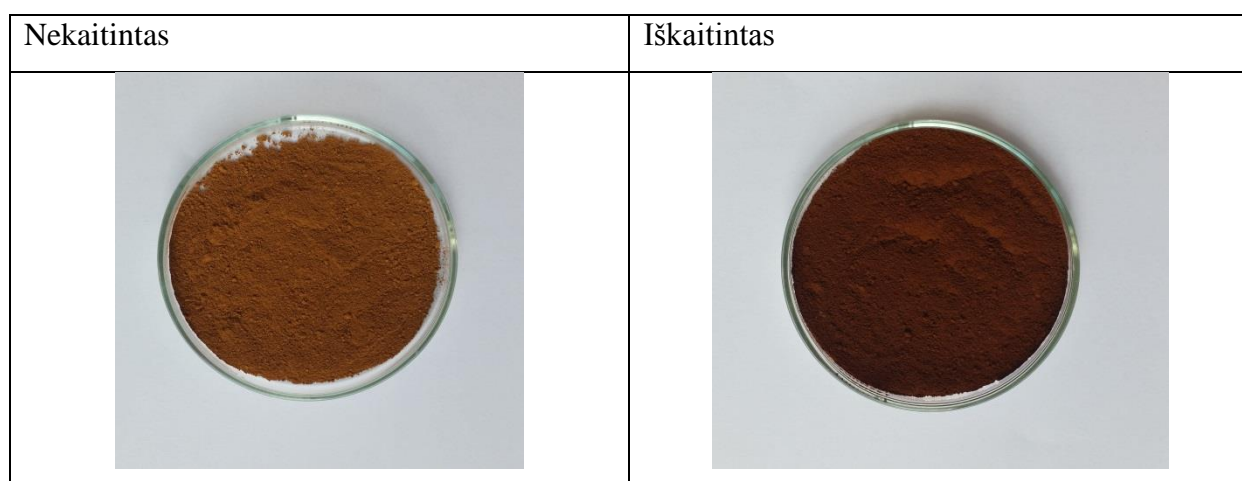
1. Ištirti geriamojo vandens ruošimo metu susidarančių nuosėdų elementinę ir fazinę sudėtį, paviršiaus morfologiją bei chemines savybes.
2. Nustatyti geležies(III) oksido/hidroksido adsorbcinę gebą sunkiųjų metalų jonams: Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II).
3. Ištirti terpės pH įtaką adsorbento stabilumui ir sunkiųjų metalų jonų adsorbcinei gebai.
4. Atlikti švino(II) ir vario(II) jonų adsorbcijos kinetikos ir pusiausvrios adsorbcijos tyrimus skirtingose adsorbcinėse sistemose.

## 2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

### 2.1. Adsorbentas ir jo paruošimas

Darbe kaip adsorbentas naudotos kietos atliekos, susidarančios geriamojo vandens ruošimo metu UAB „Vilniaus vandenys“, Antavilių vandens stotyje (1 pav.). Kietos atliekos išdžiovintos kambario temperatūroje ir susmulkintos grūstuvėlyje.

Terminio apdorojimo poveikiui įvertinti ir prieš XRD analizę miltelių pavidalo atliekos buvo kaitinamos mufelinėje krosnyje 400 – 800 °C temperatūroje.



1 pav. Geriamojo vandens ruošimo metu susidarančios kietos atliekos: a) išdžiovintos kambario temperatūroje; b) iškaitintos 800 °C temperatūroje

### 2.2. Reagentai ir aparatūra

Tyrimams naudota aparatūra:

1. Rentgeno fluorescencijos spektrometras Axios mAX PANanalytical (Olandija).
2. Rentgeno spindulių difraktometras SmartLab (Rigaku).
3. Indukuotos plazmos optinės emisijos spektrometras Perkin Elmer Optima 7000DV (JAV).
4. Skenuojantis elektroninis mikroskopas (SEM) Helios Nanolab 650 (FEI).
5. pH – metras – potenciometras inoLab pH 720 (Vokietija);
6. Mechaninė termostatuojanti purtyklė YBMT – 12 – 250 (Rusija);
7. Elektroninės svarstyklės Kern & Sohn GmbH, Vokietija, d= 0,001 g;
8. Džiovinimo spinta;
9. Elektrinė kaitlentė;

Tyrimams naudoti reagentai:

1.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Carl Roth GmbH + Co. KG);
2.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (SCS GmbH);
3.  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$  (Carl Roth GmbH + Co. KG);
4.  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (Carl Roth GmbH + Co. KG);
5.  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (Carl Roth GmbH + Co. KG);
6. KOH (Alfa Aesar);
7. 65 %  $\text{HNO}_3$  (SCS GmbH);
8.  $\text{EDTANa}_2$  (Lachema A. S.);
9. Mureksidas (Lachema A. S.);
10. Ksileno oranžinis (Fluka).
11.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Sigma – Aldrich)

### 2.3. Tirpalų ruošimas ir jų analizė

Tirpalai buvo ruošiami iš chemiškai grynų ir analizinio grynumo medžiagų. Tirpalams ruošti naudotas dejonizuotas vanduo. Tyrimams atlikti buvo paruošti šie vandeniniai tirpalai: 0,0005 M, 0,001 M, 0,002 M, 0,004 M, 0,006 M, 0,008 M, 0,01 M, 0,015 M, 0,02 M, 0,025 M, 0,03 M, 0,04 M, 0,05 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 0,01 M, 0,015 M, 0,02 M, 0,025 M, 0,03 M, 0,04 M, 0,05 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , 0,1 M  $\text{HNO}_3$ , 0,1 M HCl, 0,1 M KOH, 0,1 M  $\text{CdCl}_2$ , 0,1 M  $\text{ZnSO}_4$ , 0,1 M  $\text{NiSO}_4$ , 0,005 M  $\text{EDTANa}_2$ .

Švino(II) ir vario(II) jonų koncentracija didesnės koncentracijos tirpaluose nustatyta kompleksonometrinio titravimo metodu naudojant 0,005 M EDTA dinatrio druskos tirpalą ir metalo indikatorius mureksidą (vario(II) jonams) ir ksileno oranžinį (švino(II) jonams), o reikiamai tirpalo terpei (pH 6) palaikyti naudotas urotropinas.

Metalų druskų tirpalų pH pradinė vertė reguliuota naudojant 0,1 M KOH ir 0,1 M  $\text{HNO}_3$  ar 0,1 M HCl tirpalus.

### 2.4. Instrumentiniai kietosios ir skystosios fazės tyrimo metodai

#### 2.4.1. Rentgeno spindulių fluorescencinė analizė

Bandinių cheminės sudėties analizė atlikta Rentgeno fluorescencinės spektroskopijos su bangų dispersija (XRF-WD) metodu. Naudotas spektrometras Axios mAX (PANalytical, Olandija) su 4 kW Rentgeno spindulių vamzdžiu su Rh anodu. Tyrimų rezultatai apdoroti naudojant beetaloninės kiekybinės elementinės analizės programinę įrangą Omnian (PANalytical). Cheminė sudėtis patikslinta naudojant etalonus ESK, IMZ-267, PI 3.13, NCSDC18013 ir NCSDC60105.

Tyrimams mėginiai paruošti sumalant medžiagą iki mikroninio dydžio dalelių (rotaciniame malūne 550 aps./min malant 5 min.) ir suspaudžiant 37 mm skersmens tabletes (naudotas hidraulinis presas, suspaudimui panaudota jėga 150 KN/cm<sup>2</sup>).

Tyrimus atliko dr. Vidas Pakštas, FTMC.

#### **2.4.2. Rentgeno spindulių difrakcijos analizė**

Bandinių fazinė analizė atlikta naudojant Rentgeno spindulių difraktometrą SmartLab (Rigaku) su 9 kW besisukančio Cu anodo Rentgeno spindulių vamzdžiu. Analizei naudota duomenų apdorojimo programa PDXL2 su PDF-4+ (2013) kristalinių junginių duomenų baze. Rentgenogramos užrašytos 2  $\theta$  – 15-75 laipsnių intervale, matavimų žingsnis 0,02 laipsnio, detektoriaus judėjimo greitis 1 laipsn./min.

Tyrimus atliko dr. Vidas Pakštas, FTMC.

#### **2.4.3. Skleidžiančioji elektroninė mikroskopija (SEM)**

Bandiniai dėl blogo paviršinių sluoksnių laidumo buvo padengiami vakuuminiam įrenginyje Quorum Q150T ES (Quorum) anglies sluoksnėliu. Bandiniai buvo tiriami skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) Helios Nanolab 650 (FEI). Greitinanti įtampa 2 kV. Paviršiaus vaizdas buvo registruojamas antriniais elektronais.

Tyrimus atliko dr. Aušra Selskienė, FTMC.

#### **2.4.4. Indukuotos plazmos optinės emisijos spektroskopija**

Mažoms vario(II), švino(II), geležies(III), nikelio(II), kadmio(II), cinko(II) jonų koncentracijoms nustatyti buvo naudojamas indukuotos plazmos optinės emisijos spektrometras (Perkin Elmer Optima 7000DV, JAV). Matavimai atlikti prie bangos ilgio  $\lambda_{Pb} = 220,353$  nm,  $\lambda_{Cu} = 327,393$  nm,  $\lambda_{Fe} = 238,204$  nm,  $\lambda_{Ni} = 231,60$  nm,  $\lambda_{Zn} = 213,857$  nm,  $\lambda_{Cd} = 228,802$  nm. Vario(II), švino(II) ir geležies(III) koncentracijai nustatyti, prietaiso kalibracijai naudoti standartizuoti 1,00 mg/l 10,0 mg/l, Cu(II), Pb(II) ir Fe(III) jonų tirpalai (Perkin Elmer, JAV), kalibracinės kreivės koreliacijos koef.= 0,999992.

## 2.5. Geležies(III) oksido/hidroksido fizikinių ir cheminių savybių tyrimas

Vandeninės atliekų (geležies(III) oksido/hidroksido) suspensijos pH vertei nustatyti, užvirinama 300 ml distiliuoto vandens ir greitai atvėsinama iki kambario temperatūros, išmatuojamas pH. Tada pasveriami po 0,5 g sorbento ir užpilama skirtingo tūrio virinto distiliuoto vandens porcijomis (10 ml, 30 ml, 50 ml, 75 ml, 100 ml). Po 3 parų tirpalai filtruojami ir išmatuojamos filtratų pH vertės [40].

Sorbento nulinio krūvio taškui nustatyti, į dešimt kolbučių suberiama po 100 mg adsorbento ir užpilama 50 ml skirtingos pH vertės (nuo pH 3 iki pH 12) 0,1 M KNO<sub>3</sub> tirpalo. Skirtingos pH vertės 0,1 M KNO<sub>3</sub> tirpalai gauti pridodant reikiamus 0,1 M HNO<sub>3</sub> ir 0,1 M KOH tirpalų tūrius. pH-metrui kalibruoti naudoti standartiniai pH 4,00; pH 7,00 ir pH 10,00 tirpalai [41].

## 2.6. Sunkiųjų metalų jonų adsorbcijos lyginamoji charakteristika

Sunkiųjų metalų jonų (Pb(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II)) adsorbcijos pusiausvyra buvo tiriama statiniu metodu: tam tikra adsorbento (geležies(III) oksido/hidroksido arba reagentinio geležies(III) oksido) masė (0,200 g) užpilama 25 ml 0,01 M druskos tirpalu. Taigi, sorbento masės (g) ir tirpalo tūrio (ml) santykis yra 1 : 125.

Pusiausvirošios adsorbcijos tyrimai atlikti kambario temperatūroje (apie 20 °C). Pradinių tirpalų pH vertės prieš sorbciją reguliuojamos 0,1 M HCl, 0,1 M HNO<sub>3</sub> arba 0,1 M KOH tirpalu.

Sorbuojamos medžiagos kiekis apskaičiuojamas iš pradinės ir pusiausvirošios koncentracijų skirtumo:

$$q = \frac{(c_1 - c_2) \cdot V}{m} \quad (20)$$

čia: q – adsorbcinė geba (sorbuotos medžiagos kiekis), mmol/g arba mg/g;

V – tirpalo tūris, l;

c<sub>1</sub> – pradinė tirpalo koncentracija, mmol/l arba mg/l;

c<sub>2</sub> – pusiausviroji tirpalo koncentracija, mmol/l arba mg/l;

m – adsorbento masė, g.

Metalo(II) jonų pašalinimo laipsnis (PL) apskaičiuojamas pagal formulę :

$$PL = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \cdot 100\% \quad (21)$$

čia: c<sub>1</sub> – pradinė tirpalo koncentracija, mmol/l arba mg/l;

c<sub>2</sub> – pusiausviroji tirpalo koncentracija, mmol/l arba mg/l.

## 2.7. Tirpalo pH įtakos adsorbento stabilumui ir švino(II) jonų adsorbacijai tyrimas

Tirpalo pH įtakai ištirti švino(II) jonų adsorbacijos geležies(III) oksidu/hidroksidu tyrimai atlikti naudojant 0,01 M koncentracijos švino(II) nitrato tirpalus, kurių pradinė pH vertė buvo 2, 3, 4, 5, 6. Tirpalų pH reguliuotas naudojant 1 M HNO<sub>3</sub>, 0,1 M KOH tirpalus. Adsorbento masės (g) ir tirpalo tūrio (ml) santykis 1 : 125.

## 2.8. Švino(II) ir vario(II) jonų adsorbacijos kinetikos tyrimas

Eksperimentai atlikti 20 °C, 40 °C, 60 °C temperatūroje. Vario(II), švino(II) jonų adsorbacijos iš vienkomponenčių tirpalų ir binarinių mišinių kinetiniai tyrimai buvo atlikti naudojant 0,01 M ir 0,005 M koncentracijų tirpalus. Sorbento ir tirpalo masės santykis 1 : 125. Pasveriami 0,800 g geležies(III) oksido/hidroksido, suberiama į 250 ml talpos kūginę kolbą ir užpilama 100 ml švino(II) ir/arba vario(II) nitrato tirpalais. Tirpalai nuolat maišomi mechaninėje maišyklėje, maišymo greitis 160 aps/min. Tam tikrais laiko tarpais (po 3, 5, 10, 20, 40, 60, 120, 180, 240 min, po paros, po 7 parų) imami skystosios fazės mėginiai (2 ml) ir filtruojami. Skysta fazė papildoma tokio paties tūrio (2 ml) pradinio tirpalo porcija. Atlikus filtrato analizę ICP-OES metodu apskaičiuotas adsorbuotų švino(II) ir vario(II) jonų kiekis (mmol/g) per laiką t. Tyrimai atlikti su trimis identiškomis adsorbentėmis sistemomis, pateikti rezultatai – aritmetinis duomenų vidurkis.

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{m} \quad (11)$$

čia: q – adsorbcinė geba (sorbuotos medžiagos kiekis), mmol/g arba mg/g;

V – tirpalo tūris, l;

c<sub>0</sub> – pradinė tirpalo koncentracija, mmol/l arba mg/l;

c<sub>t</sub> – tirpalo koncentracija laiko momentu t, mmol/l arba mg/l;

m – adsorbento masė, g.

Adsorbacijos mechanizmui tirti ir galimoms greitį limituojančioms stadijoms nustatyti taikyti keli kinetiniai modeliai. Vienas iš jų aprašomas Banghamo lygtimi [42], kurios diferencialinė forma:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{q_t}{m \cdot t} \quad (12)$$

Banghamo lygties integralinė forma:

$$q_t = K_r \cdot t^{1/m} \quad (13)$$

Reakcijos greičio konstantai K<sub>r</sub> nustatyti taikoma tiesinė lygties forma:

$$\log q_t = \log K_r + (1/m) \log t \quad (14)$$

čia, q<sub>t</sub> (mg/g) – adsorbato kiekis, sugertas per laiką t

$K_r$  – adsorbcijos greičio konstanta, o parametras  $1/m$  parodo, kokio laipsnio kinetinė lygtis būdinga nagrinėjamai sistemai.

Kitas taikytas modelis – cheminių reakcijų procesams aprašyti dažnai naudojamas pseudo-pirmojo laipsnio kinetinis modelis [43], kurio diferencialinė forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (15)$$

Išintegravus ir logaritnavus gaunama pseudo-pirmojo laipsnio modelio logaritminė forma:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (16)$$

čia,  $q_t$  (mg/g) – adsorbato kiekis, sugertas per laiką  $t$ ,

$q_e$  (mg/g) – adsorbcinė geba pasiekus pusiausvyrą,

$k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) – pseudopirmojo laipsnio modelio greičio konstanta,

$t$  (min) – adsorbcijos trukmė.

Remiantis šia lygtimi galima apskaičiuoti greičio konstantą  $k_1$ , tačiau norint taikyti pseudopirmojo laipsnio modelį, būtina žinoti pusiausvirą adsorbcinę gebą  $q_e$ . Daugeliu atvejų pseudopirmojo laipsnio lygtis tinka tik pradiniam adsorbcijos etapui (pirmosioms 20 – 30 min.) apibūdinti.

Trečias eksperimento duomenims apdoroti taikytas modelis – pseudo-antrojo laipsnio modelis [43]. Jeigu reakcijos greitis atitinka antrojo laipsnio mechanizmą, pseudo-antrojo laipsnio chemisorbcijos kinetinės lygties diferencialinė forma yra:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (17)$$

Šią lygtį išintegravus ir pertvarkius, gaunama jos tiesinė forma:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (18)$$

$$\text{arba } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (19)$$

čia  $h$  – pradinis adsorbcijos greitis, kai  $q_t/t \rightarrow 0$ .

$q_t$  – adsorbato kiekis, sugertas per laiką  $t$ ,

$q_e$  – adsorbcinė geba pasiekus pusiausvyrą,

$k$  – pseudoantrojo laipsnio adsorbcijos greičio konstanta,  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

$t$  – adsorbcijos trukmė.

Jei adsorbcinei sistemai tinka pseudoantrojo laipsnio lygtis ir priklausomybė  $t/q_t = f(t)$  yra tiesinė, galima nustatyti  $q_e$ ,  $k$  ir  $h$  ir nebūtina žinoti pusiausvrios adsorbcinės gebos, nustatytos eksperimentiškai.



## 2.9. Švino(II) ir vario(II) jonų adsorbcijos izotermių gavimas

Švino(II) ir vario(II) jonų adsorbcijos izotermėms gauti paruošiama skirtingų koncentracijų  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ir/arba  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  tirpalų serija: 0,0005 M, 0,001M, 0,002 M, 0,004 M, 0,006 M, 0,008 M, 0,01 M, 0,02 M.

Naudojant 0,1 M  $\text{HNO}_3$  ir 0,1 M  $\text{KOH}$  tirpalus reguliuojama pradinė tirpalų pH vertė ( $\text{pH} = 5$ ). Į kūginės 250 ml kolbas suberiami 0,2 g masės adsorbento mėginiai, užpilami 25 ml skirtingų koncentracijų  $\text{Pb}(\text{II})$  ir/arba  $\text{Cu}(\text{II})$  tirpalais. Adsorbcijos trukmė – 240 min, maišymo greitis 160 aps/min, eksperimentai atlikti kambario temperatūroje ( $\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ ) bei 40 ir 60  $^\circ\text{C}$  temperatūroje.

### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1. Geležies(III) oksido/hidroksido fizikinės ir cheminės savybės

Vilniaus Antavilių vandentiekio komplekse vandens gerinimo įrenginiuose įdiegta nereagentinė vandens ruošimo technologija, kurią naudojant iš vandens šalinama geležis ir manganas. Kai vanduo pereina aeracinius slenksčius, vyksta Fe(II) jonų oksidacija deguonimi, susidaro netirpūs Fe(III) junginiai. Vanduo košiamas pro smėlio filtrą ir patenka į gryo vandens rezervuarus. Geležies koncentracija prieš valymą 1,1 mg/l, po valymo – 0,00 mg/l. Koštuvai tam tikrais laiko tarpais praplaunami, o praplovimo vandenys nukreipiami į košimo presą. Susidaro sausintos nuosėdos, kurios vėliau patenka į sąvartyną. Šio darbo tikslas iširti vandens ruošimo metu susidarančių nuosėdų cheminę sudėtį ir išsiaiškinti, ar jos pasižymi adsorbcinėmis savybėmis sunkiųjų metalų jonų atžvilgiu. Analizinis sistemos "Sunkiųjų metalų jonai - geležies(III) oksidas/hidroksidas" apibūdinimas leistų įvertinti susidarančias geriamojo vandens ruošimo metu nuosėdas kaip potencialų sorbentą.

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė parodė, kad ši medžiaga, išdžiovinta kambario temperatūroje, yra amorfinė. Elementinei nuosėdų sudėčiai nustatyti taikytas rentgeno spindulių fluorescencinės analizės metodas ir išsiaiškinta, kad pagrindiniai cheminiai elementai yra Fe, O, Ca, P, Si. Geležies masės dalis nuosėdose 43,5 %, deguonies – 44,9 %, taip pat yra apie 4 % kalcio, fosforo – 2,5 %, vandenilio – 2,4 %, silicio – 1,9 %, kitų elementų (Mn, Mg, S, Al, K, Ti) mažiau nei vienas procentas (1 lentelė).

Perskaičius į oksidines formas, geležies(III) oksido šiame mišinyje yra 77,990 %. Perskaičius į geležies(III) hidroksidą, gauta 83,186 %. Todėl šiame darbe naudotos kietos atliekos vadinamos geležies(III) oksidu/hidroksidu. Pagrindinių cheminių elementų, išreikštų oksidais, kiekis (masės %) pavaizduotas 2 pav.

Norint nustatyti nuosėdų fazinę sudėtį, jos buvo kaitinamos mufelinėje krosnyje 800 °C temperatūroje 1,5 val. Literatūroje nurodoma, kad kaitinant keičiasi fizikinės ir cheminės geležies(III) hidroksido savybės. 100-130 °C temperatūroje išgaruoja higroskopinis vanduo, 400-700 °C temperatūroje atsiskiria kristalizacinis vanduo:

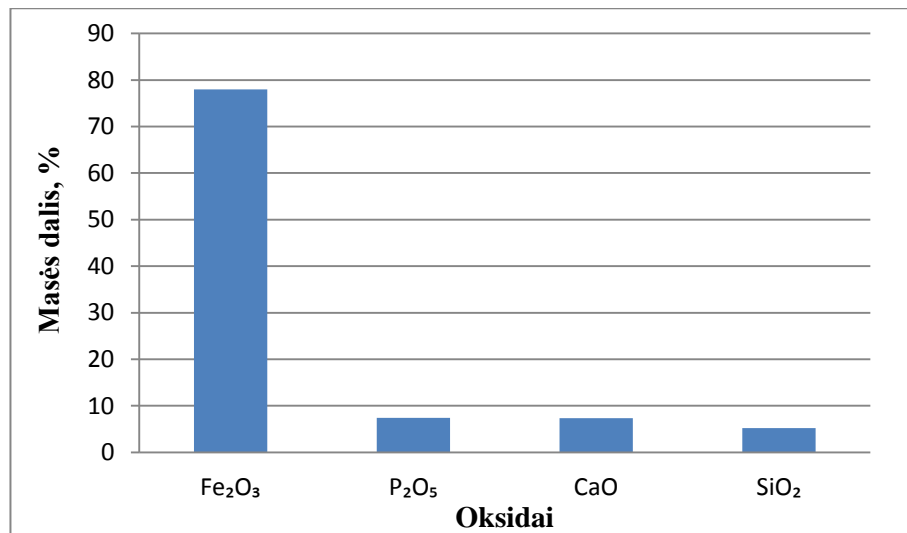


Iš gautos iškaitintų nuosėdų difraktogramos matyti, kad pagrindinės fazės yra kubinės struktūros Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir heksagoninės struktūros SiO<sub>2</sub> (3 pav.). Difraktograma ir fluorescencinė analizė rodo, kad geležies(III) oksidas/hidroksidas nėra gryna medžiaga, ji turi įvairių priemaišų. SiO<sub>2</sub> priemaiša gali atsirasti dėl to, kad vanduo košiamas pro smėlio filtrą. Kitų elementų priemaišos atsiranda dėl jonų, esančių požeminiame vandenyje, jungdamiesi tarpusavyje jie tam tikromis sąlygomis sudaro

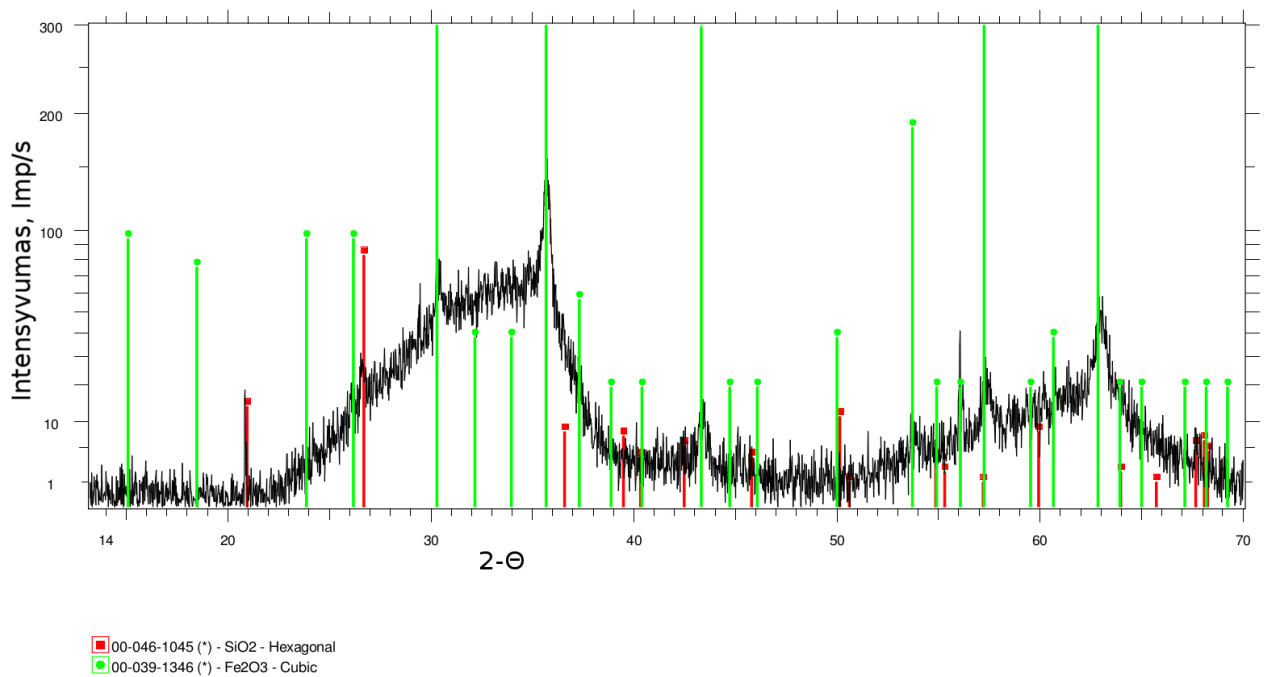
netirpius junginius. Taigi, šiame darbe naudojama sąvoka „geležies(III) oksidas/hidroksidas“ yra sąlyginė.

1 lentelė. Geležies(III) oksido/hidroksido cheminė elementinė sudėtis

Elementas	Koncentracija, %	Elementų oksidinės formos	Koncentracija, %	Sumodeliuota norimam junginiui	Koncentracija, %
H	2,354	-	-	Fe(OH) <sub>3</sub>	83,186
O	44,907	O	0,208	O	0,000
Mg	0,150	MgO	0,316	MgO	0,250
Al	0,052	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,125	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,098
Si	1,914	SiO <sub>2</sub>	5,229	SiO <sub>2</sub>	4,096
P	2,513	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7,422	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,759
S	0,174	SO <sub>3</sub>	0,566	SO <sub>3</sub>	0,435
Cl	0,009	Cl	0,012	Cl	0,009
K	0,023	K <sub>2</sub> O	0,037	K <sub>2</sub> O	0,028
Ca	3,961	CaO	7,367	CaO	5,542
Ti	0,011	TiO <sub>2</sub>	0,024	TiO <sub>2</sub>	0,018
Mn	0,266	MnO	0,477	MnO	0,344
Fe	43,525	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	77,990	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,078
As	0,006	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,011	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,008
Sr	0,034	SrO	0,059	SrO	0,041
Ba	0,085	BaO	0,134	BaO	0,095
Pb	0,014	PbO	0,022	PbO	0,015



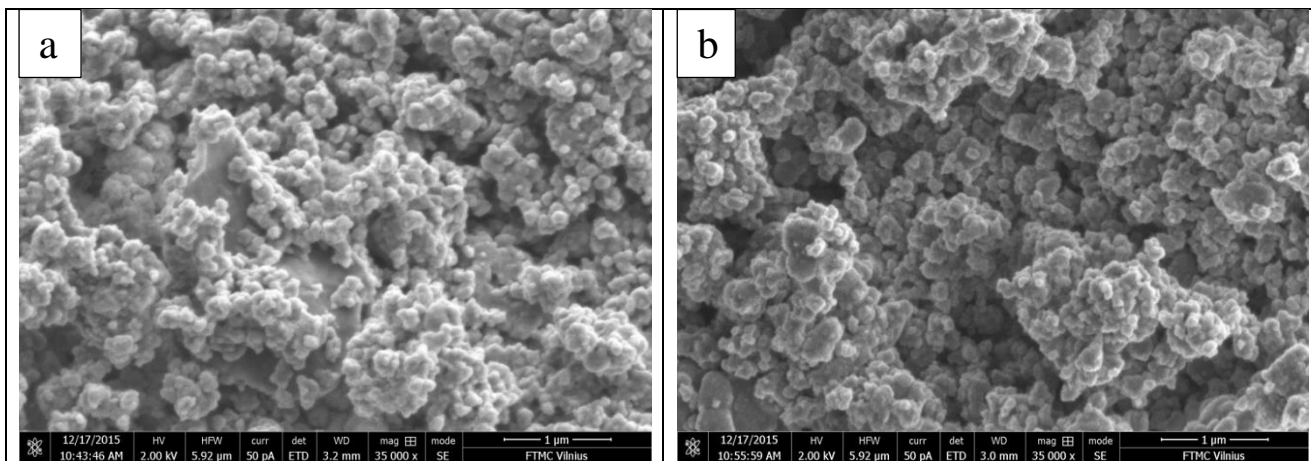
2 pav. Pagrindinių cheminių elementų, išreikštų jų oksidais, masės dalis geriamojo vandens ruošimo metu susidarančiose nuosėdose, išdžiovintose kambario temperatūroje



- SiO<sub>2</sub> heksagoninė,
- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kubinė.

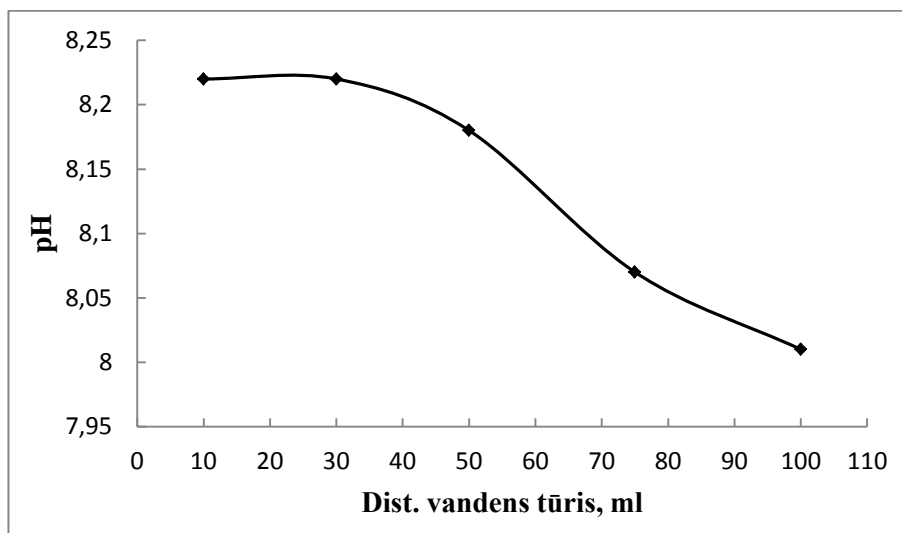
3 pav. požeminio vandens gerinimo atliekų difraktograma

Atliekų paviršiaus morfologija ir dalelių dydis tirti SEM metodu. Kaip matyti iš 4 pav., kambario temperatūroje išdžiovintos medžiagos ir iškaitintos 400 °C temperatūroje sandara yra panaši. Ji sudaryta iš 50 – 200 nm dydžio, sferinės struktūros tarpusavyje sukibusių dalelių.



4 pav. Geležies(III) oksido hidroksido paviršiaus morfologija: (a) – išdžiovinto kambario temperatūroje; (b) – iškaitinto 400 °C temperatūroje

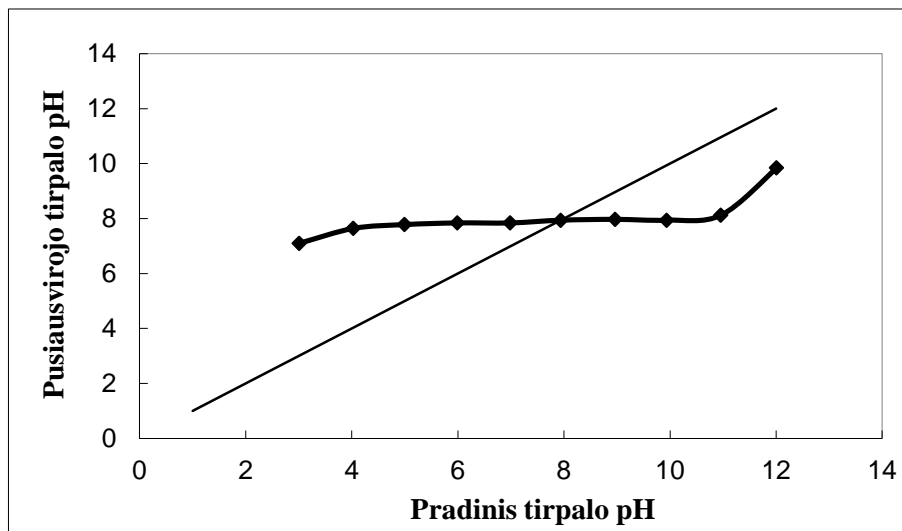
Geležies(III) oksido/hidroksido cheminėms savybėms įvertinti, tirta jo elgsena gryname vandenyje. Nustatyta, kad heterogeninėje sistemoje „geležies(III) oksidas/hidroksidas – distiliuotas vanduo“, kietos ir skystos fazių sąveikos rezultatas – silpnai šarminė terpė (5 pav.). Vandeninės suspensijos pH vertė kinta nuo 8,22 iki 8,01, kai naudojamo gryno vandens (pH 7) tūris sistemoje keičiamas nuo 10 iki 100 ml, o kietos fazės masė pastovi (0,500 g). Tai reiškia, kad geležies(III) oksidas/hidroksidas pasižymi bazinėmis savybėmis, tai yra vandeniniame tirpale veikia kaip Brionstedo bazė.



5 pav. Geležies(III) oksido/hidroksido vandeninės suspensijos pH priklausomybė nuo distiliuoto vandens (pH 7,0) tūrio. Adsorbento masė 0,5 g

Sorbento nulinio krūvio taškas  $pH_{NKT}$  parodo, kokiai tirpalo pH vertei esant, sorbento paviršius yra elektriškai neutralus. Kai  $pH > pH_{NKT}$ , paviršius įkrautas neigiamai, kai  $pH < pH_{NKT}$  – teigiamai. Adsorbento paviršiaus krūvis turi įtakos krūvį turinčių dalelių adsorbcijai, nes nuo jo priklauso elektrostatiškos traukos jėgos, veikiančios tarp adsorbento ir adsorbato, stiprumas. Teigiamų

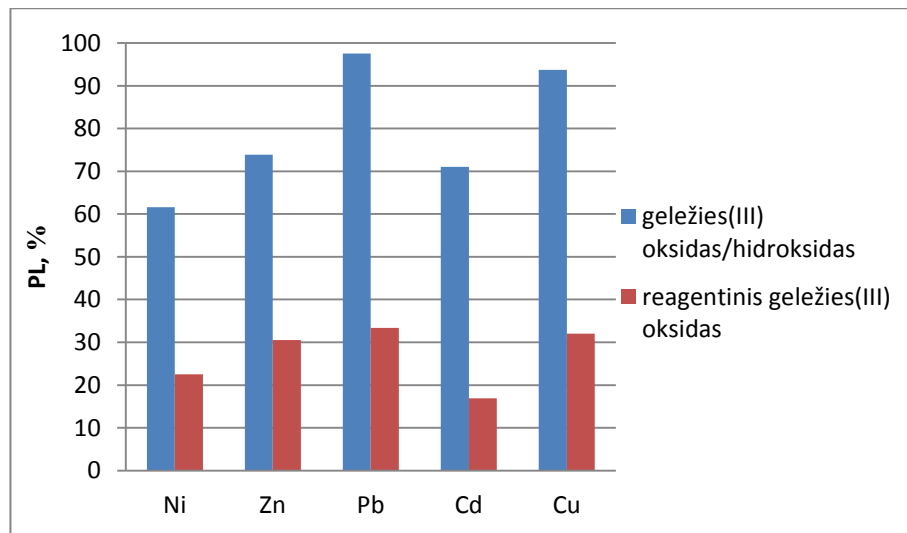
metalo jonų adsorbicijai palankus neigiamai įkrautas paviršius. Iš 6 pav. matyti, kad geležies(III) oksido/hidroksido nulinio krūvio taškas  $pH_{NKT}$  yra 8,0. Vadinasi, kai tirpalo pH > 8,0, šio adsorbento paviršiuje yra neigiamo krūvio perteklius, o kai pH < 8,0 – teigiamo krūvio perteklius.



6 pav. Geležies(III) oksido/hidroksido nulinio krūvio taško nustatymas

### 3.2. Sunkiųjų metalų jonų sorbcijos lyginamoji charakteristika

Siekiant išsiaiškinti geležies(III) oksido/hidroksido sorbcines savybes skirtingų sunkiųjų metalų jonų atžvilgiu, vienodos masės (0,2 g) nuosėdų porcijos užpildtos vienodo tūrio (25 ml) ir vienodos molinės koncentracijos (0,01 M) druskų tirpalais: NiSO<sub>4</sub>, CdCl<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Palyginimui paruošta tokia pati serija bandymų, tik vietoje geležies(III) oksido/hidroksido naudotas cheminis reagentas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kietosios ir skystosios fazių sąveika truko 7 paras. Nusistovėjus sunkiųjų metalų jonų pasiskirstymo tarp fazių pusiausvyrai, tirpalas buvo atskirtas ir atlikta skystosios fazės analizė indukuotos plazmos optinės emisijos spektroskopijos metodu. Kaip matyti iš 7 pav., didžiausiu giminingumu geležies(III) oksido/hidroksido nuosėdoms pasižymi Pb(II) ir Cu(II) jonai, Zn(II), Cd(II), Ni(II) jonų adsorbicija ketvirtadaliu mažesnė. Mažiausiai į kietąją fazę perėjo Ni(II) jonų (apie 60 %). Reagentinio geležies(III) oksido sorbcinės savybės daug silpniau išreikštos. Galima priežastis - tai skirtingas sorbentų dalelių dydis ir kristališkumo laipsnis, be to, sorbcinėms savybėms įtakos gali turėti geležies(III) oksido/hidroksido nuosėdose esančios priemaišos.



7 pav. Geležies(III) oksido/hidroksido ir reagentinio geležies(III) oksido sorbcinė geba sunkiųjų metalų jonams šalinti.  $C_0(\text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}) = 0,01 \text{ M}$

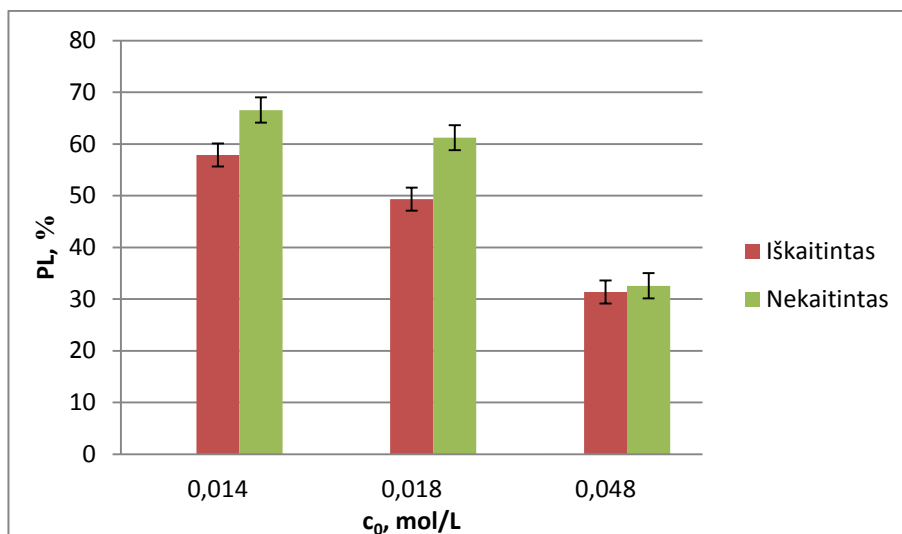
Remiantis gautais sunkiųjų metalų jonų adsorbcijos geležies(III) oksidu/hidroksidu rezultatais, tolimesniems tyrimams buvo pasirinkti  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ir  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  tirpalai (vienkomponenčiai ir mišrūs), siekiant išsiaiškinti šių jonų adsorbcinę gebą konkurencinėmis sąlygomis, esant skirtingai pradinei tirpalo koncentracijai ir temperatūrai.

### 3.3. Terminis geležies(III) oksido/hidroksido apdorojimas ir jo įtaka adsorbcinei gebai

Tiriant geriamojo vandens gerinimo atliekų fazinę sudėtį pastebėta, kad atliekas iškaitinus  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, pakinta ne tik atliekų miltelių spalva (ji tampa iš šviesiai rudos tamsiai ruda), bet ir geležies junginiai iš amorfinės būsenos palaipsniui pereina į kristalinę būseną. Norėta išsiaiškinti, kokią įtaką geležies(III) oksido/hidroksido būsenos pokytis turi jo adsorbcinei gebai. Šiuo tikslu buvo atlikti tyrimai su skirtingos koncentracijos švino(II) jonų tirpalais, kaip adsorbentą naudojant termiškai neapdorotus, tik kambario temperatūroje išdžiovintus, geležies(III) oksido/hidroksido miltelius bei iškaitintą mufelinėje krosnyje  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje 1 valandą geležies(III) oksidą/hidroksidą.

Tyrimams atlikti buvo naudojami  $0,0144 - 0,0480 \text{ M}$  švino(II) nitrato tirpalai. Eksperimentas atliktas su trimis kiekvienos koncentracijos bandiniais. Atlikus tirpalų analizę indukuotos plazmos optinės emisijos spektroskopijos metodu, apskaičiuotos vidutinės pusiausvirosios Pb(II) jonų koncentracijos tirpaluose ir nustatyti standartiniai nuokrypiai. Kaip matyti iš 8 pav. pateiktos diagramos, didėjant pradinei Pb(II) druskos koncentracijai nuo  $0,0144$  iki  $0,0480 \text{ M}$ , Pb(II) jonų pašalinimo iš tirpalo laipsnis termiškai neapdorotu sorbentu mažėja nuo  $67$  iki  $32 \%$ . Tai galima paaiškinti tuo, kad didėjant Pb(II) jonų kiekiui tirpale, geležies(III)

oksido/hidroksido dalelių paviršiuje nepakanka aktyvių centrų jų adsorbicijai. Šis dėsniumas pastebėtas ir naudojant termiškai apdorotą geležies(III) oksidą/hidroksidą (8 pav.).



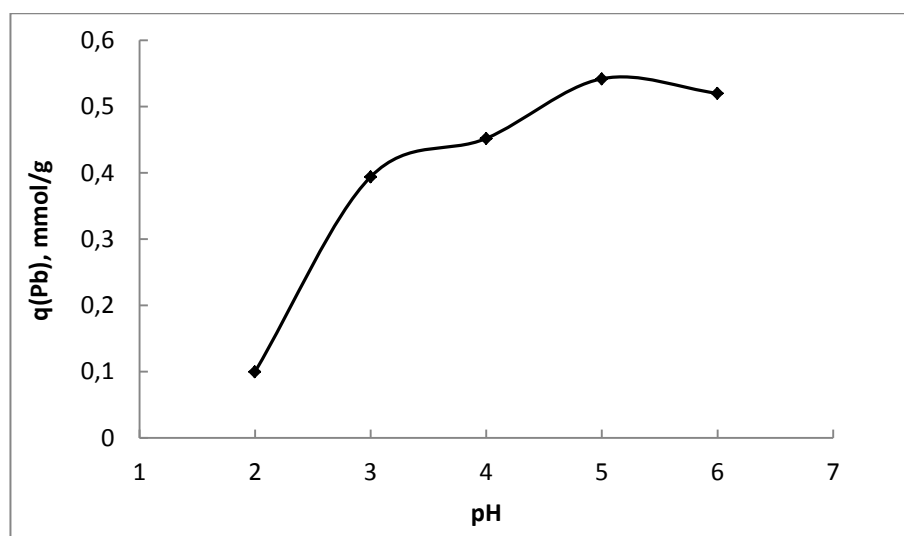
8 pav. Vandeninio  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  tirpalo išvalymo nuo švino(II) jonų laipsnis naudojant termiškai neapdorotą ir apdorotą geležies(III) oksidą/hidroksidą

Kaitinto geležies(III) oksido/hidroksido adsorbcinė geba mažesnė negu nekaitinto. Tai galima paaiškinti adsorbento dalelių sustambėjimu, vykstant kristalizacijai. Sumažėjus adsorbento savitajam paviršiaus plotui, sumažėja paviršinių adsorbcinių centrų kiekis. Be to, terminio apdorojimo metu pašalinamas kristalizacinis vanduo, prarandamos funkcinės hidroksilo grupės, todėl pakinta ir adsorbento paviršiaus cheminės savybės.

### 3.4. Tirpalo pH įtaka adsorbento stabilumui ir adsorbcinei gebai.

Atlikus Pb(II) jonų pusiausvrios adsorbcijos tyrimus su 5 mM skirtingų pH verčių  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  tirpalais, nustatyta, kad pradinė tirpalo pH vertė turi įtakos švino(II) jonų adsorbcinei gebai. 9 pav. pavaizduota švino(II) pusiausvrios adsorbcijos priklausomybė nuo pradinės tirpalo pH vertės. Iš 9 pav. matyti, kad didžiausias švino(II) jonų kiekis pašalinamas, kai pradinė tirpalo pH vertė  $\text{pH}_0 = 5$ . Adsorbcinė geba laipsniškai mažėja, mažėjant pradinei tirpalo pH vertei. Kai tirpalo terpė rūgšti ( $\text{pH}_0 = 2$ ), švino(II) jonų adsorbcinė geba sumažėja daugiau kaip 5 kartus lyginant su atveju, kai adsorbcija vyksta iš silpnai rūgščių tirpalų ( $\text{pH}_0 = 5-6$ ). Tai gali būti paaiškinta žymiai didesne  $\text{H}^+$  jonų koncentracija tirpale ir jų adsorbcija geležies(III) oksido/hidroksido paviršiuje. Adsorbento paviršius įgyja perteklinį teigiamą krūvį, ir elektrostatinės atostūmio jėgos trukdo teigiamų švino(II) jonų adsorbicijai, nes adsorbciniai centrai protonizuoti.





9 pav. Pusiausvirošios švino(II) jonų adsorbcijos geležies(III) oksidu/hidroksidu priklausomybė nuo pradinės tirpalo pH vertės.  $C_0$  (Pb(II)) = 5 mmol/L, temperatūra 20 °C

Pastebėta, kad vykstant švino(II) jonų adsorbcijai iš skirtingų pradinių pH verčių tirpalų, proceso metu kinta tirpalo pH. 2 lentelėje pateikti duomenys gauti išmatavus dviejų lygiagrečių serijų cheminės pusiausvyros būsenos tirpalų pH. Iš 2-oje lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad visais atvejais, išskyrus  $pH_0 = 6$ , tirpale sumažėja  $H^+$  jonų koncentracija. Jos pokytis tuo ryškesnis, kuo mažesnė pradinė tirpalo pH vertė. Tai parodo didelį geležies(III) oksido/hidroksido giminingumą  $H^+$  jonams. Literatūroje taip pat nurodoma [26], kad vyksta adsorbento paviršiaus protonizacijos procesas.

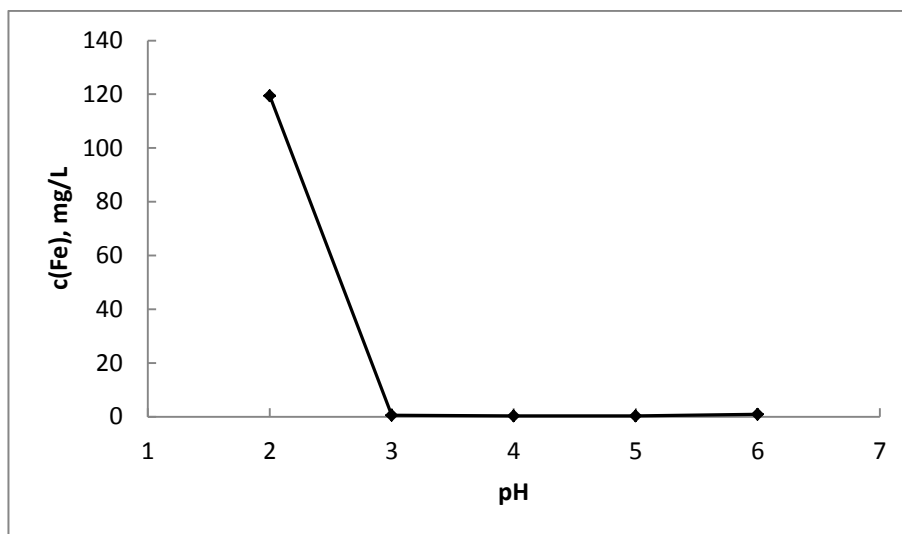


2 lentelė. Pradinių ir pusiausvirųjų tirpalų pH, vykstant pusiausvirajai Pb(II) jonų adsorbcijai geležies(III) oksidu /hidroksidu.  $C_0$  (Pb(II)) = 5 mmol/L, temperatūra 20 °C

Pradinis tirpalo pH	Pusiausvirojo tirpalo pH	
	1-ame mėginyje	2-ame mėginyje
2	5,43	5,50
3	5,85	5,80
4	6,04	6,17
5	5,45	5,96
6	6,01	6,25

Pusiausvirošiuose  $Pb(NO_3)_2$  tirpaluose taip pat atlikta ir geležies(III) analizė, siekiant išsiaiškinti adsorbento geležies(III) oksido/hidroksido stabilumą įvairaus rūgštingumo tirpaluose.

ICP-OES metodu nustatyta, kad geležies(III) oksidas/hidroksidas praktiškai išlieka stabilus, kai tirpalo pradinis pH  $\geq 3$  (10 pav).



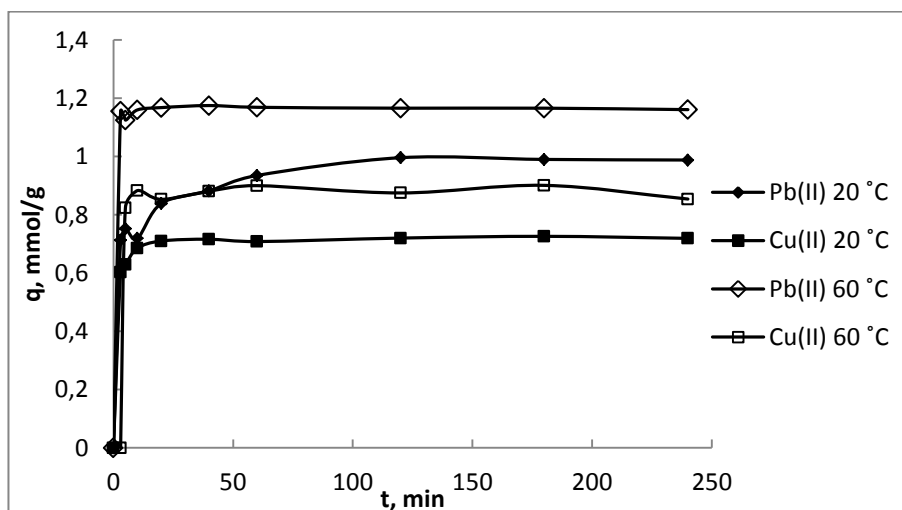
10 pav. Geležies(III) oksido/hidroksido stabilumo priklausomybė nuo tirpalo pH

Nustatyta, kad šiuo atveju į tirpalą pereina tik apie 0,02 % geležies (pagal masę), buvusios kietoje fazėje prieš eksperimentą. Priklausomai nuo pradinės tirpalo pH vertės tirpale aptinkamos geležies koncentracija svyruoja nuo 0,3 mg/l, kai  $pH_0 = 5$ , iki 0,75 mg/l, kai  $pH_0 = 3$ . Pusiausvirajame tirpale, kurio  $pH_0 = 2$ , nustatyta geležies koncentracija siekia apie 120 mg/l, tai reiškia, kad apie 3,4 % geležies (pagal masę) iš adsorbento pereina į tirpalą. Apibendrinant galima daryti išvadą, kad adsorbento stabilumo požiūriu geležies(III) oksidas/hidroksidas galėtų būti naudojamas teršalams šalinti iš tirpalų, kurių pH  $> 3$ .

### 3.5. Švino(II) ir vario(II) jonų adsorbcijos geležies(III) oksidu/hidroksidu kinetika

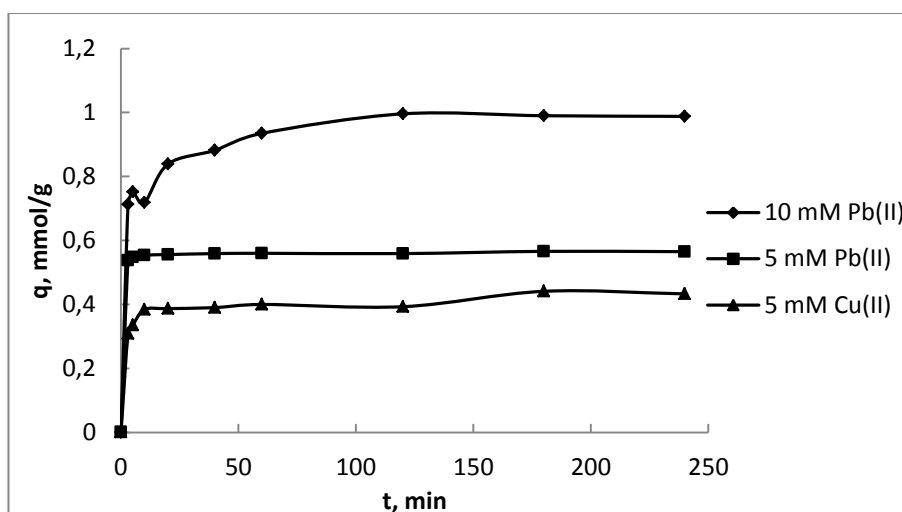
Kinetiniai švino(II) ir vario(II) jonų adsorbcijos geležies(III) oksidu/hidroksidu tyrimai atlikti keliuose skirtingose sistemose: buvo keičiamas adsorbato skaičius (tik Pb(II) jonai, tik Cu(II) jonai arba abiejų rūšių jonai), jų koncentracijos ir adsorbcinės sistemos temperatūra. Visais atvejais adsorbento koncentracija 8 g/l (adsorbento masės ir tirpalo tūrio santykis  $m/V = 1 : 125$ ), o pradinis tirpalų pH lygus 5. Kaip matyti iš 11 pav., švino(II) ir vario(II) jonų adsorbcija vyksta dviem pakopomis: adsorbento ir tirpalo sąveikos pradžioje švino(II) ir vario(II) jonų adsorbcijos greitis didelis, per pirmąsias 20 minučių pašalinama apie 90 % tirpale buvusių jonų. Antroje pakopoje adsorbcija vyksta lėčiau, kol nusistovi adsorbcijos pusiausvyra. Kinetinės kreivės, esančios 11 pav., rodo, kad vykstant švino(II) ir vario(II) jonų adsorbcijai iš vienkomponenčių tirpalų, adsorbcijos pusiausvyra 20 °C temperatūroje nusistovi per 120 min. Padidinus temperatūrą vienkomponentėje sistemoje nuo 20 °C iki 60 °C, švino(II) ir vario(II) jonų adsorbcijos greitis

pradiniame adsorbcijos etape dar labiau padidėja ir adsorbcijos pusiausvyra sorbuojantis švino(II) jonams pasiekiami per 20 min, o sorbuojantis vario(II) jonams – per 40 min. Padidinus temperatūrą nuo 20 °C iki 60 °C abiejose vienkomponentėse sistemose pusiausviroji adsorbcinė geba padidėja: švino jonų – nuo 0,99 iki 1,16 mmol/g, o vario(II) jonų – nuo 0,72 iki 0,85 mmol/g, kai pradinė metalo jonų koncentracija 10 mmol/l.



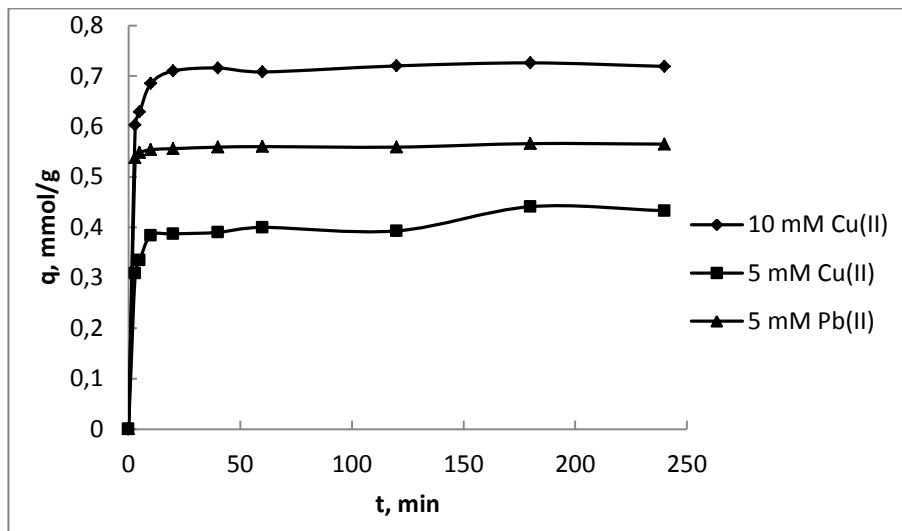
11 pav. Švino(II) ir vario(II) jonų adsorbcijos vienkomponentėse sistemose kinetikos priklausomybė nuo temperatūros.  $C_0$  (Pb(II), Cu(II)) = 10 mmol/L

Lyginant kambario temperatūroje (20 °C) vykstančios švino(II) ir vario(II) jonų adsorbcijos kinetines kreives sistemai, sudarytai iš 10 mmol/l Pb(II), ir sistemai, sudarytai iš 5 mmol/l Pb(II) ir 5 mmol/l Cu(II), matyti, kad iš mišraus švino(II) ir vario(II) jonų turinčio tirpalo sugeriamų metalų jonų molekulių suma artima švino(II) jonų molekulių kiekiui, sugertam iš vienkomponentinio švino(II) jonų tirpalo (12 pav).



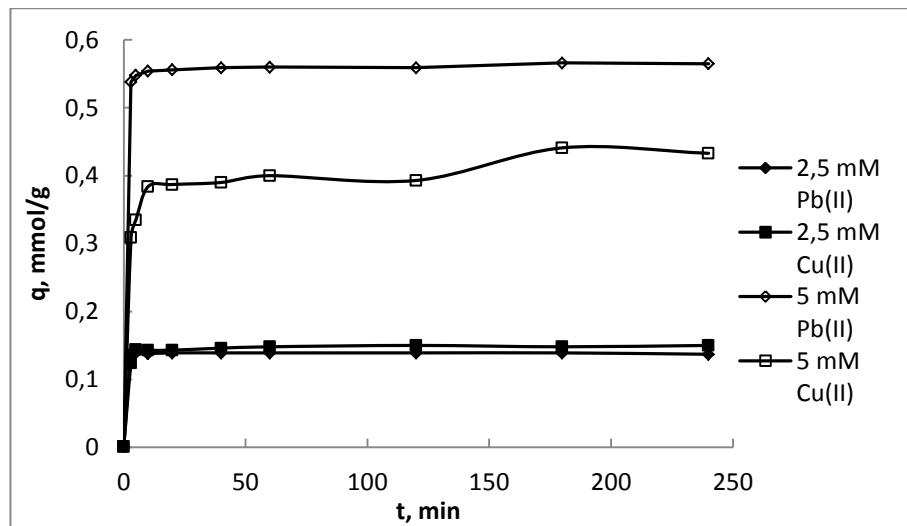
12 pav. Geležies(III) oksido/hidroksido adsorbcinė geba sunkiųjų metalų jonams, kai  $[Me^{2+}] = 10 \text{ mM}$ , čia  $[Me^{2+}] = [Pb^{2+}]$  arba  $[Pb^{2+}] + [Cu^{2+}]$ . Temperatūra 20 °C

Situacija šiek tiek kitokia, kai lyginame vario(II) jonų adsorbciją iš 10 mmol/l vienkomponenčio tirpalo su abiejų metalų jonų sumine adsorbcija iš mišraus 5 mmol/l švino ir 5 mmol/l vario(II) tirpalo. Šiuo atveju iš mišraus tirpalo pavyksta pašalinti didesnę metalų jonų molekulių kiekį (13 pav).

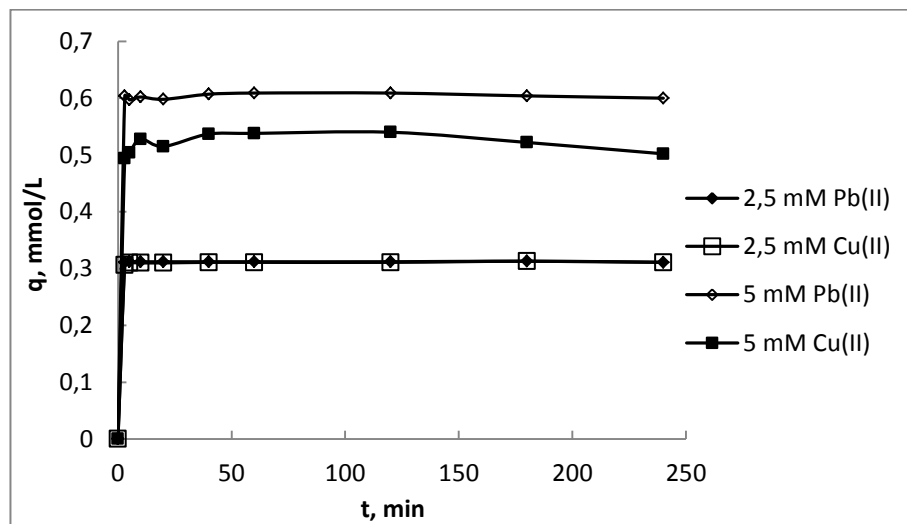


13 pav. Geležies(III) oksido/hidroksido adsorbcinė geba sunkiųjų metalų jonams, kai  $[Me^{2+}] = 10 \text{ mM}$ , čia  $[Me^{2+}] = [Cu^{2+}]$  arba  $[Pb^{2+}] + [Cu^{2+}]$ . Temperatūra  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Mišinyje, sudarytame iš švino(II) ir vario(II) jonų, kuriame jų pradinės koncentracijos lygios 5 mmol/l, didesne sorbcine geba pasižymi švino(II) jonai tiek  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , tiek  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje (14 ir 15 pav). Literatūroje taip pat nurodoma [17], kad metalo oksidams kaip adsorbentams paprastai būdinga sunkiųjų metalų jonų atrankumo eilė, kurioje švino(II) jonai išsidėstę prieš vario(II) jonus. Kai švino(II) ir vario(II) jonų pradinė koncentracija nedidelė (apie 2,5 mmol/l), geležies(III) oksido/hidroksido atrankumas švino(II) jonams neišryškėja nei  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , nei  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje (14 ir 15 pav.), tačiau padidinus temperatūrą dvidešimčia laipsnių (nuo  $20$  iki  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) abiejų rūšių jonų adsorbcinė geba padidėja apie 2 kartus (nuo 0,15 iki 0,3 mmol/g). Be to, pastebėta, kad kuo mažesnė pradinė metalo jonų koncentracija, tuo greičiau nusistovi adsorbcijos pusiausvyra. Tai galima paaiškinti pakankamu adsorbcinių centrų skaičiumi adsorbento paviršiuje esamam jonų kiekiui tirpale. Kai švino(II) ir vario(II) jonų pradinė koncentracija neviršija 2 mmol/l, jų pašalinimo iš tirpalo laipsnis priartėja prie 100 %.



14 pav. Švino(II) ir vario(II) jonų adsorbcijos iš jų mišinio kinetinės kreivės.  $C_0$  (Pb(II), Cu(II)) = 2,5 mmol/L ir 5 mmol/L, temperatūra 20 °C



15 pav. Švino(II) ir vario(II) jonų adsorbcijos iš jų mišinio kinetinės kreivės.  $C_0$  (Pb(II), Cu(II)) = 2,5 mmol/L ir 5 mmol/L, temperatūra 40 °C

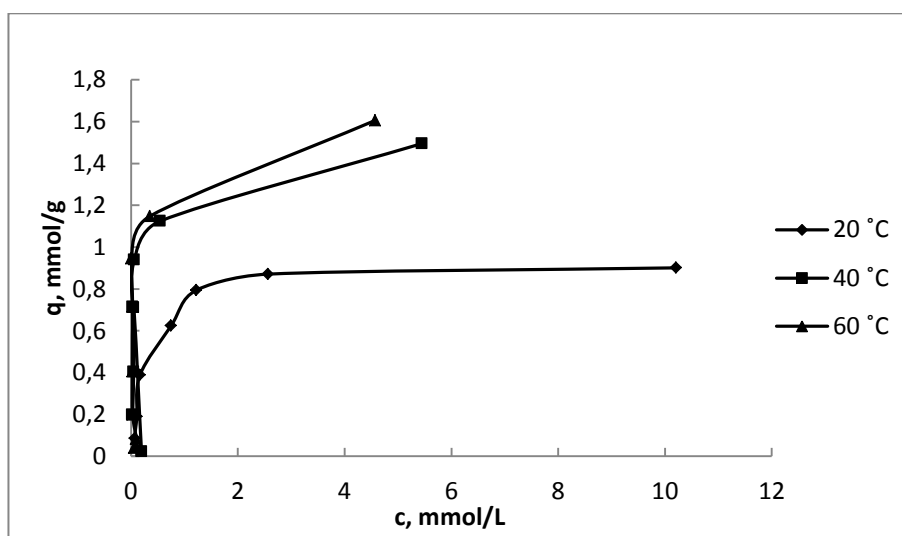
Eksperimentiniai kinetinių tyrimų duomenys buvo apdoroti taikant kelis teorinius kinetinius modelius: Banghamo, pseudopirmojo laipsnio ir pseudoantrojo laipsnio. Remiantis koreliacijos koeficientų  $R^2$  dydžiu išsiaiškinta, kad vario(II) ir švino(II) jonų adsorbcijos geležies(III) oksidu/hidroksidu kinetikai apibūdinti geriausiai tinka pseudoantrojo laipsnio kinetinis modelis. 3-ioje lentelėje nurodyti kinetiniai parametrai, apskaičiuoti remiantis pseudoantrojo laipsnio kinetine lygtimi, būdingi tirtoms adsorbcinėms sistemoms.

3 lentelė. Pseudo-antrojo laipsnio modelio kinetiniai parametrai. Temperatūra 20 °C.

Sistema	$h$ , mmol/ g·min	$k_2$ , min <sup>-1</sup>	$q_e$ , mmol/g apskaičiuotas	$q_e$ , mmol/g eksperimentinis	Koreliacijos koeficientas $R^2$
Pb(II) 10 mmol/l	$3,88 \cdot 10^{-1}$	$3,88 \cdot 10^{-1}$	1,000	0,988	0,9996
Cu(II) 10 mmol/l	$4,10 \cdot 10^{-1}$	$7,91 \cdot 10^{-1}$	0,720	0,719	0,9986
Pb(II) 5 mmol/l (mišinyje su 5 mmol Cu(II)).	1,829	5,720	0,565	0,565	1,0000
Cu(II) 5 mmol/l (mišinyje su 5 mmol Pb(II)).	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-1}$	0,433	0,433	0,9964

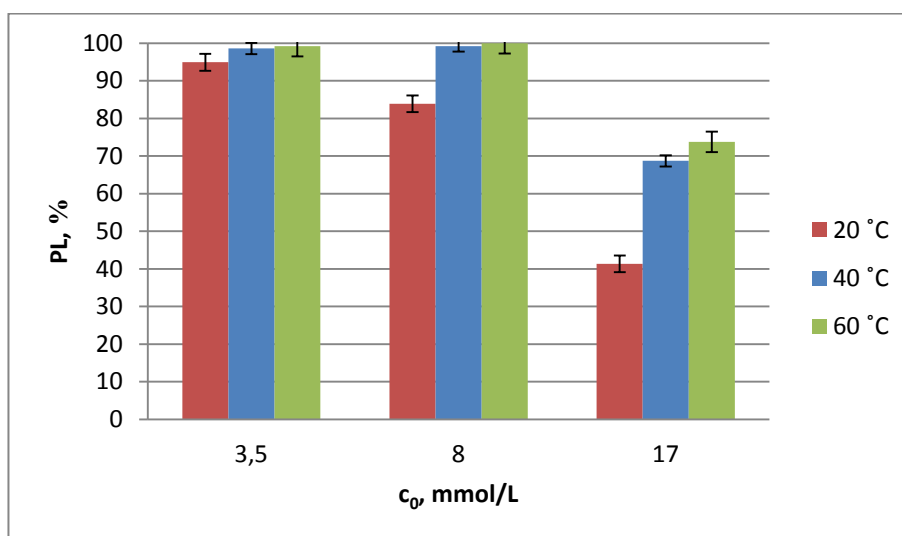
### 3.6. Švino(II) ir vario(II) jonų adsorbcijos pusiausvyra

Tiriant švino(II) ir vario(II) jonų adsorbciją pusiausvyros sąlygomis, gautos adsorbcijos izotermės. Izotermė – tai švino(II) ar vario(II) jonų adsorbcinės gebos  $q$  (mmol/g) priklausomybė nuo pusiausvyrosios švino(II) ar vario(II) jonų koncentracijos tirpale tam tikroje temperatūroje. Švino(II) ir vario(II) jonų adsorbcijos izotermės gautos atliekant tyrimus vienkomponenčiuose švino(II) ar vario(II) jonų tirpaluose arba jų mišiniuose. Mišiniuose Pb(II) ir Cu(II) jonų pradinės koncentracijos (mmol/l) buvo vienodos. 16 paveiksle pavaizduotos švino(II) jonų adsorbcijos iš vienkomponenčių tirpalų izotermės, gautos trijose skirtingose temperatūrose (20, 40 ir 60 °C).



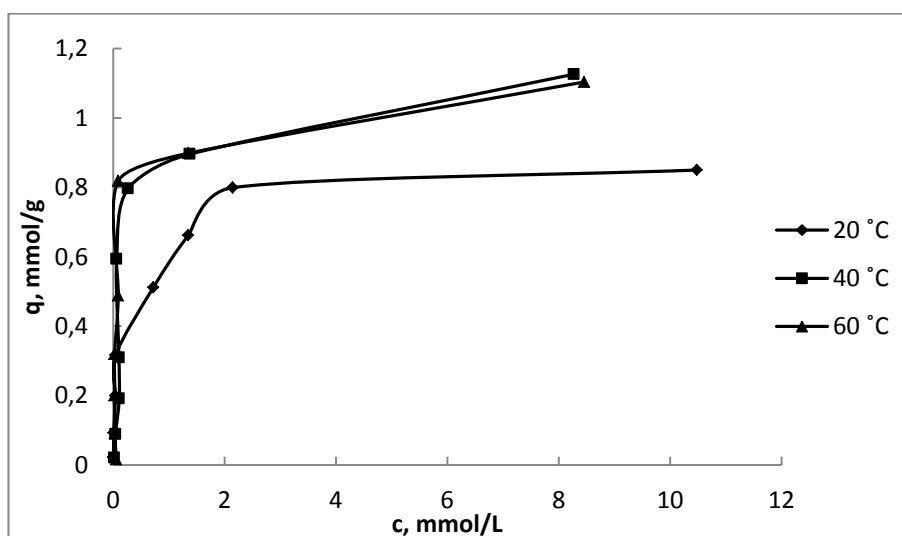
16 pav. Švino(II) jonų adsorbcijos iš vienkomponenčių tirpalų priklausomybė nuo temperatūros

Kaip matyti iš 16 pav., švino(II) jonų adsorbcijos iš vienkomponenčių tirpalų geba didėja, didėjant sistemos temperatūrai. Ypač ryškus pokytis pastebimas padidinus temperatūrą nuo 20 °C iki 40 °C. Šiuo atveju didžiausia adsorbcinė geba pakinta nuo 0,9 mmol/g iki 1,5 mmol/g. Taigi, aukštesnėje temperatūroje švino(II) jonų pašalinimo iš tirpalo laipsnis didėja. Jis priklauso ne tik nuo temperatūros, bet ir nuo pradinės švino(II) jonų koncentracijos tirpale. Jai didėjant, pašalinimo laipsnis mažėja, tačiau kai pradinė švino(II) jonų koncentracija yra apie 3,5 mmol/l, aukštas pašalinimo laipsnis pasiekiamas ir kambario temperatūroje (apie 94 %) (17 pav.). Temperatūrą padidinus iki 40 – 60 °C, pašalinimo laipsnis išauga iki 98 – 99 %.



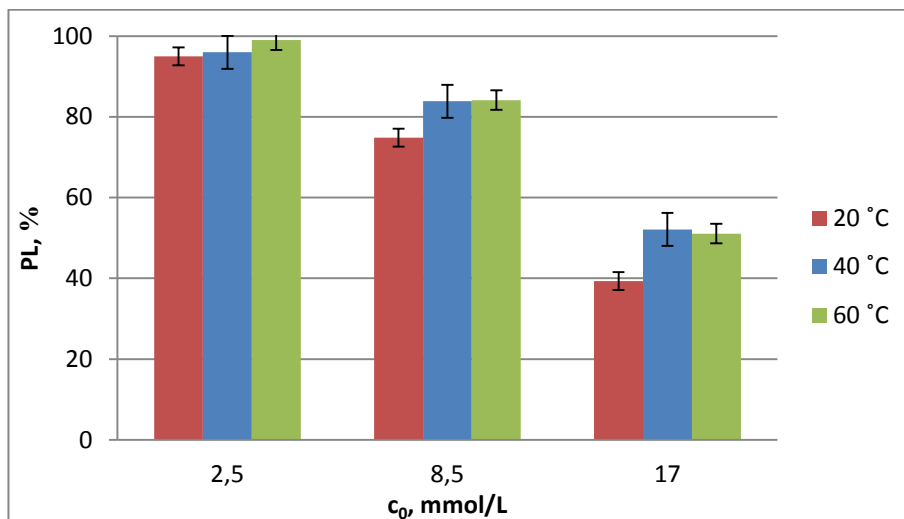
17 pav. Švino(II) jonų pašalinimo laipsnio priklausomybė nuo pradinės švino(II) jonų koncentracijos ir temperatūros

Analogiški tyrimai buvo atlikti vario(II) jonų turinčiose vienkomponentėse sistemose (18 pav.).



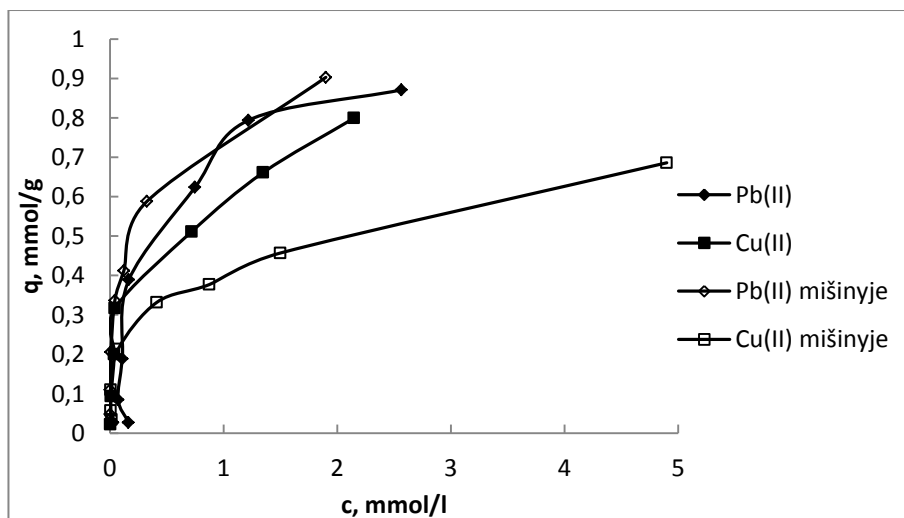
18 pav. Vario(II) jonų adsorbcijos iš vienkomponenčių tirpalų priklausomybė nuo temperatūros

Vario(II) jonų adsorbcija geležies(III) oksidu/hidroksidu taip pat efektyvesnė aukštesnėje temperatūroje (18 pav). Tai parodo ir apskaičiuotas vario(II) jonų pašalinimo iš tirpalo laipsnis skirtingose temperatūrose (19 pav). Kaip matyti iš 19 pav, kuo didesnė pradinė vario(II) jonų koncentracija, tuo didesnę įtaką pašalinimo laipsniui turi sistemos temperatūra.



19 pav. Vario(II) jonų pašalinimo laipsnio priklausomybė nuo pradinės vario(II) jonų koncentracijos ir temperatūros

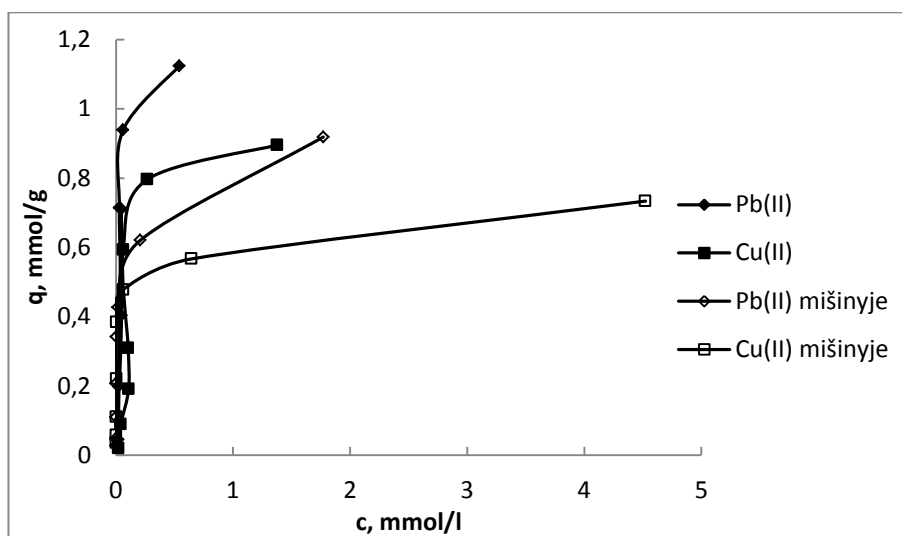
Palyginimui atlikti eksperimentai naudojant švino(II) ir vario(II) nitratų mišrius tirpalus. Gauti rezultatai rodo, kad vykstant švino(II) ir vario(II) jonų adsorbcijai konkurencinėmis sąlygomis, vario(II) jonų adsorbcinė geba sumažėja, o švino(II) jonų adsorbcija išlieka tokia pati, konkuruojančių jonų įtaka neišryškėja (20 pav.).



20 pav. Švino(II) ir vario(II) jonų adsorbcijos iš vienkomponenčių ir mišrių tirpalų izotermės 20 °C temperatūroje



21 pav. pavaizduotos švino(II) ir vario(II) jonų adsorbcijos izotermės gautos naudojant vienkomponentes sistemas ir mišrius tirpalus 40 °C temperatūroje. Izotermių išsidėstymas rodo, kad šioje temperatūroje konkurencinėmis sąlygomis švino(II) jonų adsorbcija iš mišraus tirpalo yra mažesnė negu iš vienkomponentinio tirpalo. Tai būdinga ir vario(II) jonams. Vis tik, švino(II) jonų adsorbcija iš mišraus tirpalo išlieka didesnė negu vario(II) jonų adsorbcija tiek iš vienkomponentinio, tiek iš mišraus tirpalo. Šie skirtumai labiausiai išryškėja pusiausvirose sistemose, gautose naudojant didesnių pradinių koncentracijų (> 5 mmol/l) tirpalus. Tokios pačios tendencijos nustatytos atlikus analogiškus švino(II) ir vario(II) jonų adsorbcijos tyrimus 60 °C temperatūroje.



21 pav. Švino(II) ir vario(II) jonų adsorbcijos iš vienkomponentinių ir mišrių tirpalų izotermės 40 °C temperatūroje

Baigus švino(II) ir vario(II) jonų pusiausvirose adsorbcijos eksperimentus, buvo išanalizuotas ne tik tirpalas (skystoji fazė), bet ir adsorbentas (kietoji fazė). Kietosios fazės cheminės elementinės sudėties rezultatai, gauti naudojant Rentgeno spindulių fluorescencinės analizės metodą, pateikti 4-6 lentelėse.

Pb(II) ir Cu(II) jonų koncentravimąsi kietojoje fazėje patvirtino Rentgeno spindulių fluorescencinė analizė, atlikta mėginiuose po geležies(III) oksido/hidroksido sąveikos su  $Pb(NO_3)_2$  ir  $Cu(NO_3)_2$  tirpalais. Kaip matyti iš 4 lentelės, švino(II) kaip elemento masės dalis kietojoje fazėje lygi beveik 18 %, kai adsorbentas naudotas švino(II) jonams šalinti iš vienkomponentinio tirpalo.

4 lentelė. Geležies(III) oksido/hidroksido cheminė elementinė sudėtis po švino(II) jonų adsorbcijos iš vienkomponenčio tirpalo

Elementas	Koncentracija, %	Junginio formulė	Koncentracija, %
Fe	46,9670	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67,150
O	28,0437	O	0,163
Pb	17,6605	PbO	19,024
P	2,4107	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,524
Si	1,8058	SiO <sub>2</sub>	3,863
Ca	1,5010	CaO	2,100
Cu	0,6909	CuO	0,865
Al	0,0446	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,084
Mg	0,0432	MgO	0,072
Mn	0,2253	MnO	0,291
Na	0,2201	Na <sub>2</sub> O	0,119
Cl	0,1463	Cl	0,146
Ba	0,1187	BaO	0,133
S	0,109	SO <sub>3</sub>	0,272
K	0,0132	K <sub>2</sub> O	0,016

Po adsorbento sąveikos su Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tirpalu aptikta daugiau kaip 7 % (pagal masę) vario(II) (5 lentelė).

5 lentelė. Geležies(III) oksido/hidroksido cheminė elementinė sudėtis po vario(II) jonų adsorbcijos iš vienkomponenčio tirpalo

Elementas	Koncentracija, %	Junginio formulė	Koncentracija, %
Fe	53,0971	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75,915
O	32,0938	O	0,184
Cu	7,2618	CuO	9,090
P	2,9043	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,655
Si	2,1491	SiO <sub>2</sub>	4,598
Ca	1,4402	CaO	2,015
Pb	0,2506	PbO	0,270
S	0,1606	SO <sub>3</sub>	0,401
Mn	0,1581	MnO	0,204

Elementas	Koncentracija, %	Junginio formulė	Koncentracija, %
Ba	0,1267	BaO	0,141
Na	0,0883	Na <sub>2</sub> O	0,119
Al	0,0821	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,155
Mg	0,0689	MgO	0,114
Cl	0,0641	Cl	0,064
Sr	0,0217	SrO	0,026
Ti	0,0213	TiO <sub>2</sub>	0,036
K	0,0112	K <sub>2</sub> O	0,013

Jeigu adsorbentas naudotas Pb(II) ir Cu(II) jonams šalinti iš mišraus tirpalo, jame aptikta 16 % Pb(II) ir apie 3,6 % Cu(II). Be to, pastebėta, kad lyginant su nenaudoto adsorbentui geležies(III) oksido/hidroksido sudėtimi, gerokai sumažėja Ca masės dalis. Galima daryti prielaidą, kad adsorbente vyksta jonų mainai tarp panašaus dydžio ir vienodo krūvio Ca<sup>2+</sup> bei Pb<sup>2+</sup> ir Cu<sup>2+</sup> jonų (1 ir 6 lentelės).

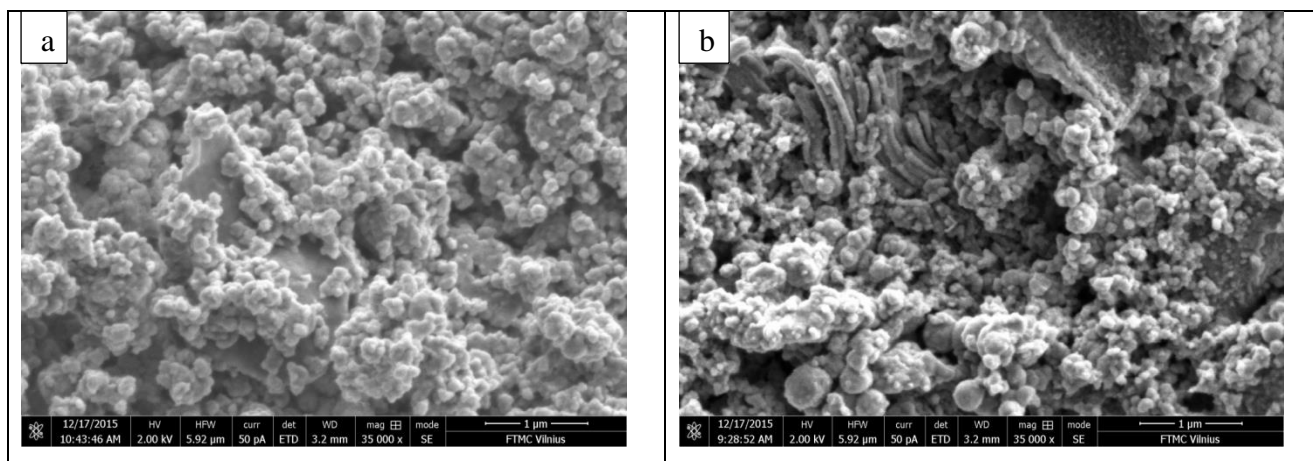
6 lentelė. Geležies(III) oksido/hidroksido cheminė elementinė sudėtis po švino(II) ir vario(II) jonų adsorbentų iš mišraus tirpalo

Elementas	Koncentracija, %	Junginio formulė	Koncentracija, %
Fe	47,7301	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68,241
O	27,8744	O	0,019
Pb	16,0013	PbO	17,237
Cu	3,5541	CuO	4,449
P	2,2241	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,096
Si	1,5455	SiO <sub>2</sub>	3,306
Ca	0,5057	CaO	0,708
Mn	0,1559	MnO	0,201
S	0,1542	SO <sub>3</sub>	0,385
Na	0,0558	Na <sub>2</sub> O	0,075
Cl	0,0426	Cl	0,043
Al	0,0390	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,074
Ba	0,0361	BaO	0,040
Ti	0,0277	TiO <sub>2</sub>	0,046
Mg	0,0223	MgO	0,037

Elementas	Koncentracija, %	Junginio formulė	Koncentracija, %
Cr	0,0188	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,027
K	0,0122	K <sub>2</sub> O	0,015

SEM metodu ištirta geležies(III) oksido/hidroksido paviršiaus morfologija po švino(II) jonų adsorbcijos (22 pav.).

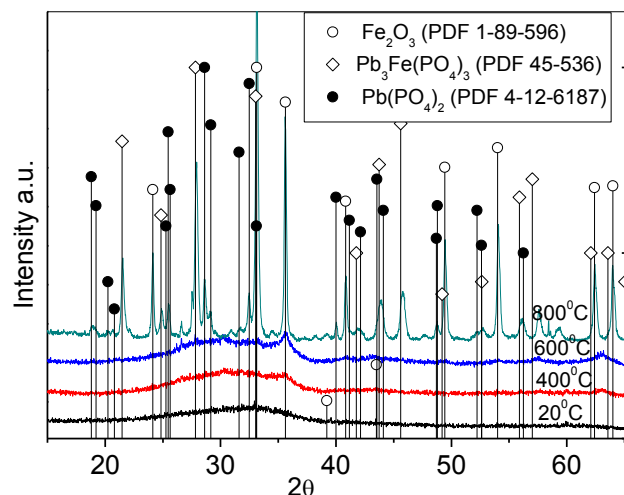
Adsorbento, sotinto Pb(II) jonais iš 10 mM vienkomponenčio tirpalo, SEM nuotraukoje matyti vielelių pavidalo struktūros (22 pav. (b)), kurių nebuvo pastebėta adsorbento paviršiaus nuotraukoje prieš sorbciją (22 pav. (a)). Vielelių skersmuo svyruoja nuo 70 iki 100 nm. Galima daryti prielaidą, kad šios struktūros yra geležies(III) oksido/hidroksido sudėtinių dalių bei Pb(II) jonų sąveikos rezultatas. XRD metodu nustatyta, kad susidaro Pb(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ir Pb<sub>3</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> junginiai (23 pav.).



22 pav. Geležies(III) oksido hidroksido paviršiaus morfologija: (a) – išdžiovinto kambario temperatūroje; (b) – po švino(II) jonų adsorbcijos iš 10 mM vienkomponenčio tirpalo

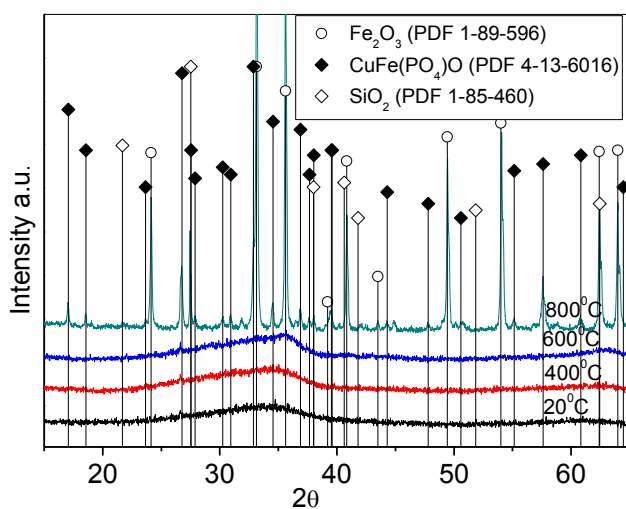
Geležies(III) oksido/hidroksido bandinių, paimtų po Pb(II) ir Cu(II) jonų adsorbcijos rentgenostruktūrinė analizė parodė, kad tiriamoji medžiaga įgyja kristališkumą tik iškaitinus 800 °C temperatūroje.

Po adsorbcijos rentgenogramose identifikuotos naujos fazės, kurių nebuvo adsorbcijai nenaudotoje medžiagoje. Geležies(III) oksido/hidroksido, sotinto tik Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tirpale, rentgenogramoje pasirodė smailės, būdingos Pb(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ir švino-geležies fosfatui Pb<sub>3</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (23 pav.).



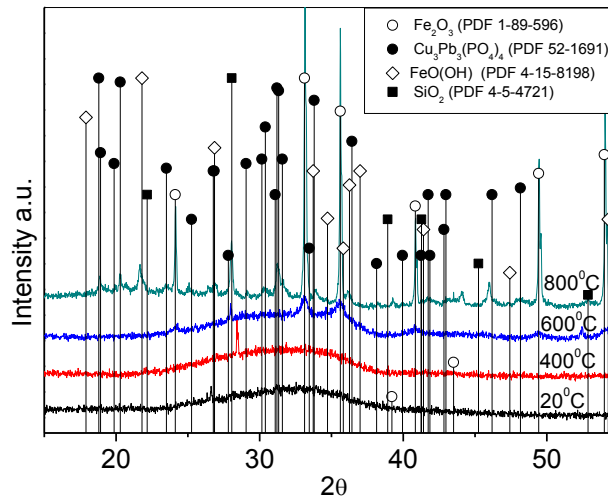
23 pav. Geležies(III) oksido/hidroksido rentgenogramos užrašytos bandiniams, išdžiovintiems kambario temperatūroje (20 °C), iškaitintiems oro atmosferoje 1,5 valandas 400, 600 ir 800 °C temperatūroje.

Po Cu(II) jonų adsorbcijos susidaro nauja kristalinė fazė, būdinga junginiui CuFe(PO<sub>4</sub>)O (24 pav.).



24 pav. Geležies(III) oksido/hidroksido rentgenogramos užrašytos bandiniams, išdžiovintiems kambario temperatūroje (20 °C), iškaitintiems oro atmosferoje 1,5 valandas 400, 600 ir 800 °C temperatūroje.

Po Pb(II) ir Cu(II) jonų šalinimo iš mišraus jų tirpalo, adsorbente susidarė mišrus vario švino fosfatas Cu<sub>3</sub>Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>. Pastebėta, kad po Pb(II) ir Cu(II) jonų adsorbcijos sumažėjo kalcio masės dalis adsorbente. Galima manyti, kad Ca<sup>2+</sup> ir Pb<sup>2+</sup> bei Cu<sup>2+</sup> jonų vyko mainai, dalis Ca<sup>2+</sup> jonų perėjo į skystą fazę.



25 pav. Geležies(III) oksido/hidroksido rentgenogramos užrašytos bandiniams, išdžiovintiems kambario temperatūroje (20 °C), iškaitintiems oro atmosferoje 1,5 valandas 400, 600 ir 800 °C temperatūroje.

Remiantis adsorbento elementinės analizės, atliktos po jo panaudojimo Pb(II) ir/ar Cu(II) jonų adsorbicijai, duomenimis, apskaičiuota geležies(III) oksido/hidroksido adsorbicinė geba (mmol/g). Gauti rezultatai gerai sutampa su rezultatais, sukauptais skystosios fazės analizės metu. Nustatyta, kad 1 gramu kietosios fazės galima sukcentruoti apie 1 mmol Pb(II) ar Cu(II) jonų iš vienkomponenčių adsorbicinių sistemų ir apie 0,96 mmol Pb(II) bei apie 0,70 mmol Cu(II) iš mišraus tirpalo. Tai įrodo, kad Antavilių vandentiekio įmonėje susikaupiančios atliekos yra potencialus adsorbentas Pb(II) ir Cu(II) jonams šalinti iš vandeninių tirpalų.

## IŠVADOS

1. Vilniaus Antavilių vandentiekio komplekse susidarančios kietos atliekos išdžiovintos kambario temperatūroje – tai amorfinė, bazinės prigimties rudos spalvos medžiaga, sudaryta iš 50 – 200 nm sferinės struktūros tarpusavyje sukibusių dalelių. Jos pagrindiniai cheminiai elementai masės dalimis yra Fe (43,5 %), O (apie 45 %), Ca (4 %), P (2,5 %), Si (1,9 %). Terminiškai apdorotoje medžiagoje XRD metodu nustatytos dvi kristalinės fazės: kubinės struktūros  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ir heksagoninės struktūros  $\text{SiO}_2$ .
2. Geležies(III) oksidas/hidroksidas pasižymi didesniu giminingumu švino(II) ir vario(II) jonams nei cinko(II), kadmio(II) ar nikelio(II) jonams: iš 0,01 M vienkomponenčių tirpalų pašalinama virš 90 % Pb(II) ir Cu(II), tačiau tik apie 60 – 70 % likusių jonų, kai kietos ir skystos fazės santykis (g/ml) 1 : 125.
3. Geležies(III) oksidas/hidroksidas išlieka stabilus (tirpsta labai menkai), kai tirpalo pH  $\geq 3$ . Didžiausias švino(II) jonų kiekis pašalinamas, kai pradinė tirpalo pH vertė pH 5, kai pH  $< 5$ , adsorbcinė geba laipsniškai mažėja.
4. Švino(II) ir vario(II) jonų adsorbcijos greičiui apibūdinti labiausiai tinka pseudoantrojo laipsnio kinetinis modelis, galimas proceso mechanizmas – chemisorbcija.
5. Geležies(III) oksido/hidroksido adsorbcinė geba Pb(II) ir Cu(II) jonams didėja didėjant sistemos temperatūrai ir pradinei tirpalo koncentracijai, tačiau atskiros rūšies jonų adsorbcija sumažėja konkurencinės adsorbcijos sąlygomis.
6. Kietosios ir skystosios fazių analizė rodo, kad 1 gramas adsorbento geležies(III) oksido/hidroksido gali sukcentruoti atitinkamai apie 1,2 mmol Pb(II) ir 1,0 mmol Cu(II) jonų iš vienkomponenčių tirpalų ir apie 0,96 mmol Pb(II) ir 0,70 mmol Cu(II) jonų – iš mišraus jų tirpalo.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Albrektienė R. Geležies, mangano ir drumstumo kitimas Vilniaus miesto vandentiekyje. 12-osios jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ teminės konferencijos „Pastatų inžinerinės sistemos“ straipsnių rinkinys. 1 (2009) 11 – 13.
2. Diliūnas J., Jurevičius A., Zuzevičius A. Formation of iron compounds in the Quaternary groundwater of Lithuania. *Geologija*. 55 (2006) 66 – 73.
3. Boss Ch. B., Fredeen K. J. Concepts, instrumentation, and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Perkin Elmer, 1997.
4. Mortada W. I., Kanawy I. M. M., Abdelghany A. M., Ismail A. M., Donia A. F., Nabieh K. A. Determination of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  in biological and food samples by FAAS after preconcentration with hydroxyapatite nanorods originated from eggshell. *Materials Science and Engineering*. 52 (2015) 288 – 296.
5. Khazaeli S., Nezamabadi N., Rabani M., Panahi H. A. A new functionalized resin and its application in flame atomic absorption spectrophotometric determination of trace amounts of heavy metal ions after solid phase extraction in water samples. *Microchemical Journal*. 106 (2013) 147 – 153.
6. Koduru J. R., Lee K. D.. Evaluation of thiosemicarbazone derivative as chelating agent for the simultaneous removal and trace determination of Cd(II) and Pb(II) in food and water samples. *Food Chemistry*. 150 (2014) 1 – 8.
7. Barakat M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*. 4 (2011) 361 – 377.
8. Drweesh S. A., Fathy N. A., Wahba M. A., Hanna A. A., Akarish A. I. M., Elzahany E. A. M., El-Sherif I. Y., Abou-El-Sherbini K. S. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Pb(II) adsorption from aqueous solutions on HCl-treated Egyptian kaolin. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4 (2016) 1674 – 1684.
9. Saavedra R., Soto C., Gómez R., Munoz A. Determination of lead(II) by thermal lens spectroscopy (TLS) using 2-(2“-thiazolylazo)-p-cresol (TAC) as chromophore reagent. *Microchemical Journal*. 110 (2013) 308 – 313.
10. Hegazi H. A. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *HBRC Journal*. 9 (2013) 276 – 282.
11. Su Q., Pan B., Zhang Q., Zhang W., Lv L., Wang X., Wu J., Zhang Q. Fabrication of polymer-supported nanosized hydrous manganese dioxide (HMO) for enhanced lead removal from waters. *Science of the Total Environment*. 407 (2009) 5471 – 5477.



12. Mohapatra M., Anand S. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review. *International Journal of Engineering, Science and Technology*. 2 (8) (2010) 127 – 146.
13. Aredes S., Klein B., Pawlik M. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *Journal of Cleaner Production*. 60 (2013) 71 – 76.
14. Rovira M., Giménez J., Martínez M., Martínez-Lladó X., De Pablo J., Martí V., Duro L. Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto natural iron oxides: *goethite and hematite*. *Journal of Hazardous Materials*. 150 (2008) 279 – 284.
15. Boujelben N., Bouzid J., Elouear Z. Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems. *Journal of Hazardous Materials*. 163 (2009) 376 – 382.
16. Sočo E., Kalembkiewicz J. Adsorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by coal fly ash. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 1 (2013) 581 – 588.
17. Smith K. S. Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits. In „Reviews in Economic geology“, Ed. By G. S. Plumblee and M. J. Logsdon. ISSN 0741-0123. Vol. 6A. (1999) pp. 161 -182.
18. Machesky M. L. Influence of temperature on ion adsorption by hydrous metal oxide; in Melchior, D. C., and Basset R. L., (eds.), *Chemical Modeling of Aqueous Systems II*, ACS Symposium Series 416: Washington, D. C., American Chemical Society, (1990) pp. 282 – 292.
19. Harter R. D. Kinetics of sorption/desorption processes in soil; in Sparks D. L. (eds.), *Rates of Soil Chemical Processes*, Spec. Pub. No. 27: Soil Science Society of America, Madison, (1991) pp. 135 – 149.
20. Hua M., Zhang S., Pan B., Zhang W., Lv L., Zhang Q. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 211 – 212 (2012) 317 – 331.
21. Farghali A. A., Bahgat M., Enaiet Allah A., Khedr M. H. Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solutions using copper oxide nanostructures. *Beni-Suef university journal of basic and applied sciences*. 2 (2013) 61 – 71.
22. Novoselova L. Hematite nanopowder obtained from waste: Iron-removal sludge. *Powder Technology*. 287 (2016) 364 – 372.
23. Su D., Kim H.-S., Kim W.-S., Wang G. Synthesis of tuneable porous hematites ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) for gas sensing and lithium storage in lithium ion batteries. *Microporous and Mesoporous Materials*. 149 (2012) 36 – 45

24. Sinha M. K., Sahu S. K., Meshram P., Prasad L. B., Pandey B. D. Low temperature hydrothermal synthesis and characterization of iron oxide powders of diverse morphologies from spent pickle liquor. *Powder Technology*. 276 (2015) 214 – 221.
25. Sivakumar S., Anusuya D., Khatiwada C. P., Sivasubramanian J., Venkatesan A. Characterizations of diverse mole of pure and Ni-doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthesized nanoparticles through chemical precipitation route. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 128 (2014) 69 – 75.
26. Ahmed M. A., Ali S. M., El-Dek S. I., Galal A. Magnetite – hematite nanoparticles prepared by green methods for heavy metal ions removal from water. *Materials Science and Engineering B*. 178 (2013) 744 – 751.
27. Karami H. Heavy metal removal from water by magnetite nanorods. *Chemical Engineering Journal*. 219 (2013) 209 – 216.
28. Mukherjee D., Ghosh S., Majumdar S., Annapurna K. Green synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles for arsenic(V) remediation with a novel aspect for sludge management. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4 (2016) 639 – 650.
29. Nur T., Loganathan P., Nguyen T. C., Vigneswaran S., Singh G., Kandasamy J.. Batch and column adsorption and desorption of fluoride using hydrous ferric oxide: Solution chemistry and modeling. *Chemical Engineering Journal*. 247 (2014) 93 – 103.
30. Streat M., Hellgardt K., Newton N. L. R. Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment: Part 1. Preparation and physical characterization. *Process Safety and Environmental Protection*. 86 (1) (2008) 1 – 9.
31. Streat M., Hellgardt K., Newton N. L. R. Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment: Part 2. Adsorption studies.. *Process Safety and Environmental Protection*. 86 (1) (2008) 11 – 20.
32. Streat M., Hellgardt K., Newton N. L. R. Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment: Part 3. Batch and mini-column adsorption of arsenic, phosphorus, fluorine and cadmium ions. *Process Safety and Environmental Protection*. 86 (1) (2008) 21 – 30.
33. Mettler S., Abdelmoula M., Hoehn E., Schoenenberger R., Weidler P., Von Gunten U. Characterization of iron and manganese precipitates from an in situ ground water treatment plant. *Ground water*. 39 (2001) 921 – 930.
34. Katsoyiannis I. A., Zouboulis A. I. Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterization. *Water Research*. 38 (2004) 1922 – 1932.
35. Ocinski D., Jacukowicz-Sobala I., Mazur P., Raczyk J., Kociołek-Balawejder E.. Water treatment residuals containing iron and manganese oxides for arsenic removal from water –

- Characterization of physicochemical properties and adsorption studies. *Chemical Engineering journal*. 294 (2016) 210-221
36. Gibbons M. K., Gagnon G. A.. Adsorption of arsenic from a Nova Scotia groundwater onto water treatment residual solid. *Water Research*. 44 (19) (2010) 5740 – 5749.
  37. Novoselova L. Y. Composition, structure, and sorbability of the thermally treated water deironing precipitate with respect to carbon monoxide. *Powder Technology*. 243 (2013) 149 – 154.
  38. Chiang Y. W., Ghyselbrecht K., Santos R. M., Martens J. A., Swennen R., Cappuyns V., Meesschaert B.. Adsorption of multi-heavy metals onto water treatment residuals: Sorption capacities and applications. *Chemical Engineering Journal*. 200 – 202 (2012) 405 – 415.
  39. Siswoyo E., Mihara Y., Tanaka S. Determination of key components and adsorption capacity of a low cost adsorbent based on sludge of drinking water treatment plant to adsorb cadmium ion in water. *Applied Clay Science*. 97 – 98 (2014) 146 – 152.
  40. Faria P. C. C., Pereira J. J. M. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Research*. 38 (2004) 2043 – 2052.
  41. Kikuchi Y., Qian Q., Machida M., Tatsumoto H. Effect of ZnO loading to activated carbon on Pb(II) adsorption from aqueous solutions. *Carbon*. 44 (2) (2006) 195 – 202.
  42. Nadeem M., Mahmood A., Shahid S. A., Shah S. S., Khalid A. M., McKay G. Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents. *Journal of Hazardous Materials B*. 138 (2006) 604 – 613.
  43. Ho Y. S., McKay G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers, part B*. 76 (1998) 332 – 340.

## SANTRAUKA

Vilniaus Antavilių vandentiekio komplekse geriamojo vandens gerinimo proceso metu susidarančios kietos atliekos buvo tiriamos kaip potencialus adsorbentas sunkiųjų metalų jonams šalinti iš vandeninių tirpalų. Rentgeno spindulių fluorescencinės analizės metodu nustatyta, kad atliekų cheminė sudėtis, išreikšta pagrindinių elementų oksidų forma, yra 78 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 7,4 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 7,4 %  $\text{CaO}$  ir 5,2 %  $\text{SiO}_2$ . Termiškai apdorotos 800 °C temperatūroje medžiagos difraktogramoje identifikuotos dvi fazės: kubinės struktūros  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ir heksagoninės struktūros  $\text{SiO}_2$ . Medžiaga, sąlyginai pavadinta geležies(III) oksidu/hidroksidu, pasižymi didesne adsorbcine geba  $\text{Pb(II)}$  ir  $\text{Cu(II)}$  jonams, nei  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  ar  $\text{Ni(II)}$  jonams. Adsorbentas išlieka stabilus, kai vandeninių tirpalų  $\text{pH} \geq 3$ ,  $\text{Pb(II)}$  jonų adsorbcinė geba didžiausia, kai pradinis tirpalo  $\text{pH}$  5, ir mažėja  $\text{pH}$  vertei mažėjant. Atlikti  $\text{Pb(II)}$  ir  $\text{Cu(II)}$  jonų adsorbcijos kinetikos ir pusiausvyros tyrimai trijose skirtingose temperatūrose (20, 40 ir 60 °C), vienkomponentėse ir mišriose sistemose. Nustatyta, kad adsorbcijos procesui apibūdinti geriausiai tinka pseudoantrojo laipsnio kinetinis modelis. Pusiausvyroji adsorbcinė geba didėja didėjant pradinei  $\text{Pb(II)}$  ir  $\text{Cu(II)}$  jonų koncentracijai ir sistemos temperatūrai. Konkurencinės adsorbcijos sąlygomis iš mišrių tirpalų atskiros rūšies jonų adsorbcija sumažėja.

Kietos ir skystos fazių cheminė analizė parodė, kad geležies(III) oksidas/hidroksidas gali adsorbuoti atitinkamai 1,2 mmol/g ir 1,0 mmol/g  $\text{Pb(II)}$  ir  $\text{Cu(II)}$  jonų iš vienkomponenčių tirpalų bei 0,96 mmol/g ir 0,7 mmol/g šių jonų iš mišraus tirpalo.

## SUMMARY

The solid waste produced during the treatment of groundwater at the Antaviliai water supply complex of Vilnius city were studied as a potential adsorbent for the removal of heavy metals from aqueous solutions. Using X-ray fluorescence analysis method the chemical composition of solid waste has been determined in the form of main elements oxides: 78 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7.4 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 7.4 % CaO and 5.2 % SiO<sub>2</sub>. After the thermal treatment of solid material at 800 °C temperature the two phases cubic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and hexagonal SiO<sub>2</sub> have been identified from the X-ray diffraction patterns. The material named as iron oxide/hydroxide has a higher adsorption capacity towards Pb(II) and Cu(II) ions when compared to Zn(II), Cd(II) and Ni(II). The adsorbent remained stable in aqueous solutions with pH ≥ 3. The highest adsorption capacity for Pb(II) ions can be achieved at the initial solution pH 5, it decreases with the decreasing pH value of the solution. Adsorption kinetic and equilibrium studies for Pb(II) and Cu(II) ions have been carried out at three different temperatures (20, 40 and 60 °C) in one-component and binary systems. It was determined that the experimental kinetic data can be described by a pseudo-second-order equation model. The equilibrium adsorption capacity increases with the increasing initial Pb(II) and Cu(II) solution concentration as well as the temperature of the system. Under the conditions of concurrent adsorption the adsorption of individual ions from binary mixtures decreases.

Chemical analysis of the solid and liquid phases has shown that iron oxide/hydroxide can adsorb 1.2 mmol/g and 1.0 mmol/g of Pb(II) and Cu(II) ions, respectively, from one-component solutions as well as 0.96 mmol/g and 0.7 mmol/g of the corresponding ions from binary mixtures.