



**МИННО-ГЕОЛОЖКИ УНИВЕРСИТЕТ
„СВ. ИВАН РИЛСКИ”, СОФИЯ**

**ГЕОЛОГОПРОУЧВАТЕЛЕН ФАКУЛТЕТ
КАТЕДРА „Инженерна геоекология“**

Маг. инж. Ивелина Живкова Мотева

**Сорбция на арсен върху железни хидроксиди, като механизъм за
намаляване на експозицията на речни екосистеми към токсичния
елемент**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертационен труд за присъждане на
образователна и научна степен **"ДОКТОР"**

Професионално направление: „4.4 Науки за Земята“

Научна специалност:
„Екология и опазване на екосистемите“

Научен ръководител:
1.Доц. д-р Пламен Георгиев

СОФИЯ, 2022 г.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от Разширен катедрен съвет на катедра „Инженерна геоекология“ към Геологопроучвателния факултет на МГУ „Св. Иван Рилски“, София, на 14.10.2022 г., съгласно Ректорска заповед № Р-660 от 16.09.2022 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои пред Научно жури, утвърдено със заповед № Р-769 от 19.10.2022 г. на Ректора на МГУ „Св. Иван Рилски“ и ще се проведе на 26.01.2023 г. от 13.30 часа в зала № 204Б на МГУ „Св. Иван Рилски“, София.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Сектор „Следдипломна квалификация“ на МГУ „Св. Иван Рилски“, Ректорат, ет. 3, стая № 79, тел. 02/ 80 60 209.

Утвърденото Научно жури е в състав:

1. проф. дгн Стефан Димовски – председател;
2. проф. д-р Маринела Панайотова - вътрешен;
3. проф. д-р Марияна Бонева, външен;
4. проф. д-р Георги Георгиев, външен;
5. доц. д-р Петър Гергинов, външен;

Резервни членове:

2. проф. д-р Мариана Николова, външен;
3. доц. д-р Борис Вълчев, вътрешен;

Дисертантът е редовен докторант към катедра „Инженерна геоекология“ на Геологопроучвателния факултет при МГУ „Св. Иван Рилски“, София .

Изследванията по темата на дисертацията са проведени в периода 2016-2021.

Автор: маг. инж. Ивелина Мотева

Заглавие: „Сорбция на арсен върху железни хидроксиди, като механизъм за намаляване на експозицията на речни екосистеми към токсичния елемент“

Тираж: 25 броя

Отпечатано в Издателска къща „Св. Иван Рилски“ на МГУ „Св. Иван Рилски“, София.

СЪДЪРЖАНИЕ

I. УВОД

II. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

III. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

IV. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИИ

V. ИЗВОДИ

НАУЧНО- ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

SUMMARY

I. УВОД

Антропогенната дейност на човека води до разрушаване на естествените бариери, което подпомага разтварянето и миграцията на тежки, токсични метали и радиоактивни елементи в околната среда. Някои от тези замърсители се характеризират с голям миграционен потенциал в околната среда и изразена биоаккумуляционна способност в организмите, изложени на експозиция, което води до намалена преживяемост и по-ниска продуктивност на засегнатите организи и екосистеми, съответно.

Изучаване ролята на физикохимичните, химичните и биологичните процеси в кръговратите на химичните елементи позволява разработването и прилагането на ефективни методи за пречистване на замърсени води до концентрации по-ниски от съответните пределно допустими стойности.

Настоящият дисертационен труд представя резултатите относно ефективен и нисък по себестойност метод за пречистване на води, замърсени с арсенатни йони посредством имобилизацията им върху различни железни хидроксида, така че концентрацията на замърсителя да се намали под ПДК и като краен резултат да се подобри екоотоксичната характеристика на пречистените води.

Актуалност на проблема

Предлаганата тема на дисертационния проблем разглежда възможностите за отстраняване на арсен от състава на различни типове води посредством използването на физикохимичните и химичните процеси на сорбция върху повърхността на или съутаяване от новообразувани железни хидроксида.

Апробация

Всички изследвания и анализи са се извършили в лабораторията на МГУ „Св. Иван Рилски“, София .

Публикации

Резултатите от изследванията са представени в 4 публикации, които представляват основни резултати от изследваната тема. Резултатите от дисертационния труд са с голяма практическа стойност в областта на опазването на екосистемите, изразяваща се в тестиране и характеризиране на ефективен и нисък по себестойност метод за отстраняване на арсен от състава на питейни, замърсени води с токсичния елемент.

Структура и обем на дисертационния труд

Дисертационният труд е в обем от **164** страници, като включва увод, **4** глави за решаване на формулираните основни задачи, списък на основните приноси, списък на публикациите по дисертацията и използвана литература. Цитирани са общо **227** литературни източници, като **216** са на английски език и **11** български език . Работата включва общо **25** фигури и **41** таблици. Номерата на фигурите и таблиците в автореферата съответстват на тези в дисертационния труд.

II. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Основната цел на проведените изследвания е свързана с подбор на ефективен и нисък по себестойност метод за пречистване на води, замърсени с арсенатни йони посредством имобилизацията им върху различни железни хидроксиди, така че концентрацията на замърсителя да се намали под ПДК и като краен резултат да се подобри екотоксичната характеристика на пречистените води.

За постигането на поставената цел е необходимо изпълнението на следните задачи:

1. Изследване влиянието на pH върху адсорбцията на арсенатни йони върху повърхността на гьотит и хематит при прекъснат режим. Определяне кинетиката на процеса чрез прилагане на уравненията от псевдо-първи и псевдо-втори порядък. Прилагане на уравнението на Лангмюир към получените експериментални данни;
2. Изследване десорбцията на арсенатни йони от повърхността на гьотит и хематит в зависимост от вида на използваните разтвори;
3. Изследване утаяването на желязото като различни хидроксиди на желязото, влиянето на някои фактори върху тези процеси и характеристика на получените пулпове;
4. Получаване на адсорбент от гьотит с носител кварцов пясък и изграждане на лабораторна установка за пречистване на минерални води, замърсени с арсен при непрекъснат режим на работа;
5. Изследване влиянието на дебита на постъпващите разтвори и височината на сорбционния слой гьотит в колоната върху ефективността на тяхното пречистване от арсен при непрекъснат режим на работа;
6. Определяне на основните показатели на адсорбция на арсен чрез прилагане на основните модели, приложими при непрекъснат режим на работа (модел на Бохарт-Адамс, Йон-Нелсън, Волборска, Томас);
7. Изследване косорбцията на силикатни йони върху повърхността на гьотита при непрекъснат режим на работа на сорбционните колонии;
8. Изследване десорбцията на силиция и арсена от сорбционните колонии в зависимост от вида на използваните разтвори;
9. Изследване влиянието на процесите на сорбция на арсена вследствие протичането на процесите на биологично (или химично) окисление на фери йони, химична неутрализация и хидролиза на желязото и определяне фракционното разпределение на токсичния елемент в зависимост от условията при съответните експерименти;
10. Определяне екотоксичната характеристика на разтворите, получени преди и след отстраняване на арсенатните йони към *Daphnia* spp..

III. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Изследването на адсорбцията на арсенатни йони върху повърхността на гьотит и хематит при условия на разбъркване е проведено с води със слабо алкално pH и ниска минерализация. Химичният състав и някои свойства на водите са посочени в Таблица №9. Концентриран разтвор на арсен с концентрация 1000 mg/ L е получен чрез разтварянето на съответното количество K_2HAsO_4 . Аликвотни части от този разтвор са добавя към използвания разтвор, така че началната концентрация на арсен е в границите 750 - 800 $\mu\text{g} / \text{L}$. За корекция на pH в границите на неутрална до слабо кисела стойност се добавя разреден разтвор на сярна киселина.

Таблица №9. Състав и свойствата на минералните води, използвани в изследването

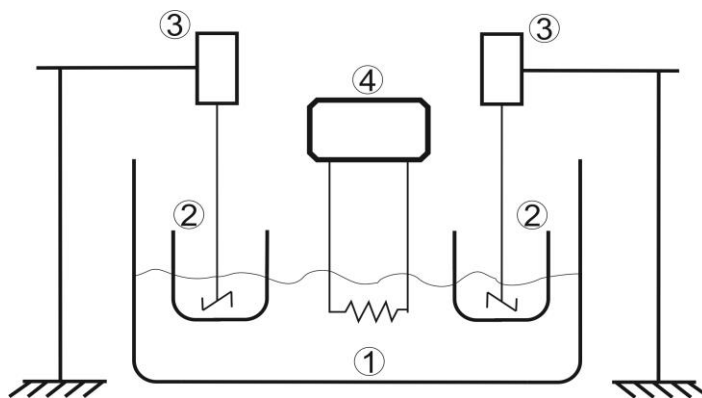
Елемент	Стойност
Na, mg/L	45,7
K, mg/L	1,7
Ca, mg/L	5,4
Mg, mg/L	2,3
F, mg/L	4,5
Cl, mg/L	6,4
SO_4^{2-} , mg/L	24,5
CO_3^{2-} , mg/L	15
HCO_3^- , mg/L	67,2
$HSiO_3$, mg/L	0,9
H_2SiO_3 , mg/L	47,9
As, mg/L	0,75- 0,8
pH	8,88
Обща концентрация на разтворени соли, mg/ L	220,28

Гьотитът ($\gamma\text{-FeOOH}$) и хематитът ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) се изследват, като сорбенти. Гьотитът е образуван в резултат на биологичното окисление на фери йони при кисело pH с помощта на мезофилни хемолитотрофни бактерии (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*). Хематитът се синтезира чрез нагряване на предварително подкиселен разтвор на $Fe(NO_3)_3$ в продължение на 7 дни, като крайният продукт от този процес е яркочервена утайка. Образуваната утайка се промива и суши до постоянно тегло (Penners & Koopal, 1986). Химичният състав на двата железни хидроксида се определя след разтварянето им в солна киселина и техните основни свойства са представени в Таблица №10. Свободната киселинност и общата киселинност на двата минерала се определя в дестилирана вода и в 1M KCl, съответно, при твърда и водна фаза в съотношение 1:2,5, хомогенизиране на суспензията за 1 час, центрофугиране до получаване на бистър разтвор и титруване с 0,1 N NaOH при индикатор фенолфталеин (APHA, 1995).

Точката на нулев заряд (PZC) се определя чрез метода на Marciano-Martinez & McBride (1989) чрез потенциометрично титруване на серия от суспензии от съответния железен оксид в 0,01 – 1,0 M KCl и корекция на pH със стандартни разтвори на HCl или NaOH (Marciano-Martinez & McBride, 1989).

Таблица №10. Химичен състав и основни свойства на гьотит и хематит

Индекс	γ -Гьотит	α -Хематит
Fe, %	61,8	69,6
Al, %	1,5	0,01
Cu, %	0,010	< 0,005
Zn, %	0,008	< 0,005
pH (H_2O)	4,55	4,56
Свободна киселинност, mmol/ L	15,6	21,2
pH (KCl)	4,76	6,52
Обща киселинност, mmol/ L	54,2	5,8
Точка на нулев заряд (PZC)	5,35	7,75



- ①-вана;
- ②- съд за разбъркване;
- ③- уреди за разбъркване, оборудвани с тefлонови витла;
- ④- уред за темперирание

Фигура №2. Лабораторна установка, използвана в изследването за сорбция на арсен в условията на разбъркване

Тестовите за сорбция на арсена върху железните оксиди се провеждат в полипропиленови чаши (500 ml) при много ниска плътност на пулпа (0,85-1,1 %). Разбъркването на суспензията се осъществява чрез външен миксер FALCAT-M и тefлонова бъркалка при скорост на разбъркване 220 оборота/ минута. Постоянна температурата по време на изследването, 20 °С, се поддържа чрез външен термостат JULABO. Водни проби за анализ на равни интервали по време на теста се взимат с помощта на пластмасови спринцовки с накрайник микрофилтър с големина на порите 0,45 μm . Вземите проби се съхраняват в полипропиленови епруветки при температура 4 °С до провеждане на анализа за определяне концентрацията на арсен. По време на сорбционните тестове, рН на суспензията се измерва чрез комбиниран рН-стъклен електрод на фирмата WTW, Германия. Всеки тест се провежда в три повторения.

Железните оксиди в края на съответния сорбционен експеримент се отделят от суспензията чрез центрофугиране (15000 gpm, 10 минути). Съответният тип окид последователно се промива с дестилирана вода и суши до постоянно тегло. Изсушените типове железни оксиди се смесват, имащи в предвид рН, при което е проведен съответният сорбционен експеримент. Това позволява получаването на достатъчно количество от съответния железен оксид за провеждането на опитите по десорбция на арсена. Тези експерименти са осъществени при условията, описани по-горе.

Концентрацията на арсен се определя със спектрофотометричния метод на Johnson & Pilon (1971) при дължина на вълната 820 nm и 20 mm кювета, спектрофотометър MERCK SQ22 (Johnson & Pilon, 1971).

Експериментите по **десорбция на арсена от повърхността на съответния железен оксид** се провеждат при кисело (0,1 N HCl) или алкално рН (0,1 N NaOH) и условия, еднакви с опитите за адсорбция на токсичния елемент. Общата продължителност на опитите по десорбция бяха 6 часа. На равни интервали от време се измерва рН на десорбиращия разтвор и взима бистра проба за определяне концентрацията на арсена.

Експериментите за **утаяване на желязото** се провеждат в реактори с обем 1 L и разбъркване с механични бъркалки. Съставът на разтворите, използвани при тези експерименти е посочен в Таблица №11. Утаяването на желязо под формата на гьотит се изследва при температура 25 и 50 °С, а при 90 °С е изследвано утаяването като хематит. Постоянната температура по време на тестовите се поддържа чрез водна баня. Алкален разтвор (5 M NaOH) при режим на постоянно разбъркване (250 gpm) в реактора се използва за химичната неутрализация на киселото рН. При опитите за утаяване на желязото като хематит при температура 90 °С, допълнително количество кислород към разтвора се подава чрез мини компресор. Стойностите на рН и Eh се измерват периодично в зависимост от обема на добавената снова към разтвора. Финно-смлени частици (под 25 микрона) на гьотит (или хематит) в ролята на зародиши се добавят в разтвора в самото начало на неутрализацията. Концентрацията на Fe^{3+} и общо желязо в разтворите се определят чрез спектрофотометричен метод в присъствието на сулфосалицилова киселина при киселинно и алкално рН. Някои от важните характеристики (скорост на утаяване, общо суспендирани твърди вещества (TSS), индекс на обем на утайките) на

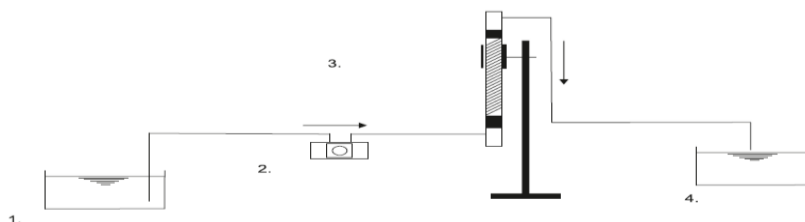
Таблица №11. Данни за разтворите, използвани при опитите за окисление, неутрализация и хидролиза на желязото

Параметър	Продукционни разтвори от биологично излугване на медни шлаки	Отпадъчни разтвори, богати на желязо
pH	0,48-0,67	1,82 – 1,95
Eh, mV	345 – 360	710 – 770
Fe ³⁺ , mg/L	825 – 1050	8650 – 11440
Fe ²⁺ , mg/L	29370 – 32837	130 – 255
Fe total, mg/L	30195 – 33890	8780 – 11695
Cu ²⁺ , mg/L	225 – 281	< 0,6
Co ²⁺ , mg/L	105 – 130	< 1,0
Al ³⁺ , mg/L	222 – 250	18,5 – 24,2
Ca ²⁺ , mg/L	1074 – 1326	18– 45
Mg ²⁺ , mg/L	188 – 240	3,3 – 8,8

образуваните желязни хидроксиди са определят в градуиран конус с обем от 1 L при постоянна температура (Eaton et al., 2005a; Eaton et al., 2005b).

Изследванията за отстраняване на арсен от изследваната вода чрез сорбция се провеждат в сорбционна колона, запълнена с кварцов пясък при **непрекъснат режим на работа**, като носител, повърхността на който беше покрита с гьотит (Rusch et al., 2010). Предварително кварцовият пясък е обработен с 4N HCl с цел разтваряне на евентуално присъстващи оксиди на други метали от повърхността на сорбента. Условиата на обработката: разбъркване - 200 оборота/ минута, температура - 70 °C. След отделянето на разтвора, кварцовият пясък се промива трикратно с дестилирана вода. За получаването на сорбент гьотит върху повърхността на кварцовия пясък се използва отпадъчен разтвор на желязо, съдържащ 11 g Fe / L. Чрез последователно редуване на процес на химично окисление на желязото (чрез 30 % H₂O₂) и неутрализация (чрез добавянето на 4 N NaOH до pH ≈3,2), по химичен път беше синтезиран гьотит. В резултат на интензивното смесване, образуваната утайка се отлага и задържа на повърхността на кварцовия пясък, поради което цветът му се променя от снежнобял в жълто-кафяв.

Опитите за пречистване на води от арсен чрез адсорбция се провеждат в сорбционни колонии, запълнени с кварцов пясък, повърхността на който се покрива по гореописания начин. Височината на колоните при всички експерименти беше 10 cm.



1. Захранващ съд, 2. Перисталтична помпа, 3. Колоната и 4. Съд, събиращ разтвора

Фигура №3. Схема на лабораторната инсталация, използвана за изследване сорбцията на арсен върху повърхността на гьотит при непрекъснат режим на работа

Във всяка колона се разграничават две зони - адсорбционна и поддържаща(дренажна) зона. Адсорбционната зона заема централната част на колоната и се състои от кварцов пясък, покрит с гьотит (доминиращ клас на частиците (-0,315 mm) - 81%). Дренажните зони от стъклена вата се разполагат във входящата и изходящата точка на колоната. Чрез тях се осъществява равномерно разпределение на подаваните разтвори и бързо извеждане на разтворите, преминали през адсорбционната зона на колоната, съответно. След запълването на

съответната сорбционна колона, всяка колона се промива с количество дестилирана вода, равно на три пъти нейният работен обем. Дестилираната вода се подава възходящо през сорбционната колона с перисталтична помпа.

Изворна вода със слабо алкално рН (8,4 – 8,6) с допълнително добавен арсен (като K_2HAsO_4), се използва при изследване на **адсорбцията на арсенатни йони върху повърхността на гьотит при непрекъснат режим на работа**. Колоните работят в непрекъснат режим, осигуряващо оптимален контакт между покрития с гьотит кварцов пясък и използваният разтвор. Температурата по време на експеримента е в диапазона 25-27 °С. По време на експериментите се определят следните параметри: рН, концентрацията на арсен в отпадъчните води, обем на преминалите разтвори. рН се измерва ежедневно. Разтворите преминали през сорбционната колона се съхраняват в хладилник до определяне концентрацията на арсен.

Проведени са **два типа експерименти** по отношение на адсорбцията на арсенатни йони върху кварцов пясък, покрит с гьотит. Влиянието на височината на зоната на адсорбция в колоната върху адсорбцията на арсената се изследва чрез **първата серия**

Таблица №13. Условия за провеждане на експериментите, изследващи влиянието на височината на адсорбционния слой върху сорбцията на арсен при непрекъснат режим на работа

Показател	Височина на слой гьотит в адсорбционната колона, cm		
	1,8	2,7	4,0
Концентрация на арсен в подаваните разтвори, $\mu\text{g/L}$	25		
Дебит на разтвора към колоната, L/ 24 h	0,33		
Тегло носител и адсорбент в колоната, g	30	45	67,5
Работен обем на колоната, cm^3	35	52,5	78,7
Напречно сечение на колоната, cm^2	2,77		
Съотношение работен обем: височина на сорбционна зона в колоната, cm^3/cm	19,44	19,44	19,67

Таблица №14. Условия за провеждане на експериментите, изследващи влиянието на дебита на разтвора към колоните върху сорбцията на арсен при непрекъснат режим на работа

Индекс	Дебит на разтвора, L/ 24 h		
	0,13	0,22	0,33
Концентрация на арсен в подаваните разтвори, $\mu\text{g/L}$	25,0		
Височина на адсорбционния слой, cm	1,8		
Обем подаван разтвор, L	5,30		
Тегло носител и адсорбент в колоната, g	30		
Работен обем на колоната, cm^3	35		
Напречно сечение на колоната, cm^2	2,77		
Работен обем/ височина на адсорбционна зона в колоната, cm^3/cm	19,44		
Работни обеми разтвор, постъпващи за 24 h	3,7	6,3	9,4

експерименти. Изследваните височини на сорбционната зона са 1,8 cm, 2,7 cm и 4,0 cm в различните колони, а приложеният дебит на разтворите е еднакъв - 0,33L/ 24h. Цялостно описание на условията в тази серия експерименти са посочени в Таблица №13.

Във **втория** набор от експерименти се изследва влиянието на скоростта на потока на подавания разтвор върху адсорбцията на арсена в колоната. В този случай, височината на адсорбционния слой в колоните е постоянна (1,8 cm), а скоростта на потока при различните варианти е 0,33 L/24h, 0,221 L/24h и 0,131 L /24h, съответно. Условията за провеждане на тези експерименти са посочени в Таблица №14.

Основни модели на **адсорбция на арсен**, приложими при **непрекъснат режим на работа**:

- **Модел на Бохарт-Адамс:**

$$\ln (C_e / C_0) = K_{BA} \cdot C_0 \cdot t - K_{BA} \cdot N_0 \cdot (Z / u), \text{ където}$$

C_0 – начална концентрация на арсен в постъпващите разтвори ($\mu\text{g/L}$);

C_e – крайна концентрация на арсен в разтвора ($\mu\text{g/L}$);

t – време (час);

N_0 – концентрация на насищане ($\mu\text{g/L}$);

Z – височина на слоя на колоната (cm);

u – линейна скорост на подавания разтвор (cm/min);

K_{BA} – скоростна константа на Бохарт-Адамс ($\text{L} / \mu\text{g} \cdot \text{min}$).

Стойностите на K_{BA} и N_0 се определят от наклона и точката на пресичане на линейната зависимост, получена от изследване на функцията $\ln (C_e / C_0)$ от времето t при съответната височина на сорбционния слой и линейна скорост на разтвора.

- **Модел на Йон-Нелсън:**

$$\ln [C_e / (C_0 - C_e)] = k_{YN} \cdot t - t_{1/2} \cdot k_{YN}, \text{ където:}$$

C_0 и C_e са съответно начална и крайна концентрация на арсен в разтвора, $\mu\text{g/L}$;

k_{YN} – скоростна константа на Йон-Нелсън, min^{-1} ;

$t_{1/2}$ – време, необходимо за което $C_e = \frac{1}{2} \cdot (C_0)$ от началото на експеримента, h;

t – време, h.

Стойностите на k_{YN} и $t_{1/2}$ се определят от наклона и точката на пресичане на линейна зависимост, получена от изследване на функцията $\ln [C_e / (C_0 - C_e)]$ от времето.

- **Модел на Волборска:**

$$\ln \left(\frac{C_e}{C_0} \right) = \beta \frac{C_0}{N_0} t - \beta \frac{Z}{u}, \text{ където:}$$

C_0 – начална концентрация на арсен в разтвора, $\mu\text{g/L}$;

C_e – крайна концентрацията на арсен в разтвора, $\mu\text{g/L}$;

β – кинетичен коефициент на транспорт на арсена в колоната, h^{-1} ;

N_0 – максимален адсорбционен капацитет (концентрация на насищане), $\mu\text{g/L}$;

Z – височина на сорбционния слой в колоната, cm;

u – линейна скорост на разтвора, постъпващ в сорбционната колона, cm/h;

t – време, h.

Стойностите на N_0 и β се определят от наклона и точката на пресичане на линейната зависимост, получена от изследване на функцията $\ln \left(\frac{C_e}{C_0} \right)$ ва от времето.

- **Модел на Томас**

$$\ln [(C_e / C_0) - 1] = (K_{Th} \cdot q_{eq} \cdot m) / Q - K_{Th} \cdot C_0 \cdot t, \text{ където}$$

C_0 – начална концентрация на арсен в разтвора, $\mu\text{g/L}$;

C_e – крайна концентрацията на арсен в разтвора, $\mu\text{g/L}$;

K_{Th} – скоростна константа на Томас, $\text{L} / \text{h} \cdot \mu\text{g}$;

q_{eq} – теоритично равновесно съдържание на арсен, задържано от адсорбента, $\mu\text{g/g}$;

m – тегло на адсорбента в колоната, g;

Q – дебит на подавания разтвор към колоната, $\text{L} / 24 \text{ h}$.

Стойностите на q_{eq} и K_{Th} се определят от наклона и пресечната точка на линейна зависимост, получена от функцията $\ln [(C_e / C_0) - 1]$ в зависимост от времето при съответния дебит на постъпващия разтвор.

Експериментите по **десорбция на арсенатни йони от повърхността на гьотит се провеждат също в непрекъснат режим на работа** с филтърни колонии, характеризиращи се с еднаква височина на слоя от кварцов пясък, покрит с гьотит. Десорбцията на арсен се извършва с изворна вода с химичен състав, отразен в Таблица

№ 15. Към разтвора се добавя Na_2HPO_4 , така че концентрацията на орто-фосфатни йони в получения разтвор е $75 \mu\text{g/L}$. pH на получения десорбиращ разтвор е 7,28. Първият цикъл на десорбция се провежда с този разтвор, след което ефектът на pH върху десорбцията на арсен се изследва при кисело (pH 5,0; 3,8; 3,01) и алкално pH (pH 8,6; 9,9; 10,8). Чрез добавяне на разтвор на сярна киселина или натриев хидроксид се променя киселинността на десорбиращия разтвор в изследваните интервали. С десорбиращите разтвори със слабо кисело (pH 5,0) или слабо алкално pH (pH 8,6) се провеждат шест последователни цикли на десорбция на арсен от съответните сорбционни колонии, след което процесът е продължен чрез другите разтвори в гореописания ред, при кисело (pH 3,8; 3,01) и алкално pH (pH 9,9; 10,8), съответно. В този случай, три последователни цикли на десорбция се провеждат с всеки един от тези разтвори. Приложената скорост на десорбиращите разтвори е $0,176 \text{ L/24h}$. Разтворите след десорбция се събират в отделни полипропиленови съдове. pH на разтвора се измерва ежедневно и разтворите се съхраняват при температура 4°C до определяне концентрацията на арсен. Концентрацията на арсен се определя с помощта на спектрофотометър MERCK SQ22 при 820 nm и 20 mm кювета (Johnson & Pilson, 1971).

Таблица №15. Състав и свойствата на минерални води, използвани при десорбцията на арсен от повърхността на гьотит при непрекъснат режим на работа

Показател	Стойност
Na^+ , mg/L	50,5
K^+ , mg/L	1,93
Ca^{2+} , mg/L	3,00
F^- , mg/L	4,39
Cl^- , mg/L	5,32
SO_4^{2-} , mg/L	20,47
CO_3^{2-} , mg/L	24
HCO_3^- , mg/L	65,59
H_2SiO_3 , mg/L	49,15
pH	8,97

Изследване сорбция на арсен при процесите окисление на фери йони, химична неутрализация и хидролиза на желязото от състава на кисели дренажни води

Ефектите от окислението на фери йони и хидролизата на фери йони при кисело pH върху сорбцията/утаяването на арсен се изследва чрез серия тестове. Съставът на изходния разтвор е описан в Таблица №16. Водороден пероксид се използва като химичен окислител в опита с абиотичното изпитване. Биологичното окисление се изследва чрез смесена култура на ацидофилни окисляващи желязо хемолитрофни бактерии, състоящи се от *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans*, ($\sim 6 \times 10^7$ клетки/mL), изолирана от депо за медна шлака. Изследването се провежда в полипропиленови колби с винтови капачки. Постоянната температура (35°C при биологичното окисление на желязо температурата и 55°C при химично окисление) се поддържа чрез термошейкър. Скоростта на разбъркване е 200 оборота в минута. Разтвор на сярна киселина (30%) е използван за буфериране на pH в интервала 1,8-1,9. Показателите, използвани за мониторинг на процеса са pH, Eh, концентрация на фери йони и общо разтворено желязо. Скоростта на окисление на желязото се определя чрез формулата:

Таблица №16. Състав на разтвора, използван за изследване процесите на окисление на желязо, неутрализация и хидролиза върху разтворимостта на арсена

Показател	Концентрация, g/L
H_2SO_4	0,02
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,4
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,4
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,056
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	14,9
As внесен като K_2HAsO_4	0,00025

$$\text{Fe}^{2+}_{\text{oxidized}} = (\text{Fe}^{2+}_{t+n} - \text{Fe}^{2+}_t) / (t+n - t), \text{ където}$$

Fe^{2+}_{t+n} и Fe^{2+}_t - концентрация на фери йони в моменти $t+n$ и t от началото на опита.

Продължителността на опита е 75 часа. Всички опити са проведени в три повторения. Пробите до провеждане на съответния химичен анализ се съхраняват при температура 4 °C. Концентрацията на фери йони и общо желязо в пробите се определя чрез спектрофотометричен метод в присъствието на сулфосалицилова киселина, при кисело и алкално рН, дължина на вълната - 445 nm.

Влияние на първоначалната концентрация на желязо върху сорбцията на арсена/ съутаяването при кисело рН

Този ефект се изследва с разтвор, подобен на този на разтвора, споменат по-горе. Единствената разлика между вариантите е разликата в първоначалната концентрация на желязо: 2,2; 1,7; 1,2 и 0,9 g/l.

Влияние на първоначалната концентрация на фосфата върху сорбцията на арсена/ съутаяването в кисело рН

Това влияние се изследва чрез тестове с разтвор, подобен на този на разтвора, споменат по-горе. Единствената разлика между вариантите е началната концентрация на фосфата: 18,3, 11,0, 6,6 и 3,3 mg/L.

Хидратираните оксиди на желязото, образувани при процесите на окисление на желязото при съответните условия на средата се отделят чрез центрофугиране и сушене при стайна температура. Получената утайка от съответния опит се разделя на две части за провеждането на два типа изследвания:

- Определяне на общото съдържание на адсорбирания арсен ($\mu\text{g/g}$) в образуваните хидратираны оксиди чрез разтваряне в 2 N HCl, разбъркване 200 оборота/ минута и при температура 50 °C;
- Определяне на геохимичните фракции на арсена, сформирани се в резултат на процесите на сорбция/ съутаяване, чрез прилагане на метод на последователно разтваряне на арсена от различни разтвори. В края на анализа на всяка фракция се получава разтвор, съдържащ арсен, десорбиран при тези условия.

Концентрациите на арсен и фосфат се определят чрез спектрофотометър MERCK SQ22 при 820 nm и 20 mm кювета (Johnson & Pilsen, 1971).

Геохимични фракции на арсена, образувани в следствие процесите на окисление, неутрализация и хидролиза на желязото

Следните фракции на арсен в образуваните хидратираны оксиди на желязото се определят чрез метода на последователно разтваряне на Wenzel et al. (2001):

1. Обменна фракция - разтваряне с 0,05 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ за период от 4 часа, при стайна температура;
2. Специфично адсорбирана фракция - разтваряне с 0,05 M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ за период от 16 часа, при стайна температура;
3. Фракция на арсен, капсулирана в аморфните хидратираны оксиди на желязото - разтваряне в 0,2 M амониев оксалат на тъмно за период от 4 часа, при стайна температура;
4. Фракция на арсену, капсулирана в кристалните хидратираны оксиди на желязото - разтваряне в 0,2 M амониев оксалат и 0,1 M аскорбинова киселина, за период от 30 минути при t 90°C.

Продукционните разтвори, получени от определянето на трета и четвърта фракция, предварително се разлагат преди определяне концентрацията на арсен. Причината е съдържащите се остатъчни концентрации на разтворени органични съединения. Предварителната обработка на разтворите се провежда чрез 705 UVDigester, Methrohm, където в ролята на окислител УВ светлина и 30 % H_2O_2 се използват. Желязото хидролизирало в хода на предварителната обработка на пробите се разтваря с 4N HCl.

Определяне екоотоксичната характеристика на разтворите, получени от сорбцията на арсена

Екоотоксичността на водите, получени от проведените експерименти се определя спрямо лабораторно поддържана култура на Дафния (семейство *Cladocera*). Използваната култура се поддържа в разтвор с химичен състав, посочен в Таблица №17. Равни обеми (50 mL) от тези разтвори се смесват и в последствие разреждат до 10 L с дестилирана вода. Полученият разреждащ разтвор се аерира 30 минути при температура 22 °C, до достигане на равновесната концентрация на разтворен кислород при тази температура.

Таблица №17. Състав на разтворите, използвани при приготвянето на разтвор за култивиране на *Daphnia* (EPA 821-B-01-004)

Химикал	Съдържание, g/ L
CaCl_2	46,3
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,65
NaHCO_3	12,95
KCl	1,15

Основна характеристика на разреждащия разтвор:

- pH -7,8;
- Общата алкалност на този разтвор е 0,8 mmol/ L;
- $\Sigma (Ca^{2+} + Mg^{2+}) = 2,5 \text{ mmol/ L}$. Съотношения: $Ca^{2+}: Mg^{2+} = 4: 1$; $Na^{+}: K^{+} = 10: 1$.

Определяне чувствителността на културата *Daphnia* към различни концентрации на арсен

Екотоксичността на изследваните проби от опитите за сорбция се определя чрез прилагане на подходяща схема на разреждане, основаваща се на промяна съотношението между обема на анализираната проба и обема на разреждащия разтвор. Крайният обем при всеки тест е 50 mL. Разреждащият разтвор (50 mL) е използван, като контрола за изследването. Контролите и разрежданията на изследваните проби се прехвърлят в полипропиленови съдове с обем 100 и повърхност 12,6 cm². Във всяка от контролите и изследваните проби се внасят 16 броя дафнии от лабораторната култура. Условиата на провеждане на теста за токсичност са обобщени в Таблица №18. Преживяемостта на дафниите от всяко разреждане се отчита периодично в хода на теста. Показателите за токсичност на арсена, в зависимост от неговата концентрация към дафния, които се определят – концентрация без наблюдаван летален ефект върху тест организма, LC₅₀ и LC₁₀₀ – концентрация на арсен, при която се отчита 50 или 100 % смъртност на тест организма, съответно.

Таблица №18. Условия за провеждането на изследванията с култура на *Daphnia spp.* (EPA 821-B-01-004)

Показател	Характеристика
Вид тест	Стационарен, без смяна на разтвора
Продължителност	120 h
Температура	22 ± 1° C
Интензитет на светлината	10 – 20 µE/m ² /s
Период на осветяване	12 часа
Обем на разтвора	50 ml
Възраст на тестовите организми	24-48 h
Брой организми при изпитване	16
Брой повторения на тест	3
Общ брой организми в проби	48
Режим на хранене	Не
Аерация	Не
Почистване	Не
Вода за разреждане	стандартен разтвор
Критерий за оценка	Брой подвижни организми по време на теста
Критерий за приемливост на теста	% на оцелели

IV. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИИ

Желязото играе ключова роля в екосистемите, изразяваща се в използването му като донор или акцептор на електрони в метаболизма на микроорганизмите, като микроелемент, необходим при минералното хранене на организмите и като „депо“ за сорбиране и акумулиране на другите химични елементи от биотопа, благодарение променливият повърхностен заряд и сорбционните свойства на неговите най-често срещани минерали. Хематитът и гьотитът са едни от най-често срещаните оксидни минерали на желязото в околната среда. Тяхното присъствие е белег за доминирането на окислителни условия в съответната среда, както и условията (температура, pH, концентрация на кислород, наличие и концентрация на алкализирани вещества) в нея, които са способствали за тяхното образуване и съхранение.

Приложението на гьотит и хематит, като адсорбенти спрямо арсенатни йони в концентрации по-високи от ПДК е обект на изследването. Гьотитът е изолиран от дъното на речен поток, систематично замърсяван с кисели дренажни води, което определя високото съдържание на мед, цинк и алуминий в неговия химичен състав (Таблица №9-Материали и методи). Хематитът е синтезиран в контролирани лабораторни условия, което определя незначителното съдържание на други химични елементи в неговия химичен състав.

Киселинността на гьотита и хематита, измерена в дестилирана вода (pH (H₂O)) е с идентични стойности (4,55 и 4,56 за гьотита и хематита, съответно), което определя възможността им да буферират средата в слабо-кисела област, когато са в контакт с разтвори с малка буферираща способност. Вземайки под внимание и резултатите от определянето на точката на нулев заряд (pH_{PZC}), 5,35 за гьотита и 7,75 за хематита, съответно (Таблица №10), това определя наличието на положителен заряд върху повърхността на двата минерала. Това предполага използването на двата минерала като адсорбенти спрямо арсенатните йони в изследваните замърсени води.

Сорбция на арсен върху повърхността на гьотит и хематит при условия на разбъркване и ниска плътност на пулпа при различно pH

Тези изследвания са проведени с води с ниска минерализация, с един и същ химичен състав и с еднаква начална концентрация на арсен в широк pH интервал, 4,74 – 8,33. Получените резултати показват, че адсорбцията на арсена върху повърхността на двата адсорбента протича най-добре при начално pH на разтвора 4,74 и най-слабо при pH 8,33.

Първоначалните опити на сорбция на арсен са проведени с води при pH 4,74. В края на експеримента, остатъчната концентрация на арсен в разтвора е 18 и 193 µg/L, съответно при опитите с гьотит и хематит. Процентът на адсорбция на арсен е 97,6 % при експеримента с гьотит, като драстично намаляване в концентрацията на арсен се наблюдава още след първите два часа от началото на опита. За сравнение, сорбцията на арсен върху повърхността на хематит протича със значително по-ниска скорост, като след 2 час от началото на експеримента са сорбирани 45,7 % от началното количество арсен в разтвора, а след 8 час сорбцията достига 74,3 %. Тези драстични разлики в скоростта и количеството сорбиран арсен могат да се обяснят, както с големите разлики в повърхността на двата адсорбента, и то в полза на гьотита, така и със стойностите на точките им на нулев заряд (pH_{PZC}). Така например, pH_{PZC} на гьотит и хематит са 5,35 и 7,75, съответно (Таблица №10), което е добра термодинамична предпоставка за бърз и ефективен процес на адсорбция на арсена.

Кинетика на адсорбция на арсен върху повърхността на гьотита и хематита и основни показатели на процеса, определени чрез:

Целта на това изследване бе да се определят и сравнят скоростните константи и параметрите на сорбция на арсен в зависимост от вида на използвания вид железен оксид (хематит или гьотит) и да се установи влиянието на pH на разтвора върху този процес. Параметрите за сравнение и оценка на двата адсорбента са съответните адсорбционни изотерми и скоростните константи, определени чрез съответните уравнения от псевдо-първи и псевдо-втори порядък.

• Уравнения от псевдо-първи и псевдо-втори порядък

Скоростта на процесите на сорбцията на арсен върху повърхността на гьотит и хематит е определена чрез използване на уравненията от псевдо-първи и псевдо-втори порядък. Средните стойности на скоростните константи и равновесното съдържание на арсена върху повърхността на двата адсорбента,

Таблица № 22. Кинетика на сорбцията на арсен върху гьотит в зависимост от рН на разтвор, изследвана чрез уравнения за скорост на псевдо първи и псевдо втори порядък

рН	Параметри на уравненията							
	Уравнения от псевдо-първи порядък				Уравнения от псевдо-втори порядък			
	първа фаза		втора фаза		първа фаза		втора фаза	
	k_1, min^{-1}	$q_e, \mu\text{g/g}$	k_1, min^{-1}	$q_e, \mu\text{g/g}$	$k_2, \text{g} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$Q_e, \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_2, \text{g} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$Q_e, \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
4,74	0,045	473,4	$2,05 \cdot 10^{-3}$	2,83	$5,76 \cdot 10^{-3}$	179,2	$3,07 \cdot 10^{-3}$	87,0
6,33	0,032	317,3	$4,14 \cdot 10^{-3}$	12,69	$1,45 \cdot 10^{-3}$	689,6	$5,76 \cdot 10^{-4}$	86,9
7,33	0,038	91,1	$3,08 \cdot 10^{-3}$	4,21	$4,52 \cdot 10^{-5}$	191,4	$7,71 \cdot 10^{-4}$	85,3
8,66	0,0375	90,02	$3,14 \cdot 10^{-3}$	4,15	$4,44 \cdot 10^{-5}$	188,7	$7,66 \cdot 10^{-4}$	84,4

Таблица № 23. Кинетика на сорбцията на арсен върху хематит в зависимост от рН на разтвор, изследвана чрез уравнения

рН	Параметри на уравненията							
	Уравнения от псевдо-първи порядък				Уравнения от псевдо-втори порядък			
	първа фаза		втора фаза		първа фаза		втора фаза	
	k_1, min^{-1}	$q_e, \mu\text{g/g}$	k_1, min^{-1}	$q_e, \mu\text{g/g}$	$k_2, \text{g} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$Q_e, \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_2, \text{g} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$Q_e, \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
4,74	$9,33 \cdot 10^{-3}$	59,7	$8,53 \cdot 10^{-3}$	84,9	$1,32 \cdot 10^{-5}$	162,1	$9,16 \cdot 10^{-5}$	71,4
6,33	0,142	89,1	$6,60 \cdot 10^{-3}$	69,2	$1,08 \cdot 10^{-5}$	222,2	$6,34 \cdot 10^{-5}$	90,9
7,33	0,028	96,5	$1,38 \cdot 10^{-3}$	3,08	$9,38 \cdot 10^{-6}$	187,6	$1,67 \cdot 10^{-3}$	35,7
8,66	$5,08 \cdot 10^{-3}$	4,6	$2,89 \cdot 10^{-3}$	4,3	$9,75 \cdot 10^{-4}$	7,25	$6,67 \cdot 10^{-4}$	7,75

определени чрез прилагането на двата типа уравнения към получените експериментални резултати са показани съответно в Таблицы №22, 23. Тези резултати потвърждават установената тенденция за нарастване на адсорбцията върху повърхността на гьотита и хематита с подкисляване на равновесното рН, при което се провежда процеса, като най-добра адсорбция беше установена при начално рН на разтвора 4,74. Втората зависимост, която може да бъде изведена е че независимо от началното рН на разтвора, равновесното съдържание на арсен върху повърхността на гьотита е няколко пъти по-голяма от равновесното съдържание на арсен, определено върху повърхността на хематита. Така например, равновесното съдържание (q_e) на арсен върху повърхността на гьотита при рН 4,74, определено чрез уравнението от псевдо- първи ред, в края на бързата фаза на процеса е 473,4 $\mu\text{g/g}$, докато стойността за хематита при същите условия е 59,7 $\mu\text{g/g}$. Определянето на същия показател, равновесно съдържание на арсен върху повърхността на адсорбента (Q_e), но определено чрез уравнение от псевдо-втори ред е със стойности по правило значително по-високи от стойностите, определени чрез другото уравнение за изследване кинетиката на процеса. Данните за корелационните коефициенти, изчислени въз основа на съответните експериментални данни разкриват, че кинетиката за адсорбцията на арсенатни йони върху повърхността на гьотита и хематита се описва значително по-добре чрез уравнението от псевдо-втори ред в сравнение с прилагане на уравнението от псевдо-първи ред. Относно кинетиката на процеса, скоростта на адсорбция на арсена върху повърхността на гьотита и хематита е най-висока при рН 4,74. Процесът на адсорбция е свързан с проявата на две ясно разграничими фази, бърза и бавна фаза. Бързата фаза, протича през първите два часа от началото на експеримента, като при опита с гьотита през тази фаза се задържат 95 % от арсена от използвания разтвор. За сравнение при опитите с хематит, за същия период време се сорбира 45,7 % от арсена в разтвора. Проявата на тази фаза се определя от съществуването на реактивни

групи с нисък праг на активираща енергия, разположени върху повърхността на сорбента, които адсорбират арсена от разтвора с висока скорост. Така сумарно, скоростната константа на адсорбция на арсена върху повърхността на гьотита при рН 4,74 през бързата фаза на процеса, определена чрез уравнението от псевдо първи порядък е $0,045 \text{ min}^{-1}$, стойност която беше над четири пъти по-ниска от стойността определена при алтернативния опит на адсорбция върху повърхността на хематита за същия времеви интервал – $9,33 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Скоростните константи върху повърхността на двата адсорбента през втората, бавната фаза на адсорбция на арсена, особено при опита с гьотит намалява значително, и варират в тесен интервал, $2,05 \cdot 10^{-3}$ – $8,53 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Скоростните константи (k_2), определени от прилагането на уравнението от псевдо-втори ред към получените експериментални данни бяха $5,76 \cdot 10^{-3}$ и $1,32 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, съответно за опита с гьотит и хематит.

Както вече беше споменато, адсорбцията на арсена върху повърхността на двата адсорбента протича най-слабо при рН 8,66. При опита с гьотит отново се наблюдава проявата на две фази относно кинетиката на процеса, бърза фаза, наблюдавана през първите два часа от началото на експеримента и с рязко намаляване на концентрацията на арсен в разтвора. Адсорбцията на токсичния елемент върху повърхността на хематита е значително затруднена при рН 8,66, изразяващо се в проявата само на бавна фаза и равномерно намаляване на концентрацията на арсен в разтвора. Така скоростната константа (k_1) на адсорбция на арсен върху повърхността на гьотита, определена чрез уравнението от псевдо-първи порядък е $0,0375 \text{ min}^{-1}$, което беше съизмеримо със скоростната константа, определена при рН 4,74 за същия адсорбент. По отношение на хематита, стойността на скоростната константа на адсорбция на арсена беше $5,08 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, стойност която беше над пъти по-ниска от стойността, изчислена за гьотита за сравним период от началото на опита. Резултатите от прилагането на уравнение от псевдо-втори порядък значително по-малки разлики между стойностите на изчислената скоростна константа (k_2), $4,44 \cdot 10^{-4}$ и $9,75 \cdot 10^{-4}$ за гьотита и хематита съответно. Получените резултати разкриват големият практически потенциал на гьотит, като адсорбент за пречистване на води, замърсени със сравнително ниски концентрации на арсен при непрекъснат режим на работа. Високата скорост на протичащия сорбционен процес, протичащ при съответните условия на опита, би позволил ефективно задържане на токсичния елемент върху повърхността на адсорбента и поддържане концентрациите на замърсителя в пречистените води по-ниски от приетите допустими концентрации.

• Изотерма на Лангмюир

Таблица №24. Показатели, характеризиращи адсорбцията на арсен върху повърхността на гьотит в зависимост от рН, определени чрез изотерма на Лангмюир

рН	Параметри на изотермите		
	$q_{\text{max}}, \mu\text{g/g}$	$K_d, \text{L/g}$	R^2
8,66	74,74	0,142	0,9846
7,33	72,46	0,114	0,9797
6,33	78,74	0,292	0,8419
4,74	80,64	0,376	1,0000

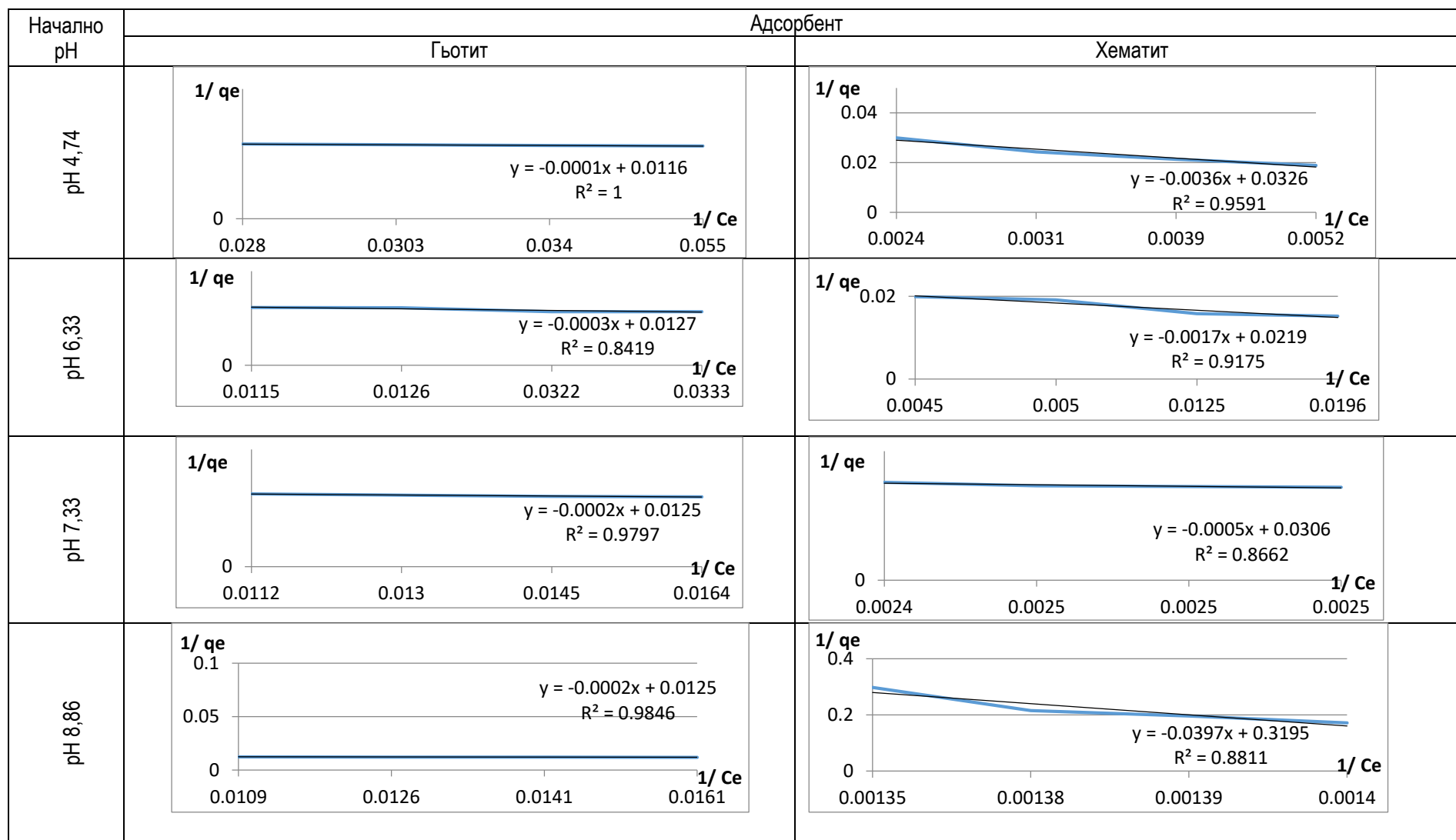
Таблица №25. Показатели, характеризиращи адсорбцията на арсен върху повърхността на хематит в зависимост от рН, определени чрез изотерма на Лангмюир

рН	Параметри на изотермите		
	$q_{\text{max}}, \mu\text{g/g}$	$K_d, \text{L/g}$	R^2
8,66	0,29	0,001	0,8811
7,33	16,18	0,005	0,8662
6,33	46,08	0,042	0,9175
4,74	23,75	0,007	0,9591

В резултат на това, изчисленият максимален адсорбционен капацитет (q_{max}) на хематита спрямо арсенатните йони е едва $23,75 \mu\text{g/g}$, което е 3,4 пъти по-ниска стойност спрямо споменатата по-горе

стойност за гьотита. С неутрализирането и последващото алкализиране на рН на използвания разтвор, стойностите на коефициента на разпределение и максималният адсорбционен капацитет намаляват и за двата адсорбента. Така например, стойността на $q_{\max}$ на арсенатните йони спрямо гьотита при рН 8,66 намалява до 74,74 $\mu\text{g/g}$. По отношение на хематита, стойностите на K_d и $q_{\max}$ са съответно 82 и 7 пъти по-ниски от тези, изчислени при рН 4,74, респективно 0,001 L/g и 0,29 $\mu\text{g/g}$.

Основното предимство от прилагането на този модел е възможността да се определи максималният адсорбционен капацитет ($q_{\max}$) на използвания адсорбент към съответния замърсител, както и коефициента на разпределение на замърсителя (K_d) между двете фази. За прилагането на изотермата на Лангмюир са използвани резултатите след първия час от прилагането на експеримента, т.е. след приключването на бързата фаза от адсорбцията на арсенатните йони върху повърхността на съответния адсорбент в зависимост от условията на средата по време на експеримента. Получените резултати от прилагането на уравнението са посочени в Таблицы № 24, 25. Стойностите за максималният адсорбционен капацитет ($q_{\max}$) на гьотита към арсенатни йони нарастват от 74,74 на 80,64 $\mu\text{g/g}$ с понижаване на рН от 8,66 на 4,74 (Таблица №24). Това беше следствие от почти трикратно нарастване на стойностите на коефициента на разпределение (K_d) до стойност 0,376 L/g, което е свидетелство за афинитета на замърсителя към повърхността на гьотита и улеснената адсорбция на арсенатни йони от разтвора. Стойностите на коефициента на корелация бяха с приемлива значимост (0,84 – 1,00).



Фигура №9. Адсорбционна изотерма на арсен от гьотит и хематит при различно pH, определени чрез уравнението на Лангмюир

Адсорбцията на арсенатни йони върху повърхността на хематита протича със значително по-ниска скорост, поради което най-високата изчислена стойност на K_d (при pH 4,74) е 0,007 L/ kg (Таблица №25), многократно пъти по-ниска от стойността, определена при същите условия на средата и присъствието на гьотит, като адсорбент.

Десорбция на арсенатни йони от повърхността на гьотит и хематит и влиянието на някои фактори върху процеса

В зависимост от вида и концентрацията на замърсителите в пречистващите води и условията, при които се осъществява адсорбцията им върху повърхността на адсорбента, се достига до изчерпване на неговите адсорбционни свойства при достигане на максималния му сорбционен капацитет. При тези условия се пристъпва към етапа на десорбция, изразяващ се в бързо и ефективно десорбиране на задържания замърсител, освобождаване на активната повърхност на адсорбента и възстановяване на неговите адсорбционни свойства. Този процес на регенериране се осъществява чрез разреждени разтвори на киселини или основи, като използваните основни механизми на десорбция на замърсителя са ацидолизис и анионен обмен, съответно. В настоящето изследване десорбцията на арсенатни йони от повърхността на гьотит и хематит се провежда чрез 0,1 N HCl и 0,1 N NaOH разтвори. Експериментите се провеждат с партидите гьотит и хематит, получени от експериментите за сорбция на арсена при слабо кисело pH 4,8-5,0. Първоначалното съдържание на арсен, адсорбирано върху повърхността на гьотит и хематит е 87,4 $\mu\text{g/g}$ и 52,6 $\mu\text{g/g}$, съответно. Общата продължителност на експериментите е 6 часа, като количеството десорбиран арсен от повърхността на гьотит и хематит при кисело pH е 91,5% и 48,1%, съответно, т.е. ефективността на десорбция на арсена от повърхността на гьотита с 0,1 N HCl е почти два пъти по-голяма от тази, установена за хематита. Малко по-добра десорбция на токсичния елемент от повърхността на хематита се установи чрез 0,1 N NaOH, като за период от 6 часа се десорбира 51,4 % от задържаното количество арсен. По отношение на гьотита, ефективността на десорбция на арсен в 0,1 N NaOH за същия период от време е 81,5 %.

Равновесните концентрации на арсен в разтвора (q_e , $\mu\text{g/L}$), определени чрез уравнение от псевдо-първи порядък са със стойности близки до експериментално определените стойности, след отчитане на използваното съотношение сорбент: обем на десорбиращ разтвор. Конкретните стойности за гьотита са по-големи отколкото стойностите, определени за хематита. Така например, стойността на q_e при десорбция с 0.1 N HCl от адсорбент гьотит е 196,2 $\mu\text{g/L}$, докато за хематита - 134,5 $\mu\text{g/L}$ (Таблица №26). Това е свидетелство че връзката, образувана между адсорбираните арсенатни йони върху повърхността на хематита е значително по-здрава в сравнение с аналогичната връзка, образуваща се при адсорбцията на токсичния елемент върху повърхността на гьотита.

Таблица №26. Кинетика на десорбцията на арсенатни йони от повърхността на гьотит и хематит в зависимост от десорбиращия разтвор, определена чрез уравнения от псевдо- първи и псевдо-втори порядък

Индекс	Параметри на уравненията			
	Уравнения от псевдо-първи порядък		Уравнения от псевдо-втори порядък	
	k_1, min^{-1}	$q_e, \mu\text{g/L}$	$k_2, \text{g} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$q_e, \mu\text{g/L}$
Гьотит				
0.1 N HCl	0,0074	196,2	0,3855	208,3
0.1 N NaOH	0,0075	173,4	0,4096	188,68
Хематит				
0.1 N HCl	0,0079	134,5	0,2651	144,9
0.1 N NaOH	0.0069	164,2	0,1687	176,9
R^2	0,97- 0,99		0,86-0,93	

Десорбцията, осъществена с 0.1 N NaOH определя значително по-ниски стойности на q_e в сравнение с равновесните концентрации, установени при кисело pH. Така например, q_e за арсенатните йони при адсорбент гьотит е 173,4 $\mu\text{g/L}$. Това е свидетелство че протонната атака и разкъсването на връзката между арсенатните йони и хидроксилните йони от повърхността на гьотита, протичаща при кисело pH, е значително по-ефективен механизъм в сравнение с процеса на анионообмен, протичащ при алкално pH с участието на хидроксилни йони.

При този процес, както при първоначалния процес на адсорбция на арсена, ясно се разграничават две отделни фази на процеса, проявяващи се върху повърхността на адсорбента. Първата фаза, бързата, протичаща през първите деветдесет минути от началото на експеримента и между 38-69% от задържаното количество арсен се десорбира от повърхността на съответния сорбент. Втората фаза, бавната фаза, протича след 90 минута до края на експеримента, като през тази фаза десорбцията на арсена от повърхността на гьотита е значително по-изразена в сравнение с десорбцията, наблюдавана от повърхността хематита.

Скоростните константи за десорбцията на арсена от повърхността на гьотита и хематита при кисело и алкално рН, изчислени чрез уравнение от псевдо-първи ред (k_1), са с практически равни стойности. Тези резултати са в синхрон с установените почти идентични крайни концентрации на токсичния елемент в двата типа разтвори в края на експериментите по десорбция на токсичния елемент от повърхността на двата вида железни хидроксида. Стойностите за равновесно съдържание на арсен в десорбиращия разтвор (q_e , $\mu\text{g/L}$), определени чрез прилагане на уравнението от псевдо-втори порядък, независимо от вида на адсорбента, са средно с 5 – 9% по-високи от експериментално определените.

Изчислените стойности на коефициента на корелация разкриват, че процесът на десорбция на арсен от повърхността на двата сорбента (гьотит и хематит) се описва по-добре чрез кинетично уравнение от псевдо-първи порядък ($R^2 = 0,97 - 0,99$) в сравнение с използването на уравнение от псевдо-втори порядък ($R^2 = 0,86 - 0,93$).

Резултатите от проведените сорбционни експерименти демонстрираха потенциала на гьотита, като сорбент и използването му при пречистването на води, замърсени с арсен. С оглед практическата приложимост на резултатите е необходимо надграждане на изследванията чрез конструиране на сорбционна колона и изследване влиянието на някои фактори (височина на сорбционния слой, дебит на подавания разтвор) върху сорбцията на арсен при непрекъснат режим на работа. Практическата полза от тези изследвания е определяне влиянието на гореспоменатите фактори върху скоростта на сорбция на арсена върху повърхността на гьотита, както и изследване на зависимостта между остатъчното съдържание на арсен във водата и обемът на разтворите, преминали през сорбционната колона при съответните условия на средата.

Химично окисление на желязото и условия на утаяването му като хидратирани железни оксиди

В тази част от дисертационния труд се представят резултатите от проведените изследвания за утаяване на желязото под формата на гьотит и хематит от разтвори, образувани при биологичното излугване на медни шлаки с цел определяне на оптималните условия за получаването на подходящ сорбент за запълването на сорбционните колони и провеждане на изследванията за сорбция на арсен при непрекъснат режим на работа.

Продукционните разтвори, образувани от прилагането на методите на хидрометалургията с цел разтваряне и оползтворяване на цветни метали от минерални суровини, концентрати или техногенни отпадъци, съдържат и високи концентрации разтворено желязо.

За целите на изследването е използван продукционен разтвор, получен след бактериалното излугване на медна шлака в биореактор и коагулиране на силиция, като следващ етап (Таблица №11, Материали и методи). Концентрацията на желязо е между 27 – 34 g/L, като относителното съдържание на фери йони е около 3%. Разтворът съдържа високи концентрации на кобалт и мед. Отделянето на желязото в самостоятелен поток се осъществи чрез предварително хиимично окисление със стабилизирания разтвор на H_2O_2 (30%), екстракция и реекстракция на фери йоните с 15 % разтвор на D2EHPA и киселина, съответно. Така полученият отпадъчен разтвор на желязо е с кисело рН (1,8 - 2,0), характеризира се с ясно изразен червен цвят поради високите концентрации на желязо (над 8 g/L), представено изключително като фери йони (Таблица 11).

Класически метод за отстраняване на желязо от продукционни разтвори от металургичната промишленост е комбиниране на процесите неутрализация на киселинността, химично окисление на фери йони, и хидролиза на фери йоните до образуването на утайка от съответния тип железен хидрооксид. Точният вид на образувания краен продукт изисква поддържането на оптимална концентрация на фери йони в разтвора, подходяща температура и рН. Друго задължително условие е образуваната утайка да е с добра филтрационна характеристика. Тези изисквания налагат умело съчетаване и контрол върху три различни типа процеса – неутрализация на киселинността, окисление и хидролиза на желязото, образуване и нарастване по размери на образуваните железни оксиди. Известно е че големината на образуваните утайки зависи от степента на пренасищане спрямо съответния вид железен окис, която се поддържа при процеса за

неговото сформирание. Колкото е по-голяма съответната степен на пренасищане, толкова по-голяма е скоростта на сформирание и нарастване на зародиши, което води до образуването на дребни, финни кристали с голяма обемна плътност и ниска скорост на седиментация на утайката, като цяло.

Опити в реактори с разбъркване

При процеса на хидролиза на желязото са приложени два различни подхода:

- Равномерно и поетапно добавяне на алкализирания разтвор, с цел поддържане на равновесно рН в границите 3,00-3,20 (Таблица № 27);
- Добавяне на 80 % от алкализирания разтвор в началото на опита и сравнително равномерно разпределяне на останалите 20 % през следващите 50 минути до края на експеримента (Таблица №28).

Хидролизата на фери йоните определя едновременно намаляване концентрацията на окислител в разтвора и генериране на киселинност в разтвора. Поради тази причина, стойностите на Eh намаляват постепенно, докато стойностите на рН са почти постоянни, въпреки добавянето на алкализирателен агент (Таблицы № 27-28). Резултатите показват, че независимо от начина на добавяне на алкален разтвор, хидролизата на желязото се извършва с висока скорост и повече от 80% от желязото се утаява през първите десет минути, съответно 1330 mg/ L при прилагането на подход 1 и 1295 mg/ L при прилагането на подход 2. Остатъчна по-ниска концентрация на желязо в разтвора е измерена, когато основното количество алкален разтвор се добавя в началото на опита в сравнение с варианта, където същото количество се добавя поетапно (Таблицы №27, №28). И в двата случая образуваните железни утайки се характеризират с жълтеникав цвят, което е типична характеристика на гъотита.

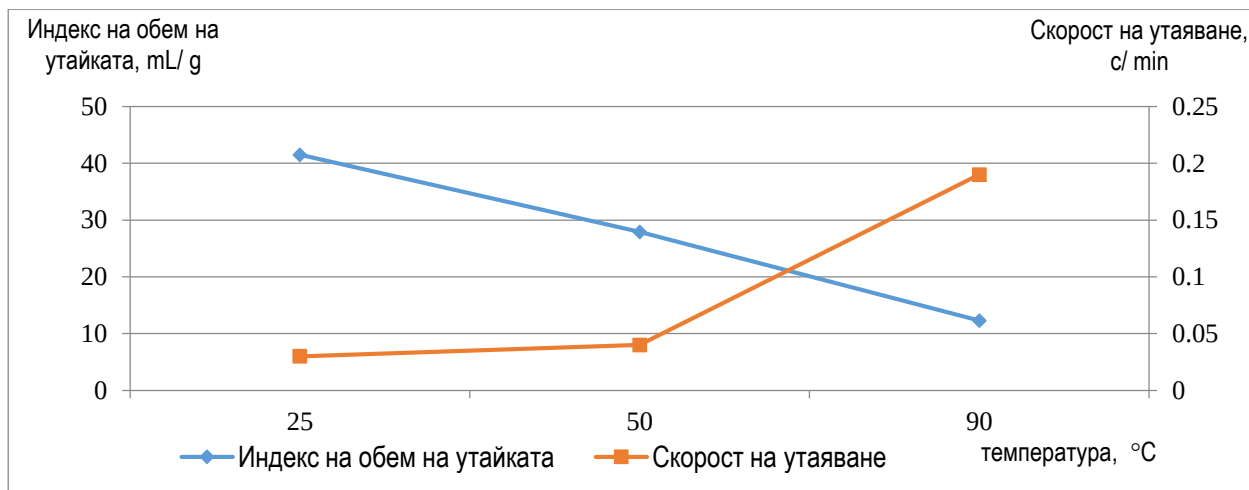
Таблица №27. Хидролиза на желязо при температура 25 °С и поетапно добавяне на алкализирателен агент

t, min	Параметри			
	Консумация на 5N NaOH, ml/ L	pH	Eh	Остатъчна концентрация на желязо, Fe _{total} , mg/ L
10	6	3,02	625	2320
20	22	3,18	620	990
30	32	3,23	615	970
40	40	3,60	579	690
50	47,6	4,43	440	10,4

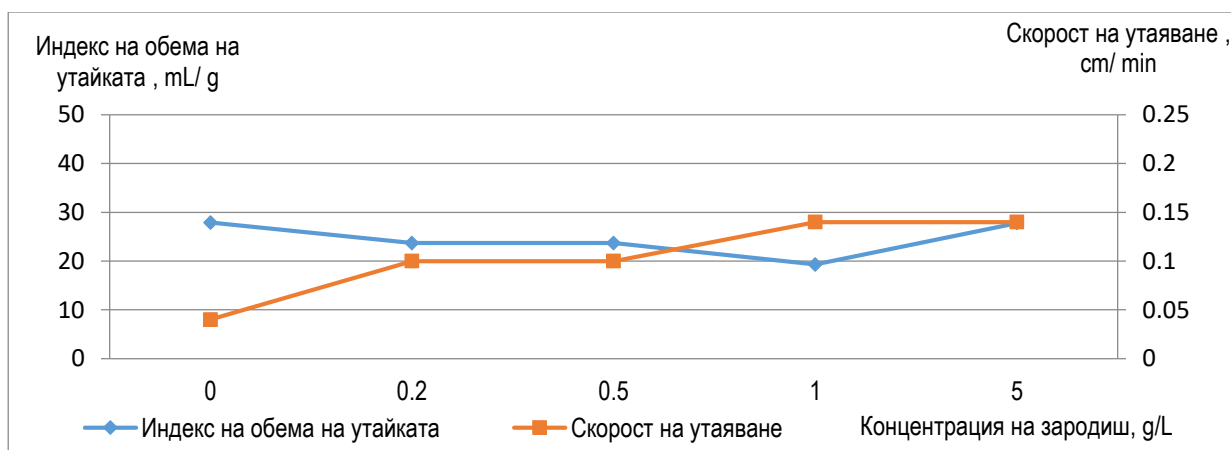
Таблица №28. Хидролиза на желязо при температура 25 °С и добавяне на 80 % от количеството на алкализирателен разтвор в началото на опита

t, min	Параметри			
	Консумация на 5N NaOH ml / L	pH	Eh	Остатъчна концентрация на желязо, Fe _{total} , mg/ L
10	38,7	3,35	585	2015
20	40,5	3,28	542	720
30	42,3	3,47	503	255
40	44,7	3,55	480	64,2
50	47,6	4,45	415	6,2

Образуваните частици от гъотит остават суспендирани за дълъг период от време, което определя най-високата измерена стойност на индекса за обем на утайката (повече от 40 mg / L) и много ниска скорост на утаяване (Фигура №10). Скоростта на утаяване на желязото нараства с повишаването на температурата и при 90° С тази скорост достигна 0,19 cm/ min. Образуваните железни оксиди се характеризират с тъмнокафяв цвят, с по-голяма плътност, което определя и по-малката стойност на ИОУ (с 33% и 70,4% за железни оксиди, образувани съответно при 50 °С и 90 °С) в сравнение със стойностите, измерени при стайна температура (Фигура №12).



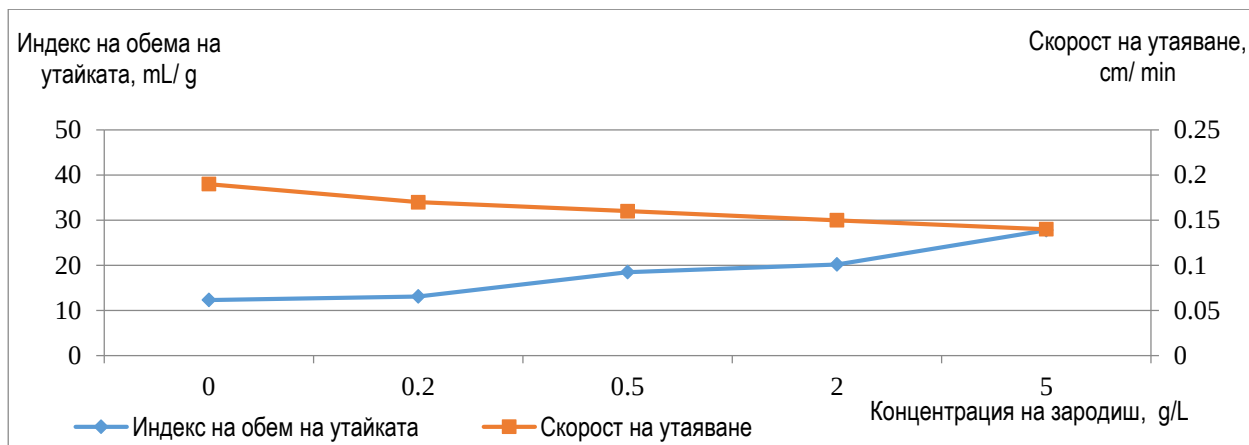
Фигура №12. Влияние на температурата върху утаяването на желязото от разтвор, богат на желязо



Фигура №13. Влияние на концентрацията на внасяните зародиши върху утаяването на желязото, като гьотит при температура 50 °C

Концентрацията на внасяния зародиш при хидролизата на желязото при 50 °C оказва силен ефект върху стойностите за индекс на обема на образуваната утайка и скоростта на нейното утаяване. Например, оптималната доза внасяни зародиши за утаяване на желязо под формата на гьотит при температура 50 °C от разтвор с концентрация на желязо 11500 mg /L е 1 g /L. В резултат на това, индексът за обема на образуваната утайка намаля с 31 %, а скоростта на нейното утаяване нарастна 3,5 пъти в сравнение с вариант, проведен без зародиш и при същата температура на средата (Фигура № 13).

Отстраняването на желязото от изследвания разтвор при температура 90 ° C и поддържано равновесно рН 1,0 позволява утаяване на 99,6 % от метала, като получената утайка е с кафяво-червеникав цвят. Самият пулп се характеризира със значително по-добри показатели за индекса на обема на утайката и скоростта на утаяване от практическа гледна точка (Фигура №14), спрямо резултатите, получени при температура 50 и 25 °C, съответно.



Фигура №14. Влияние на концентрацията на внасяните зародиши върху утаяването на желязото като хематит при 90 °C

Резултатите за температурния ефект върху скоростта на агломерация показват, че:

- Всички експериментите за химично окисление, неутрализация и хидролиза на използваните отпадъчни разтвори показват много висока степен на утаяване на желязо (над 99,5 %) при всички тествани температури;
- Осъществяването на процеса при температури 50 и 90 °C води до образуване на утайки, характеризирани се с приемливи за практиката стойности на индекс на обема на утайката (ИОУ) и скорост на утаяване;
- Концентрацията на зародиш под формата на гьотит от 1 g/L и при температура 50° C има положителен ефект върху утаяването на желязо от изследваните отпадъчни разтвори;
- Всички експерименти, проведени при температура 90 °C и независимо от използваната доза зародиш хематит, показват влошени стойности на индекса на образуваната утайка и скоростта на нейното утаяване;
- Осъществяването на процеса на хидролиза на желязо при температура 50 °C в присъствието на подходящ носител би позволило получаване на адсорбент, активната повърхност на който ще е покрита с гьотит, което би позволило както утаяването на получения сорбент с висока скорост от разтвора, така и използването му при непрекъснатото пречистване на води, замърсени с арсен.

Изследване процесите на адсорбция на арсенатни йони върху/ от повърхността на гьотит при непрекъснат режим на работа

Факторите, които се изследват върху пречистването на води, замърсени с арсен чрез процес на сорбция при непрекъснат режим на работа, са:

- Влияние на скоростта на постъпване на разтвора в сорбционната колона върху продължителността и ефективността на пречистване от арсен;
- Влияние на височината на сорбционната колона върху продължителността и ефективността на пречистване на водите от арсен.

Влияние на дебита на водите към колоната върху адсорбцията на арсена върху повърхността на гьотит

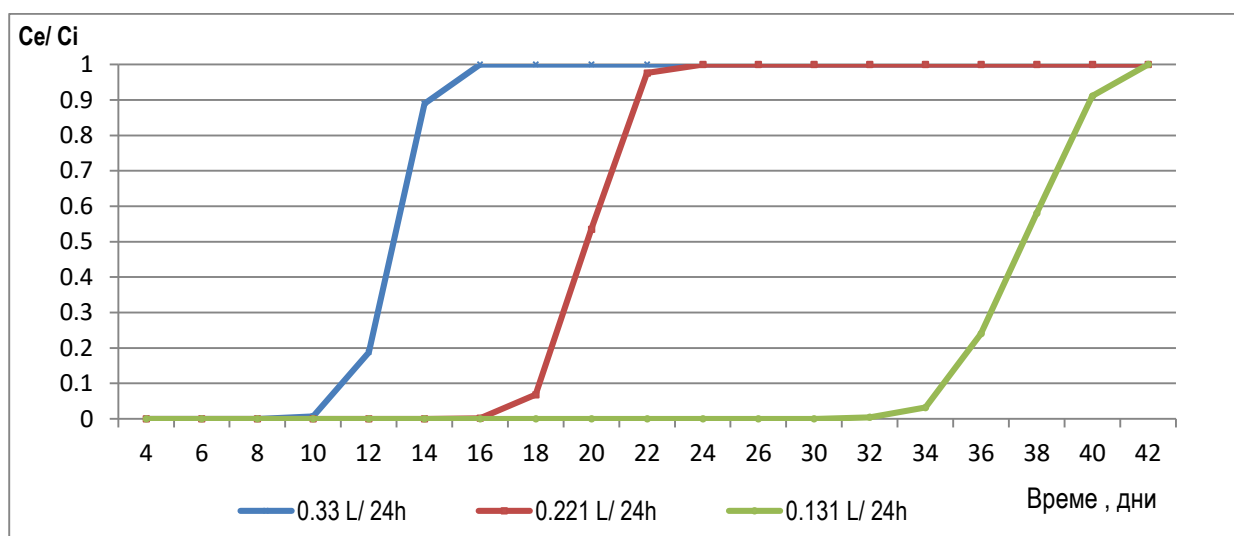
Разработената и приложена програма за мониторинг върху непрекъснатия режим на работа на сорбционните колони позволи да бъдат определени няколко ключови параметъра относно адсорбцията на арсен върху повърхността на гьотита, важни и от практическа гледна точка като:

- обща продължителност на работа на колоната до пълното насищане на повърхността на адсорбента;
- общ обем разтвор, преминал през колоната за този период;
- общо количество адсорбиран арсен в сорбционната колона.

Непрекъснатият режим на пречистване на водите чрез сорбционна колона не е равномерен и линеен процес, а напротив, няколко ясно отчетливи етапи се разграничават в хода на

пречистването, като всеки един от тях се характеризира с различна концентрация на арсен във водите, преминали през колоната. Всеки един от тези етапи отразява различно състояние на сорбционната повърхност на гьотита в колоната и неговата способност трайно да задържа и пречиства изворните води, подавани към колоната. Времетраенето на всеки един от тези етапи зависи от няколко ключови фактора на пречистване – концентрация на арсен в изворната вода, скорост на постъпване на разтвора, рН на водите, височина на активния сорбционен слой в колоната.

При първата група експерименти, концентрацията на арсен в изворните води ($25,0 \mu\text{g/L}$) и височината на активната сорбционна зона ($1,8 \text{ cm}$) в колоните са постоянни, а разликата между отделните варианти е дебитът на подаваните разтвори. Въз основа на продължителната работа на използваните сорбционни колони и постоянния мониторинг върху концентрацията на арсен във водите, преминали през тях са представени и кривите



Фигура №15. Влияние на дебита на разтворите, постъпващи в колоните при еднаква височина на сорбционния слой ($1,8 \text{ cm}$) и еднаква концентрация на арсен ($25 \mu\text{g/L}$) върху кривите на адсорбция на токсичния елемент

на сорбция на арсена (Фигура № 15). Изследваните дебита на разтворите към колоните са в границите $0,131 - 0,33 \text{ L/24 h}$, което съответстваше на $3,7 - 9,4$ работни обеми води, постъпващи в колоните всекидневно. Това означава, че времето за престой на разтворите между отделните варианти на колоните варира 2,5 пъти. Получените графики демонстрират, че най-бързо изчерпване на съществуваща сорбционна повърхност на гьотита в колоните настъпва при най-високият дебит на постъпващия разтвор. Този резултат е логичен, имайки в предвид, че ефективността на сорбционния процес зависи, както от количеството групи, участващи в сорбционния процес, концентрацията на адсорбираното вещество, но и от вероятността за осъществяването на контакт между двете фази. Така при използването на големи дебита, времето за престой на разтвора намалява значително, което от своя страна определя и по-малка вероятност за контакт и адсорбция на арсенатните йони върху повърхността на гьотита. В резултат на това, периодът за насищане на повърхността на гьотита с арсен в колоната нараства от 321 часа при $0,33 \text{ L/24 h}$ дебит на постъпващия разтвор до 881 часа при $0,13 \text{ L/24 h}$ (Таблица №29). В резултат на което ефективността на адсорбция на арсена при $0,131 \text{ L/24 h}$ е $90,7\%$ и тя намалява до $82,7 \%$ ефективност при дебит $0,33 \text{ L/24 h}$. Това от своя страна определи общото съдържание на арсен (q_{total}) в колоната да бъде установено при най-малкия тестиран дебит, $119,0 \mu\text{g}$, което респективно намалява до $108,6$ при дебит $0,33 \text{ L/24 h}$ (Таблица №29). От своя страна, равновесното съдържание на арсен (q_{eq}), задържано върху повърхността на гьотита в колоните нараства с около 10% и достига максимална стойност $3,97 \mu\text{g/g}$ при дебит $0,131 \text{ L/24 h}$. Сформирането на това равновесно съдържание е следствие от проявата на най-ниската скорост на изтощение на повърхността на

Таблица №29. Характеристика на сорбцията на арсен върху повърхността на гьотит в зависимост от дебита на постъпващия разтвор в колоната

Индекс	Приложен дебит, L/ 24 h		
	0,13	0,22	0,33
Общо количество разтвор, постъпило в колоната, V_{eff} , L	4,8	5,3	5,3
Общо количество адсорбиран арсен q_{total} , μg	119,1	111,7	108,6
Общо количество арсен, влязло в колоната до момента на насищане, m_{total} , μg	120	132,5	132,5
Равновесно съдържание на арсен в колоната, q_{eq} , $\mu\text{g/g}$	3,97	3,72	3,62
Ефективност на адсорбция на арсен, %	99,2	84,3	82,0
Скорост на изтощение на адсорбента, kg/L	0,00587	0,0059	0,0061
Общо насищане на сорбента при 50 % насищане ($Q_{50\%}$), $\mu\text{g As/g}$ адсорбент	3,90	3,65	3,56
Период за насищане на повърхността на гьотит, h	881	494	321

адсорбента. Ако установените стойности за общо съдържание на арсен (q_{total}) в колоната се преизчислят спрямо количеството гьотит, отложено върху повърхността на кварцовия пясък, използван като носител, то получените резултати за равновесно съдържание на арсен (q_{eq}), при изпитваните дебита 0,13, 0,22 и 0,33 L/ 24 h са съответно 48,4 μg , 45,4 μg и 44,1 μg / 1 g FeOОН.

Оценка на данните от адсорбцията на арсенатни йони в зависимост от дебита на разтворите, подавани към колоните чрез линейните форми на използваните модели

Моделът на Бохарт-Адамс, приложен към получените експериментални данни показва, че логично обемният адсорбционен капацитет (N_0) на гьотита в колоните спрямо арсенатните йони нараства с намаляване дебита на постъпващите разтвори. Така, при най-малкия приложен дебит на разтвора (0,13 L/ 24h) са изчислени най-високи стойности - 25,79 $\mu\text{g/L}$ (Таблица №30). В същото време, скоростната константа на адсорбцията на арсен (K_{BA}), нараства линейно с увеличаване дебита на постъпващия разтвор и при 0,33 L/ 24 h достига 0,0019 L/ $\mu\text{g/h}$.

Моделът на Бохарт-Адамс позволява да се оцени максималният адсорбционен капацитет на гьотита (q_0) спрямо арсена в зависимост от условията по време на експеримента. Получените резултати за q_0 са средно с около 5 % по-високи от опитно установените стойности за равновесното съдържание на арсен (q_{eq}), задържано върху повърхността на гьотита. И в този случай, приложеният модел определя най-големите стойности за максимален адсорбционен капацитет ($q_0 = 4,16 \mu\text{g/g}$) при най-малкия тестиран дебит на разтворите, постъпващи в сорбционната колона - 0,13 L/24 h.

Моделът на Волброска е разработен първоначално за оценка на експерименталните данни за сорбцията на различни видове органични замърсители (фенол, р-нитрофенол, бензоена киселина и хлорофеноли) върху неподвижен слой от гранулиран адсорбент (Wolborska, 1989; Crhribi & Chlendi, 2011). На по-късен етап моделът е прилаган и за моделиране отстраняването на неорганични замърсители и багрила чрез процеси на сорбция при непрекъснат режим на работа. Моделът се базира на общото уравнение за трансфер на веществата чрез процеса на дифузия, валидно при ниска концентрация на адсорбираното вещество в колоната. Параметрите, характеризиращи адсорбцията на съответното вещество върху повърхността на адсорбента, които се определят чрез прилагане на това уравнение са: максимален обемнен капацитет на адсорбция (концентрация на насищане на адсорбента), кинетичен коефициент на външен транспорт на арсена и корелационен коефициент между данните от модела и експерименталните резултати. Подобно на модела на Бохарт-Адамс и моделът на Волброска описва най-добре началните етапи на сорбционната крива, когато е свободна около 20 % от активната повърхност на адсорбента. Също така и при този модел се използва същото съотношение между крайната към началната концентрация на арсена и промяната на неговата стойност в зависимост от обема разтвори, преминали през сорбционната колона. Поради тази причина, стойностите на максималния адсорбционен капацитет (q_0 , $\mu\text{g/g}$) на гьотита спрямо арсена са с

еднакви със стойностите, определени чрез модела на Бохарт-Адамс (Таблица №30). В същото време, концентрацията на насищане на арсена, N_0 , определена чрез този модел варира в много тесни граници (23 – 25 $\mu\text{g}/\text{L}$), независимо от приложения дебит на разтворите към сорбционните колони. С оглед на зависимостта върху която са организирани моделите на Бохарт-Адамс и Волброска, те са приложими основно през първите два етапа от работата на сорбционните колони, когато все още преобладават свободни позиции за сорбция на адсорбата върху повърхността на адсорбента.

Моделът на Йон-Нелсън е прост модел за адсорбция на вещество от еднокомпонентна среда при непрекъснат режим на работа. Основното предимство на този модел е, че при него не се отчита типа на адсорбента, свойствата на адсорбираното вещество, както и физичните условия на сформирание на сорбционен слой в колоната. Обобщението на получените резултати показва, че с увеличаване на дебита на постъпващите разтвори от 0,13 L до 0,33 L/ 24 h, стойностите на скоростната константа на Йон-Нелсън на адсорбция на арсена върху повърхността на гьотита в колоната, намалява три пъти до 0,021 h^{-1} . Едновременно с това, времето за намаляване концентрацията на замърсителя във водите с 50 % (τ) намалява 2,72 пъти и при дебит 0,33 L/ 24 h достига 294,3 часа (Таблица №30). Изчислените стойности на времето τ са средно $\pm 2 - 5\%$ спрямо времето, определено от резултатите, получени в хода на експеримента. Практическите резултати от прилагането на модела на Томас е определянето на максималният адсорбционен капацитет (q_{max} , $\mu\text{g}/\text{g}$) на адсорбента спрямо адсорбата, който може да бъде задържан при съответните експериментални условия. В този случай, получените резултати демонстрират, че с увеличаване дебита на разтворите стойностите на q_{max} намаляват, като при най-големият изследван дебит, 0,33 L/ 24 h, достигат 3,74 $\mu\text{g}/\text{g}$. Получените резултати за q_{max} бяха най-близки по стойност ($\pm 4,3\%$) до установеното равновесно съдържание на арсен (q_e , $\mu\text{g}/\text{g}$), задържано в сорбционните колони в зависимост от приложения дебит. Въз основа на тези резултатите, както и въз основа на стойностите на корелационните коефициенти (R^2) между експерименталните данни и данните от използваните модели, моделите на Йон-Нелсън и Томас могат да се прилагат към резултатите от бъдещи изследвания за пречистване на води, замърсени с арсен чрез процес на сорбция при непрекъснат режим на работа.

Таблица №30. Определяне на основни показатели за адсорбция на арсен чрез основни модели при еднаква височина на сорбционните колони (1,8 cm) и при различен дебит на подавания разтвор

Модел	Дебит на подавания разтвор, L/ 24 h	Параметри, характеризиращи адсорбцията на арсенатни йони в сорбционната колона				
Модел на Томас		$q_{max}, \mu g/ g$	$K_{Th}, L./h.\mu g$	R^2	Уравнение	
	0,13	3,87	0,0013	0.9854	$y = -0,0315.x + 27,94$	
	0,22	3,89	0,0016	0.9589	$y = -0,041.x + 20,31$	
	0,33	3,74	0,0027	0.9870	$y = -0,068.x + 22,03$	
Модел на Бохарт-Адамс		$N_0, \mu g/ L$	$K_{BA}, L./h.\mu g$	$q_0, \mu g/ g$	R^2	Уравнение
	0,13	25,79	0,00096	4,16	0.9851	$y = 0,024.x - 21,92$
	0,22	22,8	0,0011	3,90	0.9317	$y = 0,0266.x - 13,81$
	0,33	22,94	0,0019	3,83	0.9074	$y = 0,0467.x - 15,75$
Модел на Йон-Нелсън		τ, h	K_{YN}, h^{-1}	$q_0, \mu g/ g$	R^2	Уравнение
	0,13	802,9	0,0076	3,61	0.7286	$y = 0,0076.x - 6,102$
	0,22	451,3	0,015	3,46	0.8602	$y = 0,015.x - 6,77$
	0,33	294,3	0,021	3,37	0.9870	$y = 0,021.x - 6,18$
Модел на Волброска		$N_0, \mu g/ L$	β	$q_0, \mu g/ g$	R^2	Уравнение
	0,13	25,00	0,0244	4,16	0.9851	$y = 0,024.x - 21,92$
	0,22	23,5	0,025	3,90	0.9317	$y = 0,0266.x - 13,82$
	0,33	23,45	0,044	3,83	0.9074	$y = 0,0469.x - 15,81$

Косорбция на силикатни йони върху повърхността на гьотита при пречистването на води, замърсена с арсен

Предварителни изследвания за адсорбцията на силикати върху повърхността на (хидро)кисиди показва, че над 98% от максималната адсорбция бива достигната в рамките на 2 часа от началото на процеса. По този начин скоростта на адсорбция на силикатните йони върху повърхността на железните (хидро)кисиди, при подходящо рН, би трябвало да бъде съизмерима със скоростта на адсорбция на арсенатните йони, определяна като част от провежданите изследвания. Получените резултати за косорбцията на силиций върху повърхността на гьотит показват едновременното протичане на този процес, едновременно с адсорбцията на арсенатните йони (Таблица №31). В този случай обаче, в предвид концентрацията на силикатни йони в пречистваните води, които са порядък по-високи от концентрацията на арсена, определеното количество адсорбиран силиций в края на експеримента е значително по-голямо. Пречистваните изворни води са със слабо-алкално рН (8,3 – 8,4), което е гранично по отношение формите на силиция в разтвора.

Резултатите от Таблица №31, показват че дебитът на постъпващите разтвори оказва значимо влияние и върху адсорбцията на силикатните йони, като най-висока ефективност на процеса се установява при най-ниския изследван дебит на постъпващите разтвори, 0,13 L/ 24 h. В резултат на това, сумарно изчисленото количество задържан силиций (q_{total}) при този дебит и височина 1,8 cm на адсорбента в колоната е 39,3 mg/ 30 g адсорбент. С увеличаване на дебита на подавания разтвор към колоната до 0,33 L/ 24 h, количеството на адсорбирания силиций респективно намалява до 29,9 mg/ 30 g адсорбент.

Таблица №31. Косорбция на силиций върху повърхността на гьотит в зависимост от дебита на подавания разтвор

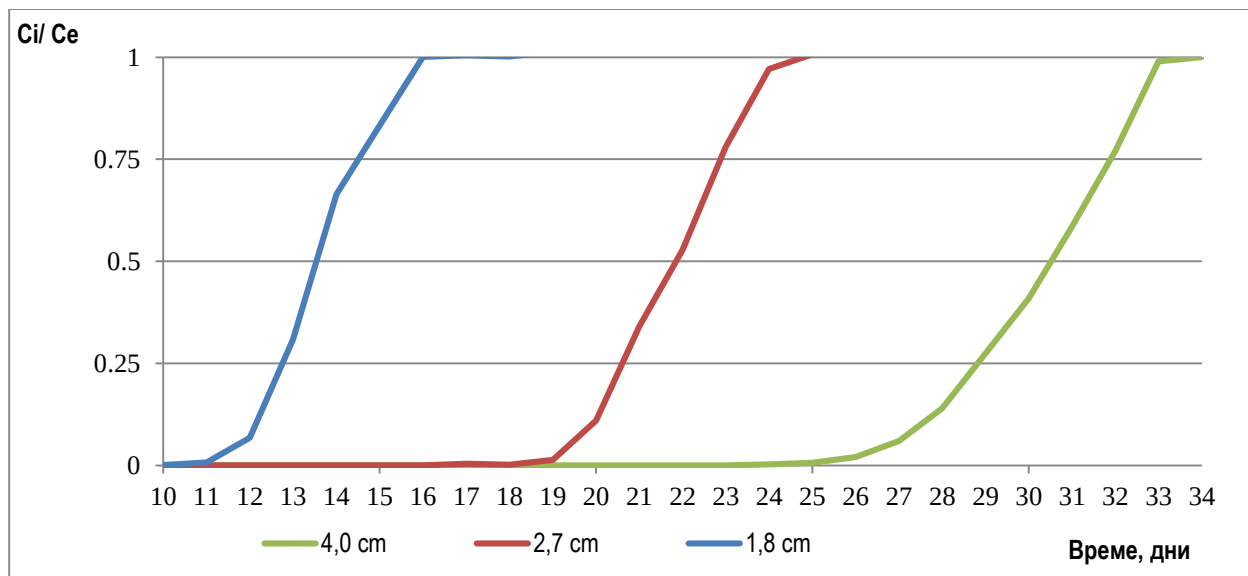
Показател	Дебит на разтвора, постъпващ в колоната за сорбция на арсена, L/ 24 h		
	0,13	0,22	0,33
Височина на сорбционния слой в колоната, cm	1,8		
Линейна скорост на разтвора, V, ml/ h/ cm ²	0,033	0,055	0,083
Концентрация на Si в подавания разтвор, Ci, mg/ L	Концентрация на Si в изтичащия разтвор, Ce, mg/ L		
18,2	29 цикъла Ce _{средна} = 8,5 mg/ L	16 цикъла Ce _{средна} = 10,1 mg/ L	10 цикъла Ce _{средна} = 11,1 mg/ L
	11,1	11,3	11,9
	11,4	11,8	12,4
	12,6	12,9	13,8
	13,8	14,9	16,2
	16,1	16,9	17,2
	16,6	17,1	17,9
	17,5	17,9	18,2
	18,2	18,2	-
Общо количество адсорбиран силиций, q ₀ mg/ 30 g адсорбент	39,3	33,9	29,9

Влияние на височината на сорбционния слой върху адсорбцията на арсен в колоната

Вторият фактор, изследван във връзка адсорбцията на арсена върху повърхността на гьотит при непрекъснат режим на работа, е влиянието на височината на адсорбционния слой в колоната. В този случай, концентрацията на арсен в подаваните разтвори и техният дебит към колоните са постоянни - $25 \mu\text{g/L}$ и $0,33 \text{ L/24 h}$, съответно. Еднаквият дебит на разтворите определя и постоянна линейна скорост на разтворите през трите колони - $0,005 \text{ L/h/cm}^2$. Разликите във височината на сорбционната зона в трите колони определя различното време на престой на разтворите във всяка от тях.

Въз основа на остатъчните концентрации на арсен в разтворите, преминали през колоните се разграничават три различни етапа при адсорбцията на токсичния елемент при непрекъснат режим на работа. През първият етап, поради голямата свежа повърхност на гьотита, адсорбцията на арсена е много ефективен процес, в резултат на което остатъчното съдържание на токсичния елемент е по-ниско не само от ПДК за арсен за води ($10 \mu\text{g/L}$), но и в самото начало и под прага на откриваемост на използвания спектрофотометричен метод за анализ (Таблица №31). През този период ефективността на пречистване на водите от арсен е най-висока – 100 %. Продължителността на този етап пряко зависи от височината на сорбционния слой. Така например, при височина на сорбционния слой в колоната 1,8 cm, тази продължителност е 13 дни, докато при височина на слоя 4,0 cm, тази продължителност нараства на 30 дни (Фигура №16). Тези резултати са логични, като се има предвид, че по-малката височина на сорбционния слой директно определя по-малък брой позиции, които могат да участват в адсорбцията на токсичния елемент. Ефектът от височината на слоя в сорбционните колони върху продължителността на тяхната работа и ефективността на задържане на арсена е отразен на Фигура №16. В хода на работа, с увеличаване на общия обем разтвори, преминали през колоните, адсорбционната повърхност на гьотита постепенно се насища, което води до забавяне ефективността на сорбционния процес и отчитане на остатъчно съдържание на арсен в разтворите, преминали през сорбционните колони. Така се достига до проявата на втория етап от работата на колоните, като края на неговата продължителност се определяше от остатъчни концентрации на арсен в разтворите по-ниски от ПДК, т.е. $10 \mu\text{g/L}$. Продължителността на този етап също е функция от височината на сорбционния слой, като този период е най-кратък, 3 дни при 1,8 cm височина на сорбционния слой и най-дълъг, 7 дни при 4,0 cm височина на слоя.

Третият етап от работата на колоните се определя от периода през който концентрациите на арсен в пречистените води са в интервала по-високи от $10 \mu\text{g/L}$ до концентрации по-малки или равни на началната концентрация на арсен, $25 \mu\text{g/L}$. През този етап се разграничава и гранична концентрация на арсен в разтворите, $12,5 \mu\text{g/L}$, което съответства на ~ 50 % ефективност на адсорбция на гьотита при непрекъснат режим на работа. Така например, този етап е достигнат след постъпването на ~ 4,4 L от подаваните разтвори при 1,8 cm височината на адсорбционния слой и ~ 10,0 L при 4,0 cm височина на адсорбционния слой.



Фигура №16. Влияние на височината адсорбционен слой в колоната върху изчерпването на адсорбционния капацитет на гьотита в колоната

Към този момент, общото насищане на гьотита в използваните адсорбционни колони, в зависимост от тяхната височина, варира между 85,8 – 92,1 % (Таблица №32).

Направеният баланс на концентрацията на арсена преди и след постъпването на разтворите в съответните сорбционни колони показва, че към този момент са сорбирани 104,1, 165 и 239,9 μg арсен при височини на колоните 1,8, 2,7 и 4,0 см, съответно. Тези стойности представляват над 95 % от общото количество адсорбирано арсен за съответните колони, изчислено в края на експериментите. Това означава, че вече е достигнат граничен праг, при който вероятността за контакт и задържане на токсичния елемент от активните групи на гьотита намалява значително, което определя драстично нарастване и постепенно изравняване на концентрацията на замърсителя в постъпващите и изтичащите разтвори от сорбционната колона. Така например, времето за пълното насищане на гьотита при височина на адсорбиращия слой в колоната 1,8 см е установено към 360 h от началото на експеримента, докато при височина на слоя 4,0 см това е установено към 790 h, съответно. През този период нарастването на количеството арсен, адсорбирано в колоните е незначително на фона на количеството, задържано през предните два етапа от работата на сорбционните колони.

Таблица №32. Характеристика на сорбцията на арсен върху повърхността на гьотита в при различна височина на сорбционния слой

Индекс	Височината на слоя на кварцов пясък, покрит с гьотит, в колоната, см		
	1,8	2,7	4,0
Арсен в подаван разтвор, $\mu\text{g}/\text{L}$	25,0		
Дебит, $\text{L}/24\text{ h}$	0,33		
Общ обем на разтвора, преминал през колоната по време на експеримента, L	5,3	7,9	11,2
Общо количество арсен, постъпило в колоната до момента на насищане, $m_{\text{total}}, \mu\text{g}$	132,5	198	280,0
Общо количество адсорбиран арсен, μg	107,8	167,1	245,2
Време за което концентрацията на арсен в преминалите разтвори е по-ниска от $10 \mu\text{g}/\text{L}$, h	312	504	720
Ефективност на адсорбция на арсен в колоната, %	81,3	84,4	87,4
Равновесно съдържание на арсен в колоната, $q_{\text{eq}}, \mu\text{g}/\text{g}$	3,59	3,71	3,63
Общ обем на разтвора, постъпил в колоната при 50 % насищане на адсорбента, L	4,3	6,6	10,1
Общ обем на разтвора, постъпил в колоната при 90 % насищане на адсорбента, L	5,00	7,6	10,9
Време за първоначално образуване на сорбционната зона в колоната, t_i , h	46,2	69,3	56
Време за предвижване на сорбционната зона в колоната, t_z , h	48	72	60
Време за пълно насищане на сорбента в сорбционната колона, t_e , h	360	552	792
Скорост на предвижване на сорбционната зона в колоната, U_z , $\text{cm}/24\text{ h}$	0,071	0,024	0,0045
Скорост на изтощение на адсорбента, kg/L	0,0061	0,0059	0,0062
Общо количество сорбиран арсен при 50 % адсорбция на арсена от разтвора, $S_f, \mu\text{g}$	104,1	165,0	239,9
Общо количество сорбиран арсен при 90 % адсорбция на арсена от разтвора, $S_m, \mu\text{g}$	107,6	167,1	245,2
Общо количество сорбиран арсен между (50 – 90) % адсорбция от разтвора, $S_z, \mu\text{g}$	3,5	2,1	5,3
Степен на наситеност на сорбента при 50 % редукция на концентрацията на арсена в разтвора, E, %	85,8	85,2	92,08

Скоростта на движение на адсорбционната зона в колоната намалява от 0,071 до 0,0045 cm/24 h, когато височината на слоя нарастваше от 1,7 до 4,0 cm, съответно (Таблица №32), което потвърждава ролята на по-голямата продължителност на контакта между адсорбента и арсенатните йони за адсорбцията на токсичния елемент.

Количеството арсен, адсорбирано върху повърхността на гьотита в сорбционните колони зависи от височината на сорбционния слой и това количество нараства от 107,8 μg арсен за 1,8 cm височина на слоя до 245,2 μg арсен при височина от 4,0 cm, съответно (Таблица №32). Въпреки това, независимо от височината на активната сорбционна зона в колоната, равновесното съдържание на арсен (q_{eq}) във всички колони варира в тесни граници - 3,59 $\mu\text{g/g}$ при 1,8 cm до 3,71 $\mu\text{g/g}$ арсен при 2,7 cm. Тези стойности са доказателство за съществуването на сходни условия и участието на еднакви процеси при адсорбцията на арсенатни йони от постъпващите води, замърсени с арсен. Ефективността на адсорбцията на арсен нарастваше от 81,3 % при 1,8 cm височина на адсорбиращия слой и достигаше най-високата стойност, 87,4 %, при височина на слоя 4 cm (Таблица №32).

Оценка на данните от адсорбцията на арсенатни йони в зависимост от височината на адсорбционния слой в колоната чрез линейните форми на използваните модели

Основната цел от включването на тази задача, като част от изследванията към дисертационния труд е да се определи моделът, който да бъде приложен при провеждането на бъдещи изследвания относно пречистването води, замърсени с арсенатни йони, чрез адсорбцията им върху повърхността хидроксиди на желязо при непрекъснат режим на работа. Във връзка с изпълнението на задачата, получените експериментални резултати отново са оценени чрез модела на Бохарт-Адамс, модела на Томас, модела на Йон-Нелсон и модела на Волброска. Критерий за приложимост на някой от тези модели е съответствието между моделираните данни и данните, опитно установени в резултат на проведените експерименти. Такъв важен резултат, както от теоритично, така и от практическо значение е максималното съдържание на арсен (q_0 , $\mu\text{g/g}$), задържано върху повърхността на адсорбента, изчислено при съответните експериментални условия. За някои от моделите, като модела на Бохарт-Адамс, стойностите са директно изчислени от прилагането на линейната зависимост, използвана в модела, докато за всички останали модели (модел на Томас, модел на Йон-Нелсон, модел на Волброска) стойностите на q_0 са определяни допълнително (Таблица №35). Получените резултати показват, че единствено модела на Йон-Нелсон определя стойности на q_0 , които са средно с 5 % по-ниски от равновесното съдържание на арсен, задържано върху повърхността на адсорбента, опитно установено в края на експериментите (q , $\mu\text{g/g}$). Основното предимство на модела на Йон-Нелсон в сравнение с другите модели е използването на тесен набор експериментални резултати, необходимо за неговото прилагане, както и определянето на друг ключов показател при непрекъснат режим на пречистване на води чрез процес на адсорбция, а именно t – продължителност на работа на сорбционната колона, необходимо да се намали концентрацията на замърсителя в пречистващите води с 50 %. В този случай, стойностите на t , определени чрез модела, са средно също с около 6 % по-кратки от времената, определени в хода на експеримента (Таблица №35). Получените резултати от модела логически показват че с увеличаване височината на адсорбционния слой в колоната, стойностите на t се увеличават. Друг показател, определен чрез този модел е скоростната константа на Йон-Нелсон (K_{YN} , h^{-1}), чиито стойности нарастват с увеличаване на височината на адсорбционния слой в колоната.

Общото между резултатите за стойностите на q_0 , получени от прилагането на линейните зависимости на другите модели, които са по-големи от стойностите за равновесното съдържание на арсен върху адсорбента (q), определени в края на експеримента. От тези модели, само при моделът на Томас, изчислените стойности на q_0 са максимално близки до опитните резултати. Вероятната причина за това съответствие е че моделът на Томас дава много добри резултати за сорбционни процеси, кинетиката на които съответства на реакции от псевдо-втори ред и придържащи се към изотермата на Лангмюир. Прилагането на този модел позволява да се определи и скоростната константа на адсорбция на Томас (K_{Th} , $\text{L./h.}\mu\text{g}$), като нейните стойности намаляват двукратно с увеличаване на сорбционната зона в колоната от 1,8 на 4,0 cm.

Недостатъци на другите два модела (модел на Бохарт-Адамс и модел на Волброска) освен по-големите стойности за q_0 е и необходимостта от наличие на по-голям набор експериментални данни за тяхното прилагане. Основната причина за наблюдаваното несъответствие при изчислените стойности на q_0 от прилагането на двата модела е преди всичко началният етап на сорбция на арсена, когато все още е свободна значителна част от сорбционната повърхност на гьотита. Поради тези причини, моделите на Томас

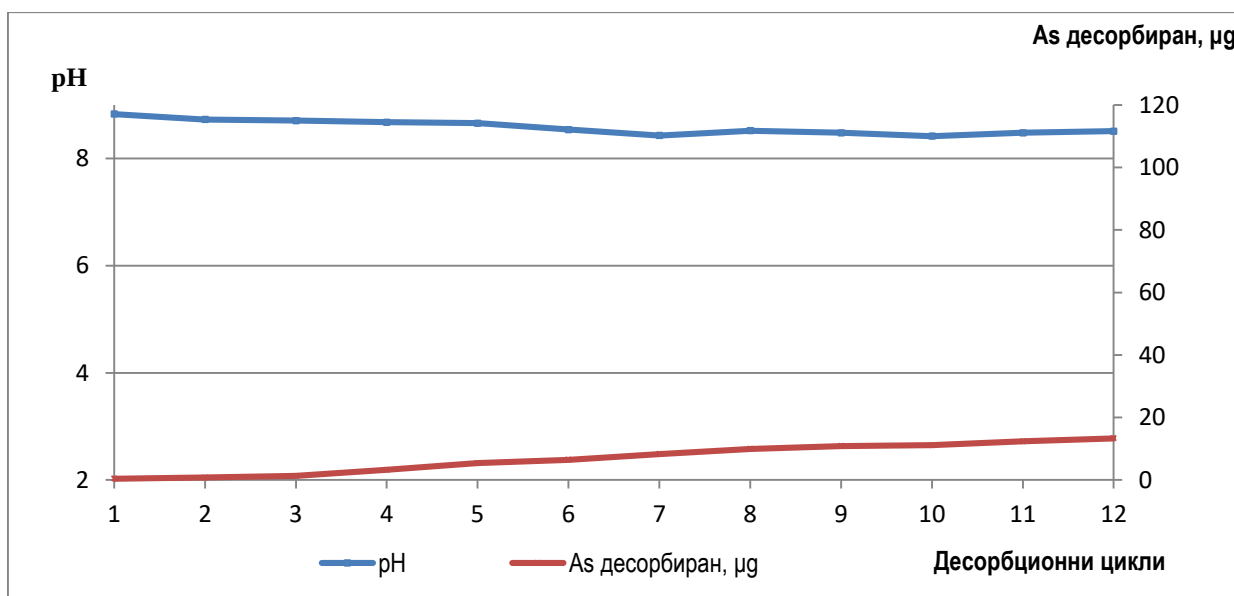
Таблица №35. Основни показатели за адсорбция на арсен чрез основни модели при еднакъв дебит на подавания разтвор (0,33 L/ 24h) и различна височина на сорбционните колони

Модел	Височина на сорбционния слой в колоната, cm	Параметри, характеризиращи адсорбцията на арсенатни йони в сорбционната колона				
Модел на Томас		q_0 , $\mu\text{g/g}$	K_{Th} , L./h. μg	R^2	Уравнение	
	1,8	3,74	0,0027	0,9874	$y = -0,068.x + 22,03$	
	2,7	4,03	0,0015	0,9700	$y = -0,038.x + 19,81$	
	4,0	3,72	0,0012	0,9956	$y = -0,0299.x + 21,89$	
Модел на Бохарт-Адамс		N_0 , $\mu\text{g/L}$	K_{BA} , L./h. μg	q_0 , $\mu\text{g/g}$	R^2	Уравнение
	1,8	22,94	0,0019	3,81	0,9539	$y = 0,0467.x - 15,75$
	2,7	24,27	0,0011	4,03	0,9280	$y = 0,027.x - 14,68$
	4,0	23,48	0,0004	3,85	0,9538	$y = 0,0092.x - 7,51$
Модел на Йон-Нелсън		τ , h	K_{YN} , h^{-1}	q_0 , $\mu\text{g/g}$	R^2	Уравнение
	1,8	294,3	0,021	3,37	0,9472	$y = 0,021.x - 6,18$
	2,7	471,9	0,013	3,60	0,9433	$y = 0,013.x - 6,18$
	4,0	667,7	0,0101	3,40	0,9369	$y = 0,0101.x - 6,74$
Модел на Волброска		N_0 , $\mu\text{g/L}$	β	q_0 , $\mu\text{g/g}$	R^2	Уравнение
	1,8	23,45	0,044	3,81	0,9539	$y = 0,0469.x - 15,81$
	2,7	25,00	0,027	4,03	0,9280	$y = 0,027.x - 14,68$
	4,0	22,03	0,0171	3,85	0,9538	$y = 0,0194.x - 14,55$

и Йон- Нелсън могат да се прилагат при моделиране на процесите на пречистване на води, замърсени с арсен чрез процес на адсорбция в условията на непрекъснат режим на работа.

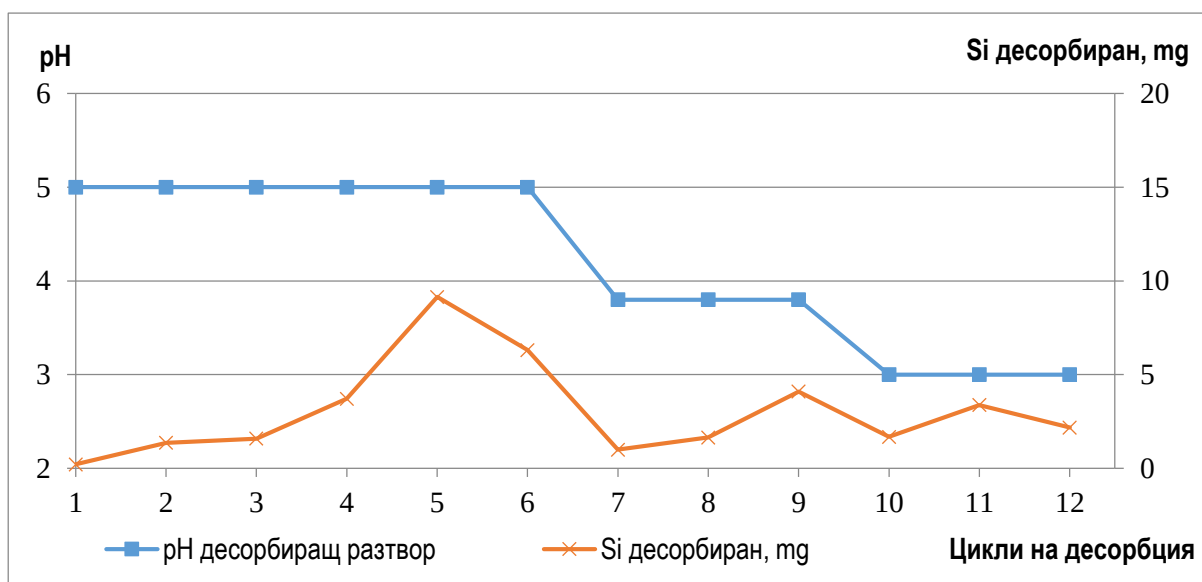
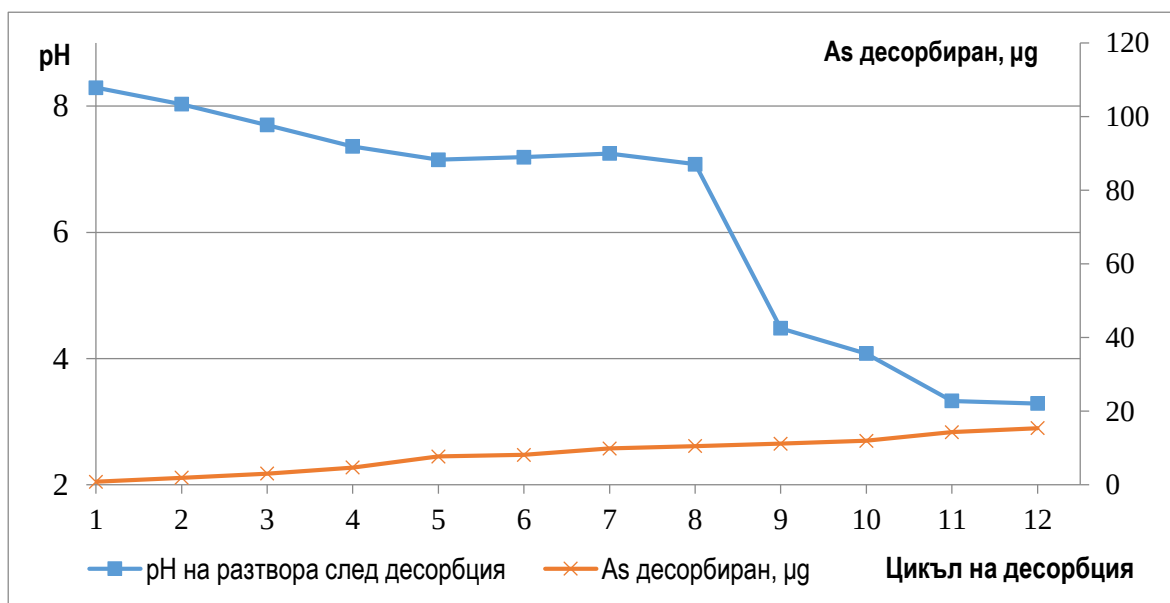
Десорбция на арсенатни йони и силикатни йони от повърхността на гьотит от сорбционни колони при непрекъснат режим на работа

С цел изучаване механизмите на десорбция на арсена от повърхността на гьотита, десорбцията на токсичния елементи от колоните се провежда с разтвори с един и същ и химичен състав, но с различно рН. Десорбцията на арсенатните йони, наситили повърхността на гьотит се осъществява с разтвори с рН 7,2, съдържащи концентрация на фосфати ($75 \mu\text{g/L}$), т.е. три пъти по-висока в сравнение концентрацията на арсен в пречистваните води и при непрекъснат режим на работа. С този тип разтвор са приложени 12 последователни цикли на десорбция. Общото количество арсен, десорбиращ се при тези условия е $13,3 \mu\text{g}$, което съответства на 12,2 % от общото количество токсичен елемент, задържано в колоната (Фигура №18). Това е свидетелство за протичането на специфична адсорбция на токсичния елемент и образуването на здрава химична връзка между адсорбираните арсенатни йони и повърхностно разположените хидроксилни групи на гьотита. Поради тази причина, механизмът на анионобмен между орто-фосфатните йони в десорбиращия разтвор и арсенатните йони, адсорбирани върху повърхността на гьотита, е с незначителна роля за възстановяване повърхността на адсорбента в колоната. Тези резултати определят необходимостта от рязка промяна на рН на десорбиращите разтвори, което да позволи намаляване на активиращата енергия на образуваната връзка вследствие адсорбцията на арсенатните йони и нейното разкъсване на следващ етап. Условията и ефективността на десорбция на арсена и силиция са изследвани при два различни рН режима – при кисело и при алкално рН. Резултатите от тези експерименти позволяват да се разкрият механизмите, участващи при освобождаването на двата аниона от повърхността на гьотита. Така например, резултатите разкриват коренно различно поведение на десорбция на силикатните и арсенатните йони в зависимост от рН на десорбиращия разтвор (Фигура №19, Фигура №20).

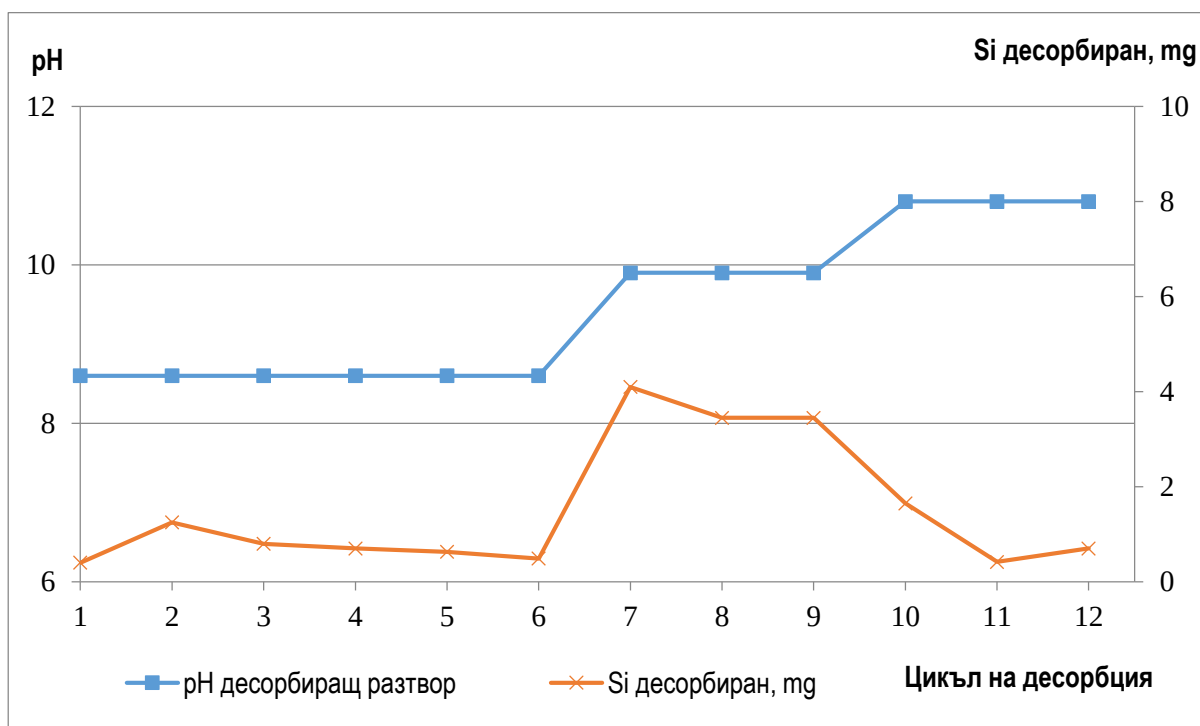
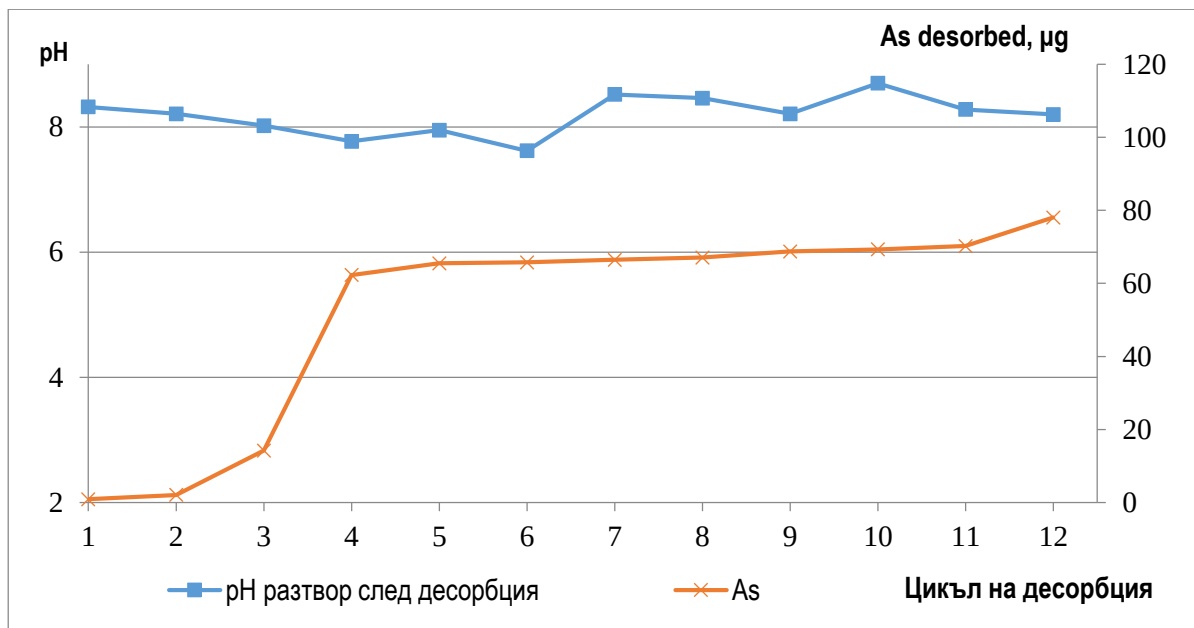


Фигура №18. Десорбция на арсен от повърхността на гьотит от сорбционната колона чрез изворна вода, съдържаща $0,075 \text{mg/L HPO}_4^{2-}$ и алкално рН при непрекъснат режим

Наблюдаваните киселинно- консумиращи процеси играят съществена роля при разкъсването на връзката между силикатните йони и хидроксилните групи от повърхността на гьотита. Благодарение на този процес, общото количество десорбиран силиций от повърхността на гьотита е $36,3 \text{mg}$, което представлява 92,4 % от количеството на елемента, задържано чрез сорбция в колоната. Приблизително 56,8 % от това количество се десорбира още при подаване на разтвори с рН 5,00 (Фигура №19).



Фигура №19. Десорбция на арсен и силиций от повърхността на гьотит от сорбционната колона при кисело pH чрез изворна вода, съдържащ 0,075mg/ L HPO_4^{2-} и при непрекъснат режим на работа

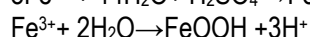
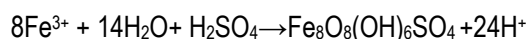


Фигура №20. Десорбция на арсен и силиций от повърхността на гьотит от сорбционната колона при алкално pH чрез изворна вода, съдържаща 0,075mg/ L HPO_4^{2-} и при непрекъснат режим на работа

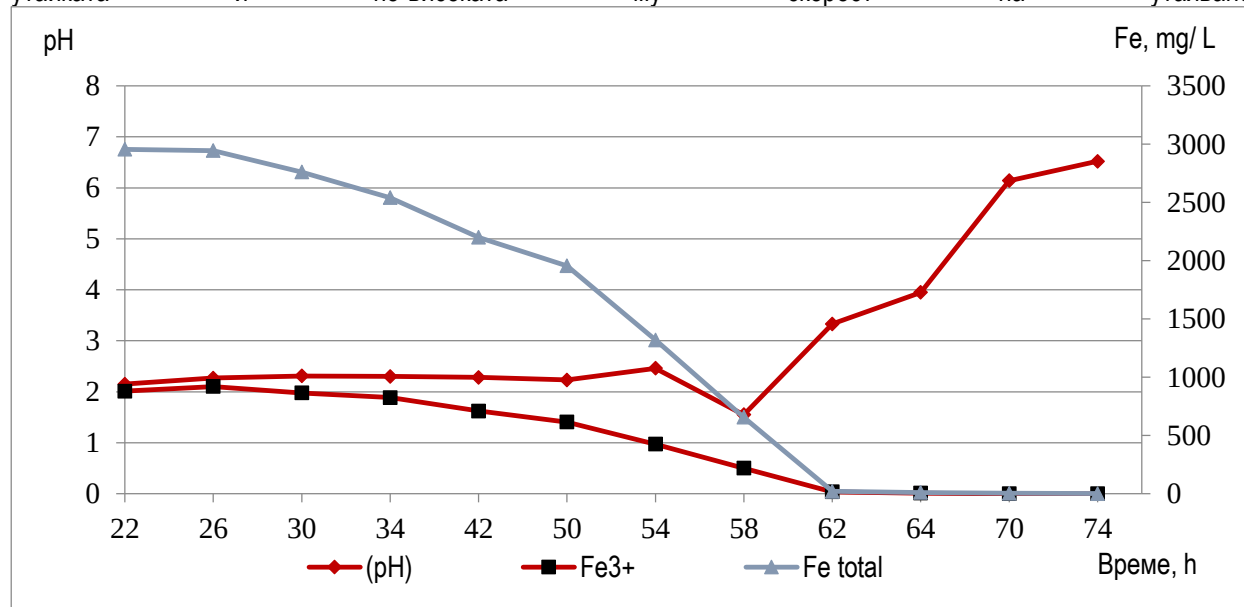
Сорбция и съутаяване на арсен при процесите на окисление и хидролизата на желязото от кисели дренажни води

Ефект от биологичното окисление на фери йони и утаяването на желязо върху крайната концентрация на арсен

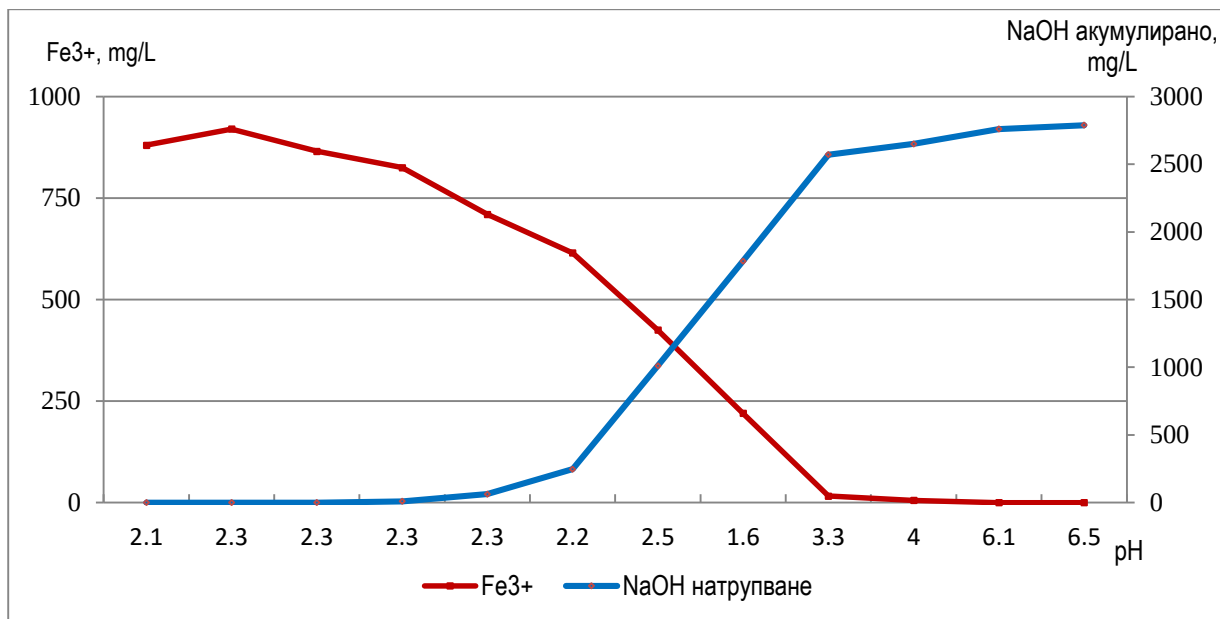
Изследването е осъществено при условията на прекъснато култивиране на ацидофилните желязо-окисляващи бактерии, където скоростта на биологично окисление на желязо освен от факторите на средата, зависи и от числеността на микробната популация. Това определя проявата на няколко различни етапа в скоростта на окисление на желязото. Така например, през първите 20 часа от началото на експеримента, когато числеността на микробната популация е все още ниска скоростта на биологично окисление на желязо е в интервала 0,03 - 0,04 g Fe²⁺ / L/ h. През този период е измерено минимално повишаване на pH до 2,15 поради киселинно-консумиращия характер на процеса (Фигура №21). Ключовите фактори, контролиращи механизма на утаяване на желязо са pH, концентрацията на фери йони при стартиране на хидролизата, концентрацията на сулфати и моновалентни катиони (H⁺, K⁺, Na⁺):



Тези процеси са значими до 50 – 62 час от началото на теста, когато скоростта на окисление на желязо нараства до 0,16 g Fe²⁺/ L/ h (Фигура №21). През този етап е отчетена и най-високата скорост на утаяване на желязото по време на теста, което разкрива положителният ефект на този процес върху скоростта на биологично окисление на фери йоните, използвани като донори на електрони от желязо-окисляващите бактерии. Процесът на биологично окисление на фери йони е свързан с видима промяна на цвета на разтвора – от светло зелено до наситено червено, което е индикатор за натрупване на значителни концентрации фери йони в разтвора и стойности на потенциала по-големи от + 600 mV. При тези условия, фери йоните частично се утаяват под формата на ярозит. За да се ускори процесът на хидролиза, към разтвора периодично се добавя алкализиращ агент на равни интервали, така че концентрацията на фери йона в разтвора да не надвишава 1000 mg/L. Това позволи стойностите на Eh да не надвишават + 600 mV. Тези условия на средата позволяват утаяването на желязото да се пренасочи от образуването на ярозит към образуването на гьотит, като продукт от хидролизата на желязото в разтвора. Така, концентрацията на желязо в разтвора е намалена значително между 26 и 62 часа, като цвета на образуваната утайка е с жълто-оранжев цвят. Основното предимство на формирането на гьотита, като процес за утаяване на желязото в сравнение с процеса на образуване на ярозити швертманит е по-малката стойност на индекса на обем на утайката и по-високата му скорост на утаяване.

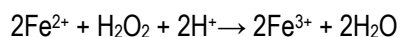


Фигура №21. Биологично окисление на фери йони и общо желязо от ацидофилни желязо-окисляващи бактерии и ефект от добавяне на NaOH върху утаяването на желязо

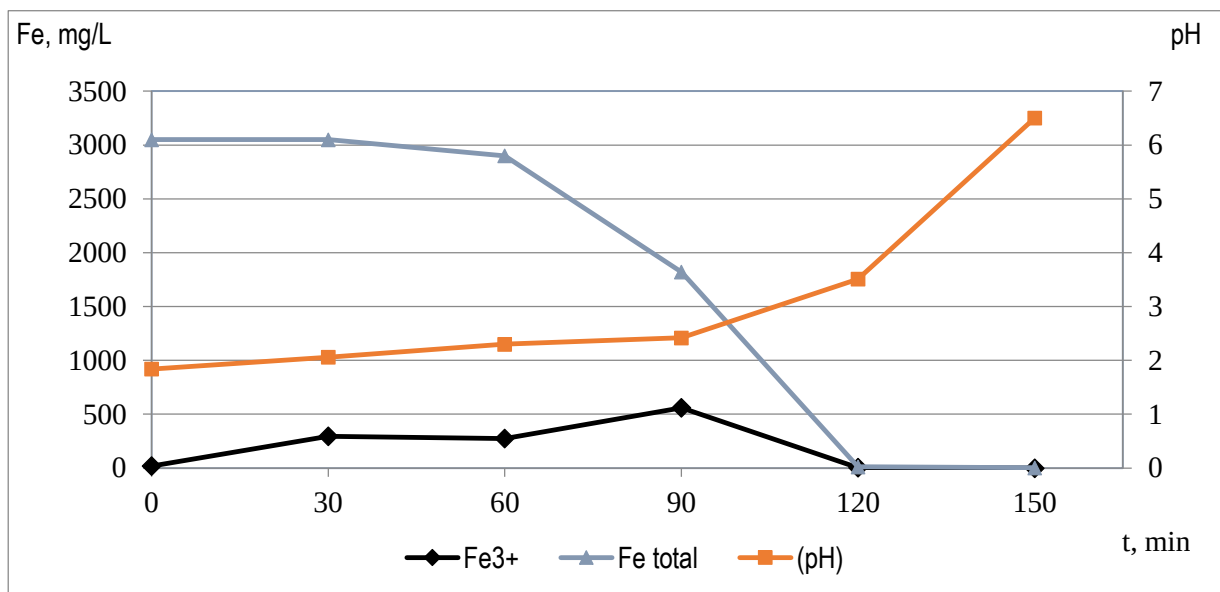


Фигура №22. Потребление на NaOH с натрупване по време на биологичното окисление на феро йони

Основните предимства на този подход е възможността да се съкрати значително продължителността на окисление на феро йоните, както и възможността за провеждането на процеса в значително по-широк температурен интервал. Нужното количество химичен окислител се определя съгласно реакцията и началната концентрация феро йони в разтвора:



Общата продължителност на окислението на желязо е намалена значително от 75 часа на 2,5 часа (Фигура №23). Консумираното количество алкализиращ агент (2,62 g /L) при този експеримент е сравнимо с количеството, консумирано при опита с биологично окисление на феро йони (2,79 g NaOH/ L), като 90 % от това количество е консумирано при хидролизата на остатъчното съдържание на желязото през последната третина на теста.



Фигура №23. Химично окисление на феро йони чрез водороден прекис при температура 55 °C

Резултатите от проведените опити относно влиянието на началната концентрация на феро йоните върху концентрацията на арсен в разтвора вследствие протичането на процесите на биологично окисление, хидролиза и утаяване на феро йоните демонстрират че концентрации на желязо в рамките на 0,9 – 3,0 g/ L имат незначително влияние върху остатъчното съдържание на арсен в разтвора (Таблица №37). Моларното съотношение между желязо и арсен при тези опити варираше от 18000:1 до 5333:1; като при всички тях остатъчното съдържание на арсен в разтвора е по- ниско от 10 µg/ L,

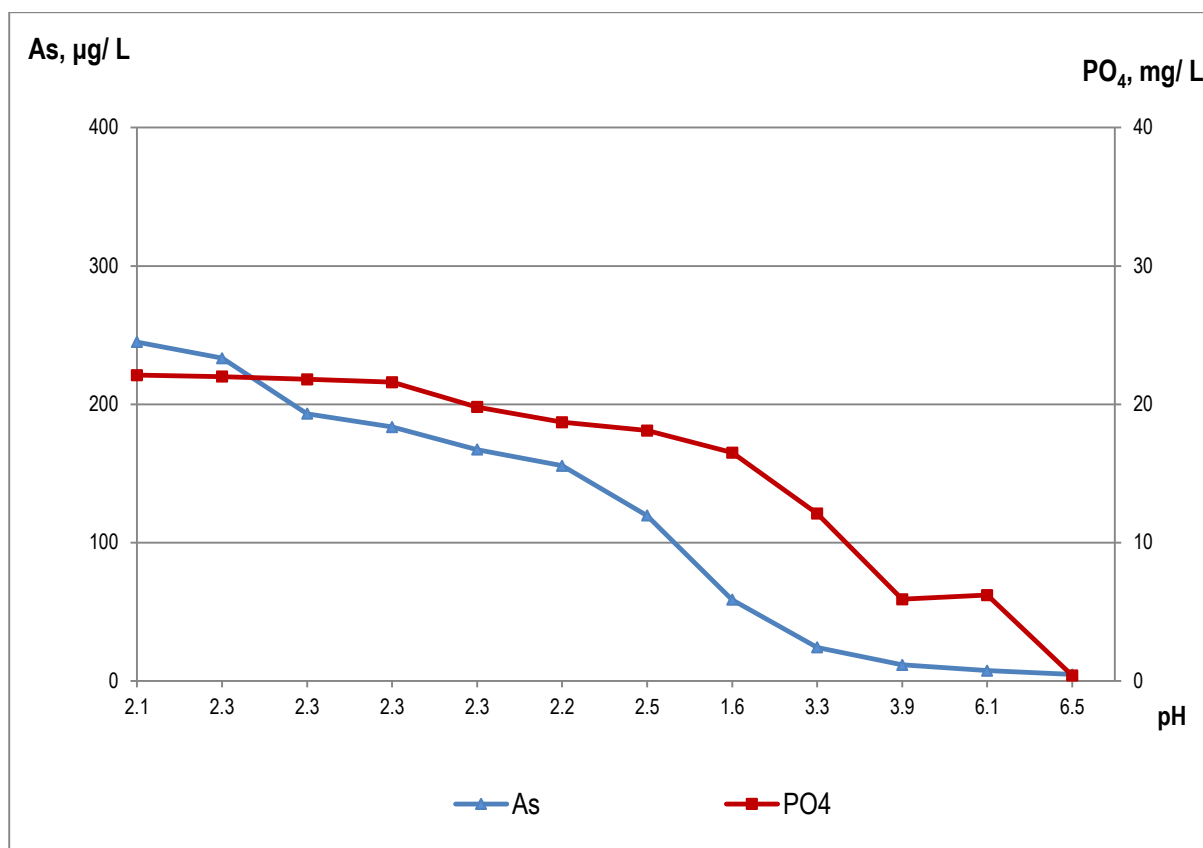
Таблица №37. Ефект на биологичното окисление на феро йони чрез групата на ацидофилните, желязоокисляващи бактерии и утаяването на желязо върху концентрацията на арсен в разтвора

Първоначално съдържание на феро йони, g/ L	Индекс		
	Максимална скорост на биологично окисление на феро йони, g/ L/ h	Общо потребление на NaOH, g/L	Крайна концентрация на арсен, µg/ L
3,0	0,15 – 0,16	2,78	4,7
2,2		2,06	4,8
1,7		1,65	5,6
1,2		1,24	8,2
0,9		0,91	9,6

като най-ниските концентрации на арсен (< 5 µg/ L) са измерени при опитите с начална концентрация на желязо по-голяма от 2,0 g/ L. Това разкрива огромния сорбционен капацитет, който притежават (хидро)оксидите на желязото с аморфна структура, образуващи се при кисело pH. Отстраняването на арсен е равномерен процес и неговата скорост се определяше, както от условията на средата, така и от количеството утаено желязо. Така например, скоростта нарастваше до 10 µg/ L./ h към 30 час от началото на експеримента, когато приблизително 8,5 % от първоначалното съдържание на желязо вече е утаено и pH е буферирано в много тесен интервал 2,23-2,31. По- висока скорост на отстраняване на арсен (15, 2 µg/ L/ h) се измерва след 58 час, когато утаяването на желязото достига над 0, 1 g/ L/ h и pH е понижено до 1,6. Този резултат може да се обясни, както с по-голямата специфична повърхност на образуваните минерали, така и с нейният доминиращо положителен заряд, породен от протонирането на повърхностните хидроксилни групи поради силното киселата реакция на разтвора. Наличието на повърхностен положителен заряд определя два различни механизма за адсорбция на арсена – неспецифична (обменна) или специфична. Свидетелството, че адсорбцията на толкова ниска концентрация на арсен протича в среда, в която концентрацията на сулфат е повече от 7 g/ L доказваше че арсенатните йони ефективно се конкурират с тези йони за активните позиции за сорбция на новообразуваните желязни хидроксиди, като специфичната адсорбция, чрез обмен на лиганди с повърхностно разположените хидроксилни или сулфатни групи и образуването в последствие здрава връзка, е крайният резултат от този процес.

Таблица №38. Влияние на концентрацията на орто-фосфатни йони върху скоростта на биологично окисление на желязо и крайната концентрация на арсен

Първоначално съдържание на фосфати, mg/ L	Индекс		
	Скорост на биологично окисление на феро йони, g/ L/ h	Общо потребление на NaOH, g/L	Крайна концентрация на арсен, µg/ L
30,5	0,142	2,78	4,7
18,3	0,146	2,75	4,8
11,0	0,138	2,74	4,7
6,6	0,082	2,69	4,2
3,0	0,068	2,72	4,2



Фигура №24. Концентрации на арсен и фосфати по време на хидролизата и утаяването на желязото

Получените резултати от проведения експеримент показват значително намаляване на скоростта на биологично окисление на желязо (двукратно, до 0,068 g/L/h) при концентрация на фосфати по-малка от 3,0 mg/L, т.е. тази концентрация на фосфати се определя, като лимитираща за желязоокисляващите бактерии. Когато концентрацията на фосфати в разтвора е по-висока от този лимитиращ праг се наблюдава нарастване на окислителната способност на ацидофилните желязо-окисляващи бактерии и скоростта на окисление достига максимална стойност, 0,138 g/L/h, при концентрации на фосфати по-големи от 11,0 mg/L (Таблица №38).

Кривите, отразяващи промените в концентрацията на фосфора и арсена не разкриват ефект на конкуренция между двата аниона. Това би могло да се обясни чрез различните процеси, участващи при тяхното отстраняване – адсорбция на арсенатните йони върху повърхността на хидроксидите на желязото с аморфна структура и съутаяването на фосфора с желязото (вероятно като $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), съответно. По отношение утаяването на фосфора, моларното отношение Fe: PO₄ по време на експериментите варираше от 16 (при 30.5 mg/L фосфати начално съдържание) до 1600 (при 3.0 mg/L фосфати като начално съдържание), като съутаяването на фосфора чрез желязото е възможен процес, особено при тестовите с по-високо съдържание на фосфати.

Утаяването на арсена в зависимост от концентрацията на фосфати при всички проведени тестове е много ефективен процес, като около 98,2 % от първоначалното съдържание на токсичния елемент е сорбирано от новообразуваните желязни хидроксиди и неговата остатъчна концентрация в разтвора е по-ниска от приетата ПДК за води.

Фракционен състав на арсена в образуваните утайки на желязото в зависимост от условията на тяхното образуване

Проведеният пълен химичен анализ на образуваните утайки на желязото установи съществени различия в съдържата се в тях концентрация на арсен. Така например, най-високото съдържание на арсен ($126,5 \mu\text{g/g}$) е установено в утайките, образувани при минимално съдържание на феро йон и ($0,9 \text{ g/L}$) в разтвора и високи концентрации на фосфати. С нарастване концентрацията на желязо в разтвора, независимо от концентрацията на орто-фосфатни йони, общото съдържание на арсен в новообразуваните утайки варира в много тесни граници. Тези резултати потвърждават заключението че (хидро)оксидните минерали на желязото могат да адсорбират значителни количества от арсен в средата, което поддържа остатъчни концентрации на токсичния елемент във водите по-ниски от ПДК (Таблица №39).

Съществени различия във фракционното разпределение на арсена в утайките на желязо са установени в зависимост от условията на тяхното образуване. Така например, с намаляване началното съдържание на желязо в разтвора рязко нараства съдържанието на обменна фракция на арсена, като тя достига над 50 % при съдържание на желязо $0,9 \text{ g/L}$. Тази фракция отчита тази част от арсена, която е сорбирана от хидроксидите на желязото чрез процеса на неспецифична адсорбция, т.е. без образуването на здрава връзка с минерална повърхност, което улеснява лесната и десорбция на арсена при повишена концентрация на конкурентни йони в разтвора. Значението на този процес се доказва с минималното съдържание на обменната фракция на арсена (под 2 %) при опита с минимално съдържание на орто-фосфатни йони при биологичното окисление на желязото, т.е. условия типични за киселите дренажни води. При тези условия се отчете най-високото относително съдържание на специфично адсорбиран арсен върху повърхността на новообразуваните железни хидроксида, 14,1 %. Това представлява тази част от арсена, сорбиран върху повърхността на новообразуваните минерали на желязото чрез образуването на здрави връзки, които се разрушават чрез процес на ацидолизис, т.е. в присъствието на повишена концентрация H^+ и кисело pH. Така специфично адсорбираната фракция на арсена е първата фракция, която трайно задържа и имобилизира токсичния елемент от процеси на десорбция при условие че околната среда е с неутрално pH.

Следващите две фракции на арсена отчитат тази негова част, която е капсулирана в новообразуваните железни (хидро)оксиди вследствие нарастването на тяхната кристална решетка. В предвид стабилната температура и нормалното налягане, поддържани по време на тестовете, значителна част от арсена е концентрирана основно в новообразуваните минерали с аморфна структура. Относителният дял на тази фракция е в границите 42 – 48 % при начално съдържание на феро йони в разтвора $3,0 \text{ g/L}$ и концентрация на фосфатни йони 3 – $30,5 \text{ mg/L}$. При условия на ниско начално съдържание на желязо в разтвора, съдържанието на тази фракция респективно намалява и при концентрация $0,9 \text{ g/L}$ тя достига 20 %. Вторичното разтваряне на арсена от тези две фракции би могло да се осъществи чрез участието на два различни процеса. Първият процес отново е ацидолизис, свързан с драстично подкисляване на pH на средата ($\text{pH} < 3,00$), което би позволило вторичното разтваряне на новообразуваните хидроксида на желязото и освобождаване на арсенатните йони, адсорбирани и капсулирани в тяхната кристална решетка. Вторият механизъм е чрез процеса редоксолизис, свързан със създаването и поддържането на редукционни условия на средата, които улесняват редукцията на Fe^{3+} от кристалната решетка до Fe^{2+} , с последващото освобождаване на феро йоните.

Резултатите от проведения фракционен анализ предопределя и условията на съхранение на образуваните железни хидроксида, с цел блокиране процесите на вторично разтваряне на арсена, адсорбиран върху повърхността или капсулиран в кристалната решетка новообразуваните хидроксида на желязото, и вторичното замърсяване на околната среда с токсичния елемент (Таблица №39).

Таблица №39. Фракционен състав на арсена в зависимост от условията на биологично окисление и хидролиза на желязото

Фракции на арсен	Биологично окисление и хидролиза на желязото в среда със следния състав							
	Fe ²⁺ - 3,0 g/L и PO ₄ ³⁻ - 30,5 mg/L		Fe ²⁺ - 0,9 g/L и PO ₄ ³⁻ - 30,5 mg/L		Fe ²⁺ - 3,0 g/L и PO ₄ ³⁻ - 11,0 mg/L		Fe ²⁺ - 3,0 g/L и PO ₄ ³⁻ - 3,0 mg/L	
	µg/ g	%	µg/ g	%	µg/ g	%	µg/ g	%
Обменна	3,7	9,6	66,4	52,5	1,9	5,1	0,7	1,8
Специфично адсорбирана	1,1	2,8	8,2	6,5	3,5	9,3	5,4	14,1
Капсулиран в аморфните хидратирани оксиди на желязото	16,4	42,4	25,3	20,0	18,2	48,5	17,6	46,3
Капсулиран в кристалните хидратирани оксиди на желязото	4,9	12,7	10,8	8,5	5,3	14,1	4,7	12,3
Остатъчно съдържание	12,6	32,6	15,8	12,5	8,6	22,9	9,8	25,6
Общо съдържание	38,7	100	126,5	100	37,5	100	38,2	100

Резултатите от проведения фракционен анализ определят и условията на съхранение на образуваните желязни хидроксида, с цел блокиране процесите на вторично разтваряне на арсена, адсорбиран върху повърхността или капсулиран в кристалната решетка новообразуваните хидроксида на желязото, и вторичното замърсяване на околната среда с токсичния елемент (Таблица №39).

Чувствителност на използваната култура на *Daphnia* spp. към нарастващи концентрации на As в среда

Daphnia magna е често използван вид в екотоксикологията за оценка на екотоксичния ефект на ниски концентрации замърсители във води с ниска минерализация (McKim, 1985). Видовете от род *Daphnia* обитават водоеми със слаба осветеност, хранещи се чрез филтриране на водата и при ниска скорост на водното течение. Качеството на водата в местообитанията на дафнии може да варира в широки граници, като те се развиват при pH между 6,5 и 9,5, а оптималното pH е в интервала 7,2 - 8,5. Поради тази причина, оценката за екотоксичността на разтворите, получени в хода на изследванията се определя чрез лабораторна култура на *Daphnia* spp.

Първоначалните изследвания показват, че оптималният брой дафнии, използвани за провеждането на теста (обем разтвор 50 mL) е 16, като смъртността на индивидите при отсъствието на замърсител в средата след 72 час от началото на теста не се наблюдава. С увеличаване на плътността на популацията, смъртност сред дафниите е отчетена към 72 час, независимо от поддържането на еднакви условия по време на опита. В резултат на това, началната численост от 16 дафнии/ повторение е определена като оптимална при провеждането на последващите опити (Таблица №40).

Получените резултати показват, нарастване на смъртността сред дафниите след 72 час дори при отсъствието на токсичния елемент в средата. Вероятната причина за това е натрупването на продуктите от жизнената дейност на ракообразните (нарастващи концентрации NH_4^+ и повишаване на pH) в разтвора, което води до влошаване на показателите на средата. Поради тази причина, 72 часа е определена като оптимална за общата продължителност на провежданите тестове.

Целта на първоначално проведеното изследване е да се установи чувствителността на използваната култура към нарастващите концентрации на арсен в средата. Получените резултати показват, че дори минималната изследвана концентрация на арсен (25 $\mu\text{g/L}$) води до изразен отрицателен ефект върху популацията и отчитане на смъртност след изтичането на 24 час от началото на теста. Повишена смъртност на ракообразните се наблюдава при нарастване на началната концентрация на арсен в разтвора по време на теста. Така, концентрацията на арсен, определяща 50 % смъртност на дафниите (LC_{50}) за 24 час от началото на теста е 1500 $\mu\text{g/L}$. Тези тестове се провеждат с индивиди с приблизително еднакви размери и еднакъв етап от своето развитие. В хода на теста, леталната концентрация (LC_{50}) за 50 % от индивидите на популацията постепенно намалява, като за 48 и 72 час от началото на теста тези гранични стойности са 400 $\mu\text{g/L}$ и 100 $\mu\text{g/L}$ арсен, съответно. По отношение на леталната концентрация на арсен, засягаща 100 % от индивидите в популацията (LC_{100}), резултатите спрямо 48 и 72 час от началото на теста са 1500 и 1250 $\mu\text{g/L}$ арсен, съответно. Получените резултати показват, че *Daphnia* spp. може да се използва, като индикатор за определяне токсичността на води с ниска минерализация, замърсени с арсен.

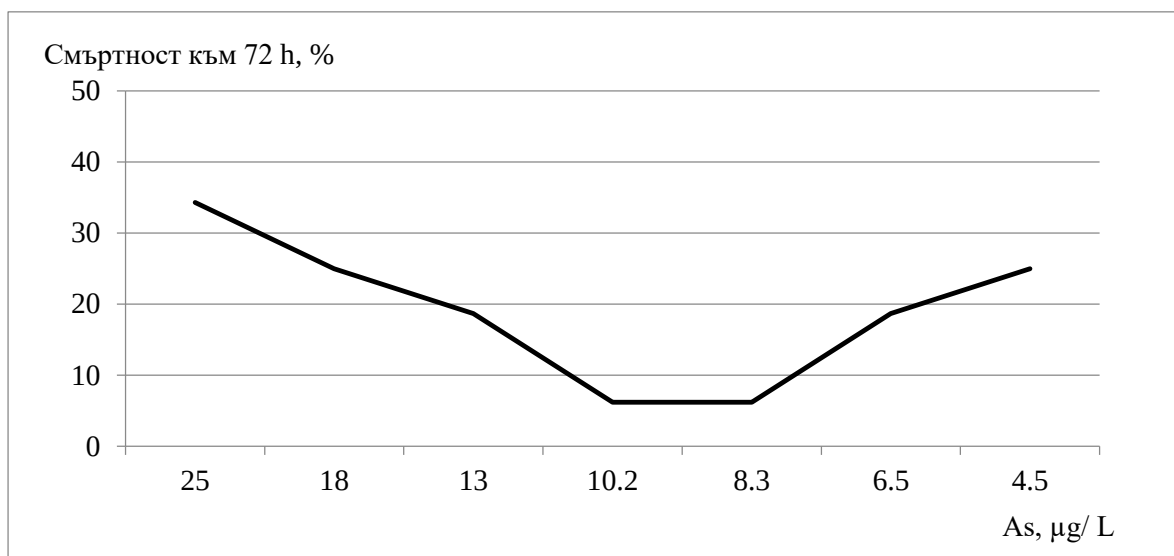
Екотоксична характеристика на води, преди и след пречистването им от арсен в сорбционните колонии

Получените резултати от проведеното изследване върху екотоксичния ефект на води, пречистени през сорбционните колонии, демонстрират положителният ефект от намалените концентрации на арсен върху преживяемостта на *Daphnia* spp (Фигура 25). Така например, изследваните разтвори, съдържащи 25 $\mu\text{g/L}$ определят между 31,2 – 37,5 % смъртност сред дафниите към 72 h от началото на експеримента, като единични случаи на смъртност сред тест организмите се отчитат още след първите 24 h от началото на експеримента.

Изследванията проведени с разтвори, преминали през сорбционните колонии и съдържащи по-ниски концентрации на арсенатни йони показват постепенно намаляване на смъртността на тест организма към същия период от време. Така например, при остатъчна концентрация на арсен 13 $\mu\text{g/L}$, съответстващо на ~50 % ефективност на пречистване спрямо токсичния елемент, смъртността намалява с 50 % в сравнение със смъртността, отчетена спрямо изходният разтвор. Зависимостта за по-ниска смъртност на дафниите, поради по-ниските остатъчни концентрации на арсен във водите е валидна до концентрации 8 – 9 $\mu\text{g/L}$ арсен (т.е. стойности близки до ПДК за питейни води), където отчетената смъртност е средно 6,2 %. В тези случаи, смъртността сред тест организмите се отчита в периода 48 – 72 h.

Таблица №40. Токсичност на арсенатни йони към лабораторна култура на *Daphnia spp.*

№	Концентрация на As, µg/ L	Начален брой индивиди	Смъртност към определен период от теста				
		Смъртност, %	24h	48 h	72 h	96 h	120 h
	Контрола	16	0	0	0	1	3
		100 %	0	0	0	6,2	18,8
1	Изходен разтвор, 25 µg/ L	16	1	3	6	9	16
		100 %	6,2	18,8	37,5	56,3	100
2	Изх.р-р за пречистване 50 As µg/ L	16	2	5	7	12	16
		100 %	12,5	31	44	75	100
3	Изх.р-р за пречистване 100 As µg/ L	16	2	4	8	13	16
		100 %	12,5	25	50	81	100
4	Изх.р-р за пречистване 200 As µg/ L	16	3	6	10	14	16
		100 %	19	37,5	62	88	100
5	Изх.р-р за пречистване 400 As µg/ L	16	3	8	13	14	16
		100 %	19	50	81	88	100
6	Изх.р-р за пречистване 500 As µg/ L	16	4	12	13	14	16
		100 %	25	75	81	88	100
7	Изх.р-р за пречистване 750 As µg/ L	16	4	12	13	15	16
		100 %	25	75	81	94	100
8	Изх.р-р за пречистване 1000 As µg/ L	16	4	14	15	16	16
		100 %	25	87,5	94	100	100
9	Изх.р-р за пречистване 1250 As µg/ L	16	6	15	16	16	16
		100 %	38	94	100	100	100
9	Изх.р-р за пречистване 1500 As µg/ L	16	8	16	16	16	16
		100 %	50	100	100	100	100



Фигура 25. Влияние концентрацията на арсенатни йони върху смъртността на *Daphnia* spp. към 72 h от началото на екотоксичния тест.

При концентрации на арсен във водата по-ниска от 7 µg/L се отчита вторично нарастване на смъртността сред дафниите по време на теста. Разтвори с такава концентрация на арсен са събирани в началните етапи от работата на сорбционните колонии, когато значителна част от повърхността на гъотита е „свежа” и с голям адсорбционен потенциал, което определя висока ефективност при сорбцията на арсенатните йони. При тези условия, общата концентрация на желязо в разтворите след сорбция варира в границите 2-3 mg/L, което е свидетелство за частичната десорбция на желязо от използвания носител в сорбционната колона. В предвид неутрално-алкалното pH на разтворите, преминали през колоната, отчетеното желязо е под формата на финно диспергирани желязни хидроксида (т.нар. партикуларните форми на желязо).

ИЗВОДИ

1. Проведеният преглед на повърхностни и подземни води, замърсени с арсен в България показва че концентрацията на токсичния елемент варира в интервала 14,5 – 43 $\mu\text{g/L}$, като водите са с ниска минерализация, слабокисело до слабо алкално рН (6,6 – 8,98) и концентрация на силикатни йони в широки граници (12 – 55 mg/L);
2. рН на пречистваните води има силно влияние върху ефективността на сорбция на арсенатните йони върху повърхността на гьотита и хематита. Точката на нулев заряд и по-голямата специфична повърхност определят гьотита като по-добър адсорбент по отношение арсенатните йони в сравнение с хематита, като в изследвания рН интервал 4,74 – 8,66 ефективността на процеса варира между 92 – 97,6 %. В резултат на това, равновесното съдържание на арсена (q_e) върху гьотита варира в сравнително тесни граници (82,7 – 87,3 $\mu\text{g/g}$);
3. Процесът на специфична адсорбция на арсенатните йони върху повърхността на гьотита и хематита се моделира чрез уравнение от псевдо-втори порядък, което предполага образуването на монослой от токсичния елемент върху повърхността на използвания адсорбент;
4. Приложението на уравнението на Лангмюир към данните от адсорбцията потвърди гьотита, като значително по-ефективен адсорбент спрямо арсенатните йони, като изчислените стойности за максимален адсорбционен капацитет (q_{max}) са близки до опитно установеното равновесно съдържание на арсен (q_e);
5. Десорбцията на арсенатните йони от повърхността на гьотита се описва чрез уравнение от псевдо-първи порядък. Протонната атака и разкъсването на връзката между арсенатните йони и хидроксилните йони от повърхността на гьотита, протичащ при кисело рН е значително по-ефективен механизъм за десорбция в сравнение с процеса на анионообмен, протичащ при алкално рН с участието на хидроксилни йони;
6. Хидролизата и утаяването на фери йоните като гьотит от продукционни разтвори от минната и металургичната промишленост позволява концентрацията на желязо да се намали под ПДК при приемлив разход на „зародиш”. Основният недостатък на този процес е ниската скорост на утаяване и големите стойности на индекса на обема на образуваната утайка. Това определя необходимостта от използването на подходящ носител върху повърхността на който да се отложи гьотита, с цел използването му като сорбент за пречистването на води, замърсени с арсенатни йони при непрекъснат режим на работа;
7. Изследванията за адсорбцията/ десорбцията на арсенатни йони върху/ от повърхността на гьотит, отложен върху кварцов пясък с подходяща ситова характеристика, при непрекъснат режим на работа не бяха съпътствани с (промяна) намаляване пропусливостта на сорбционната колона. Това доказва ефективността на използвания метод за получаване на сорбент, позволяващо прилагането му и за експерименти в по-големи мащаби;
8. Ефективността на пречистване на води от арсенатни йони при непрекъснат режим на работа не е линеен процес, а в пряка зависимост от обема замърсени води, постъпили в сорбционната колона, както и от височината на сорбционната зона в нея и дебита на постъпващите разтвори, като общото (q_{total} , μg) и еквивалентното съдържание на замърсителя (q_{eq} , $\mu\text{g/g}$) в колоната при равни други условия нараства с увеличаване височината на адсорбционния слой или при намаляване дебита на постъпващите разтвори;
9. Използваните модели (модел на Бохарт-Адамс, Йон-Нелсън, Волборска, Томас) показаха че дебита на замърсените води и височината на сорбционния слой определят стойностите на концентрацията на насищане (N_0) и скоростните константи на сорбция на арсенатните йони (k) върху повърхността на гьотита. Максималният адсорбционен капацитет на сорбента спрямо арсенатните йони (q_{max}), определен чрез прилагането на модела на Томас и времето за намаляване концентрацията им с 50 % (τ), определено чрез модела на Йон-Нелсън са много близки ($\pm 2-5\%$) до стойностите, определени в хода на изследването. В резултат на това, тези модели са подходящи при моделиране на резултатите при бъдещи изследвания;
10. Пречистването на водите замърсени с арсен при непрекъснат режим на работа чрез сорбционни колони е съпътствано със значителна косъорбция на силиций върху повърхността на използвания сорбент, като общото му адсорбирано количество (q_0 , mg/g) зависи също от дебита на постъпващите разтвори и от височината на сорбционния слой в колоната;
11. Експериментите, проведени при непрекъснат режим на работа показаха, че при концентрации на арсен и силикатни йони 25 μg и 50,6 mg/L , съответно, двата йона се сорбират едновременно, като значително по-високите концентрации на силикатни йони не оказват отрицателен ефект върху сорбцията на арсена;
12. Процесът на анионообмен между адсорбираните арсенатни йони и хидроксилните йони от разтвора е

ефективен механизъм за десорбция на токсичния елемент от повърхността на гъотита в сорбционната колона. Това е сигурен знак, че използваният метод се базира на специфична адсорбция, което позволява ефективното и селективното задържане на арсенатните йони от пречистващите води.

13. Процесите на окисление на фери йоните, хидролизата и утаяването на желязото при пречистване на кисели дренажни води до намаляване концентрациите на арсенатни йони до стойности по-ниски от ПДК, като механизъм на пречистване е сорбция на токсичния елемент от новообразуваните желязни хидроксида. Фракционният състав на задържания арсен е в пряка зависимост от началните концентрации желязо и орто-фосфатни йони;
14. В отсъствието на други тежки или токсични метали в състава на пречистващите води, отстраняването на арсенатните йони чрез изследвания метод води до намаляване на тяхната екотоксична характеристика към *Daphnia* spp., като големината на намаляване е в почти линейна зависимост от остатъчното съдържание на токсичния елемент.

НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Установен е ефективен и нисък по себестойност метод за пречистване на води, замърсени с арсенатни йони посредством сорбцията им върху повърхността на гъотит. Сорбцията на арсенатните йони върху повърхността на гъотита позволява концентрацията им да се намали под ПДК, което определя намалена експозиция на речните организми към токсичния елемент и значително подобряване на екотоксичната характеристика на пречистените води;
2. Показано е, че предварителното извеждане и концентриране на желязото от продукционни разтвори от минната и металургичната промишленост в самостоятелен поток позволява използването му за селективно получаване на желязни (хидро)оксида, приложими като сорбенти при пречистването на води, замърсени с арсенатни йони.
3. Доказано е, че в следствие различните механизми, участващи при сорбцията на арсенатни и силикатни йони върху повърхността на гъотита, косорбцията на силиция (в концентрации 50,6 mg/ L) не оказва отрицателен ефект върху сорбцията на токсичния елемент (в концентрации 25 µg/ L) при непрекъснат режим на работа;
4. Доказано е, че моделите на Томас и на Йон-Нелсън биха могли да бъдат използвани за моделиране на резултатите изследвания относно адсорбцията на арсенатни йони върху повърхността на гъотита при непрекъснат режим на работа в колона;
5. Определен е механизъм за отстраняване на арсена при пречистването на кисели дренажни води при съотношение Fe: As = 5330 :1 до 18000 :1, а именно - сорбция и капсулиране на арсенатните йони при нарастване кристалната решетка на гъотита, вследствие хидролизата и утаяването на желязото;
6. Доказана е чувствителността на *Daphnia* spp., към ниски концентрации на арсен, във води след пречистването им в сорбционни колони, което позволява използването на културите му като индикаторен вид при тяхната екотоксична оценка.

СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. Zheleva, I., P. Georgiev, S. Groudev. 2016. Adsorption/ desorption of arsenate on/ from goethite and hematite. Paper published in the Annual of University of Mining and Geology "St.Ivan Rilski", vol.59, II, 137-141.
2. Georgiev, P., I. Zheleva, S. Groudev, M. Nicolova, I. Spasova. 2017. Effects of some factors on the iron removal from rich-in-iron waste solutions by means of goethite and hematite precipitation processes. Journal of Mining and Geological Sciences, 60, part II, Mining, Technology and Mineral Processing, 131-135.
3. Zheleva, I., P. Georgiev. 2019. Study of adsorption/ desorption of arsenate on/ from goethite-covered quartz sand underflow regime of operation. Journal of Mining and Geological Sciences, 62, 1, 89-94.
4. Moteva, I., Georgiev, P., (2020) Effects of the iron oxidation and precipitation processes on the arsenate sorption and coprecipitation, Sustainable Extraction and Processing of Raw Materials (SEPRM), 1/2020, pp. 93 (1/2020).

SUMMARY

The main aim of this Ph.D. thesis is to fix goethite and hematite abilities as common occurred iron hydroxides for arsenate sorption from contaminated waters at different pH, to set the optimal conditions for their synthesis and to characterize the sorption process under the flow regime of operation and its effect on the ecotoxic characteristic of water before and after its clean up. It is shown that the iron hydroxides, applicable as sorbents for the treatment of waters contaminated with arsenate ions, could be synthesized by the preliminary processing pregnant leach solutions from the mining and metallurgy industries. Different mechanisms carry out the sorption of silicate and arsenate ions on the goethite surface, and as a result of this, the co-sorption of silicate (in the range of 50.6 mg/ L) has not negatively affected the sorption of the toxic element (in the range of 25 µg/ L) under flow regime of operation. Thomas and Yon-Nelson models are helpful tools in modelling the adsorption process of arsenate ions on the goethite surface carried out in sorption columns. The sorption and encapsulation of arsenate ions during the growth of goethite's crystal lattice, as a result of ferric iron hydrolysis and precipitation, is the primary mechanism for arsenate removal from acid mine drainage when the iron-arsenic ratio in waters is in the range of 5330: 1 to 1800:1. It is approved that *Daphnia spp.* is sensitive species towards lower arsenate concentration in water, generated after their clean up in sorption columns. It allowed that species to be used as an indicator for ecotoxicity monitoring of such types of waters.

БЛАГОДАРНОСТИ

Изказвам своята благодарност на научния си ръководител доц. д-р Пламен Георгиев за оказаната помощ и подкрепата през целия период на изготвяне на настоящия дисертационен труд.

Забележка. Обемът на дисертационния труд е до 164 стандартни печатни
страници, а на автореферата до 60 стандартни печатни страници

