

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН И ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова

В работе рассмотрена очистка сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, с помощью природных материалов – бентонитовых глин и древесных опилок, а также сорбента, изготовленного на их основе. Определены статические и динамические параметры очистки, изучен способ регенерации.

Загрязненные производственные стоки представляют угрозу для состояния водных объектов, так как содержат высокотоксичные вещества, среди которых наиболее опасны соединения тяжелых металлов. Последние, попадая в естественные водоемы и взаимодействуя с другими элементами, образуют чрезвычайно токсичные соединения, даже незначительные количества которых могут привести к неблагоприятным последствиям для здоровья человека и состояния окружающей среды. Тяжелые металлы, включаясь в пищевую цепь, способны концентрироваться в организмах до количеств, в сотни и тысячи раз превосходящие их содержание в природной среде. Следует отметить и то, что металлы обладают ярко выраженным эффектом суммации, из-за чего совместное присутствие нескольких элементов усиливает их токсическое действие в несколько раз [1].

Основными причинами ухудшения качества воды являются ее нерациональное использование, несовершенство существующих технологий водоочистки, что связано с отсутствием на многих предприятиях систем оборотного водоснабжения, а также высокая стоимость современных систем очистки [2]. Сточные воды гальванических производств большинства машиностроительных предприятий вносят существенный вклад в загрязнение окружающей среды, так как содержат в себе высокотоксичные соли тяжелых металлов. Из-за многообразия гальванических процессов в настоящее время стоки чаще всего подвергают очистке объединенным потоком. Однако такой подход не решает проблему повторного использования воды и не позволяет выделять из стоков ценные компоненты. Поэтому кардинальное решение проблемы загрязнения водных ресурсов состоит в разработке и внедрении замкнутых водооборотных циклов и ресурсосберегающих технологических процессов, что является экономически оправданным и экологически перспективным. При этом целесообразным является

возвращение ценных компонентов в производственный цикл,

Реализация мероприятий по созданию малоотходных технологических процессов гальванического производства предполагает наличие современного оборудования, позволяющего обеспечить требования как технологического, так и экологического характера. При этом огромная роль отводится и материалам, с помощью которых производится очистка. Они должны удовлетворять всем требованиям, предъявляемым для целей водоочистки: быть доступными, иметь высокую механическую прочность, способность к многократной регенерации, устойчивость к агрессивным средам. Поиск таких материалов и технологий является наиболее перспективным направлением совершенствования систем очистки стоков, содержащих тяжелые металлы.

В настоящее время для очистки воды часто используется метод ионного обмена, который позволяет использовать широкий спектр ионообменных материалов, например природные бентонитовые глины. На территории России выделяются несколько крупных регионов, в которых находятся месторождения бентонитов: Восточно-Европейская платформа, Урал, Западно-Сибирская платформа, Дальний восток. Как правило, глубина залегания бентонитовых глин достаточно небольшая и не превышает 20 м [3]. Это делает возможным их добычу открытым способом, благодаря чему они характеризуются невысокой стоимостью.

В составе бентонита преобладающим минералом является монтмориллонит, обладающий выраженными сорбционными и ионообменными свойствами. Монтмориллонит содержит катионы металлов, которые выступают в качестве обменных катионов. Наиболее распространенным обменным катионом в бентонитах является Ca^{2+} . Бентониты, несущие в качестве обменных катионов Na^+ , K^+ и

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН И ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

H^+ , обладают значительно большей активностью.

Проведенные ранее исследования показали высокую эффективность очистки воды на материалах, полученных на основе минеральных базальтовых волокон и бентонитовых глин. [4]. Однако процесс нанесения бентонитов на минеральные волокна представляет определенные трудности. Поэтому интересен поиск других материалов, на которые могут наноситься бентонитовые глины.

В качестве материала каркаса нами использованы древесные опилки, на основе которых был синтезирован новый сорбент.

Для изучения сорбционных свойств были выбраны бентонитовые глины Таганского месторождения с преобладающим катионом кальция (кальциевый) и натрия (натриевый), а также древесные (сосновые) опилки. Для увеличения сорбционной емкости кальциевого бентонита он был подвергнут двум видам активации – содовой и солевой. Для всех указанных материалов изучалась сорбция в статических условиях при постоянной температуре 20°C на модельных растворах с концентрацией ионов металла от 10 до 1500 мг/л.

В качестве примера на рисунке 1 приведены изотермы сорбции ионов меди, которые лучше всех извлекаются из растворов.

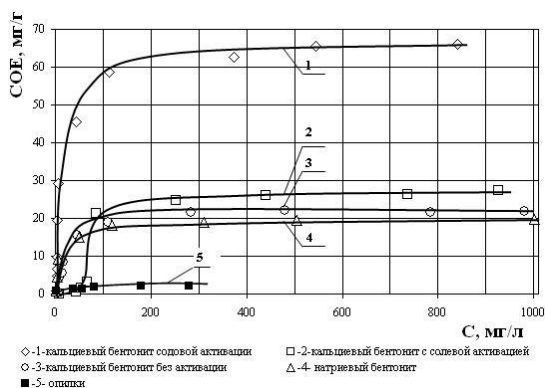


Рисунок 1. Изотермы сорбции ионов меди на различных материалах

Изотермы на бентонитах имеют одинаковый характер, что обусловлено схожим строением их кристаллической решетки и, следовательно, подобным процессом сорбции. Все изотермы имеют вид кривых сорбции Ленгмюра с резко возрастающим участием на начальных концентрациях. Это явление соответствует заполнению внешних пор минералов, после чего происходит постепенное насыщение бентонитов. Максимальное значение сорбционной обменной емкости (СОЕ) зафиксировано для бентонита содовой активации (65 мг/г).

Сорбционная емкость древесных опилок оказалась невелика для всех металлов (2-7 мг/г).

Хуже на исходных материалах извлекаются ионы хрома и цинка.

Выявлено, что для активации кальциевого бентонита лучше использовать раствор соды, чем поваренной соли, т.к. в первом случае сорбционная емкость по всем металлам увеличивается более значительно. Именно кальциевый бентонит содовой активации и натриевый бентонит использовались для получения нового сорбционно-ионообменного материала.

Были получены два вида сорбента на основе древесных опилок с соотношением бентонитов и опилок для обоих типов материалов (1:1), (1:2), (1:3), поэтому сорбент был назван соответственно «Беном-1», «Беном-2» и «Беном-3» в зависимости от доли опилок в нем.

Была изучена статическая емкость полученного сорбента по отношению к ионам хрома, никеля, меди и цинка. Анализ данных позволяет говорить об одинаковом характере сорбционной емкости материала независимо от доли бентонита в нем. Отмечено, что все металлы на «Беноме» из натриевого бентонита и опилок имеют максимальную обменную емкость в пределах 6-9 мг/г.

В качестве примера на рисунке 2 показаны изотермы сорбции различных металлов на «Беноме-2» с натриевым бентонитом. Как видно, кривые имеют схожий характер, соответствующий изотермам сорбции Ленгмюра. Сорбционная емкость для всех металлов невелика и находится в диапазоне от 6,5 до 8,5 мг/г.

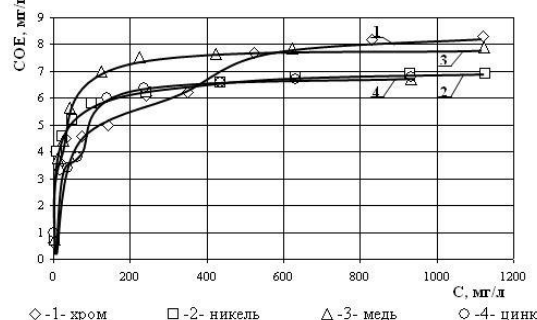


Рисунок 2. Изотермы сорбции на «Беноме-2» с натриевым бентонитом

Изотермы сорбции на «Беноме-2» с кальциевым бентонитом содовой активации (рисунок 3) показали, что лучше из воды извлекаются ионы цинка (29 мг/г), хуже – ионы меди (11 мг/г). Для ионов никеля и хрома максимальная СОЕ достигает значений 15 и

20 мг/г соответственно. При этом изотермы сорбции для ионов хрома и цинка имеют вогнутый характер в диапазоне равновесных концентраций от 100 до 300 мг/л.

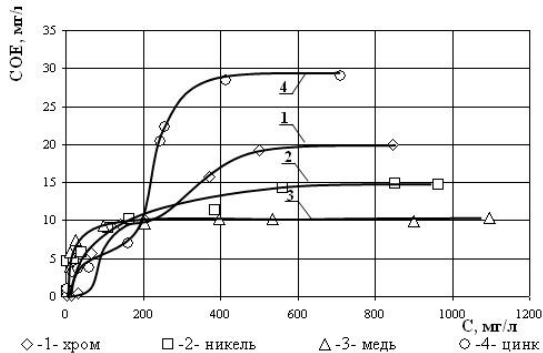


Рисунок 3. Изотермы сорбции на «Беноме-2» с кальциевым бентонитом содовой активации

Сравнение двух последних рисунков говорит о более эффективном извлечении ионов металлов на сорбенте с кальциевым бентонитом содовой активации.

Для выбора наиболее оптимального материала перед изучением динамической обменной емкости были определены физико-механические свойства полученных сорбентов. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-механические свойства «Беномов»

Параметр	Материал с натриевым бентонитом			Материал с кальциевым бентонитом с содовой активацией		
	1:1	1:2	1:3	1:1	1:2	1:3
Соотношение бентонита и опилок	1:1	1:2	1:3	1:1	1:2	1:3
Насыпная плотность, кг/м^3	191	140	135	178	129	124
Прочность материала, %	87,1	62,7	61,8	76,7	74,0	61,2
Влажность, %	3,7	3,3	3,1	3,9	3,8	3,3
Зольность, %	43,8	23,8	19,7	36,3	24,5	20,3
Масса воды в порах, г/г	5,2	6,6	7,1	3,3	6,6	7,2

Изучение сопротивления загрузки из «Беномов» массой 20 г при постоянной скорости раствора 5 м/ч показало, что увеличение доли опилок приводит к пропорциональному возрастанию потерянному напору от 54 до 123 мм.рт.ст.

На основании полученных результатов сделан вывод о том, что увеличение доли опилок в составе рассматриваемых материалов приводит к уменьшению их механической прочности и влажности. Зольность «Бенома» повышается пропорционально содержанию в его составе доли бентонита. Выявлена тенденция увеличения суммарного объема мак-

ропор при уменьшении доли бентонита в сорбенте.

Исследования в динамических условиях проводились на лабораторной фильтровально-сорбционной установке (рисунок 4), в которой в качестве загрузки поочередно использовался «Беном-2» различных типов, поскольку он имеет достаточно высокие прочностные характеристики и относительно небольшое гидравлическое сопротивление.

Опыты осуществлялись на модельных растворах сульфата меди с концентрацией 50 и 10 мг/л. Скорость процесса фильтрования поддерживалась постоянной 3-5 м/ч, перепад давления составлял около 60 мм.рт.ст.

Фильтрование осуществлялось под действием разности давлений, создаваемой вакуум-насосом. Сорбент загружался в фильтровальный элемент 3, который состоит из вертикального стеклянного цилиндра диаметром 40 мм, верх и низ которого закрыты крышками.

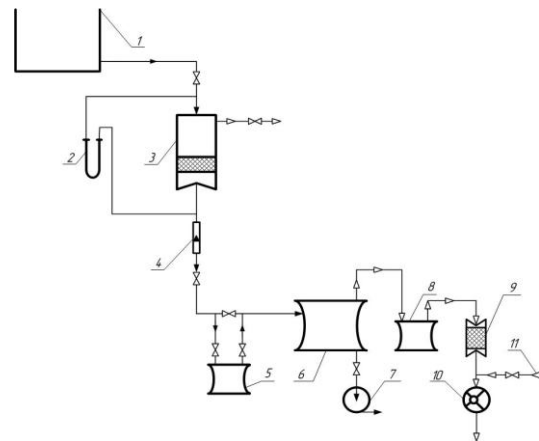


Рисунок 4. Схема лабораторной фильтровально-сорбционной установки

На рисунке 5 в качестве примера приведены зависимости эффективности очистки от удельного пропущенного объема растворов, содержащих ионы меди.

Как видно, все кривые имеют нисходящий характер, однако для растворов с $C_{\text{н}}=50$ мг/л эффективность очистки на обоих материалах резко падает, что определяет небольшой удельный объем пропущенного раствора. При начальной концентрации 10 мг/л эффект очистки в целом выше на 20-40%, чем у более концентрированных растворов, при этом зависимость носит более плавный характер.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН И ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

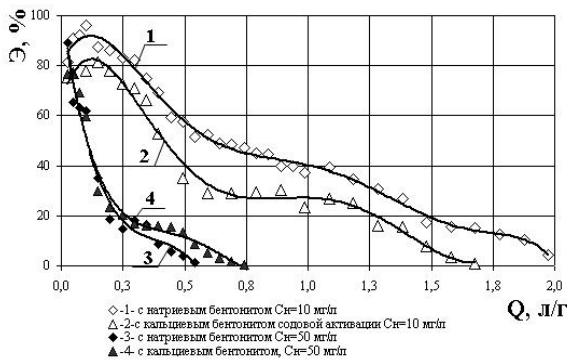


Рисунок 5. Зависимость эффективности извлечения ионов меди от удельного объема раствора на «Беноме-2»

Хуже всего на модифицированных материалах в динамических условиях извлекаются ионы хрома: максимальный эффект очистки не превысил 55%, что может быть объяснено сильной окислительной способностью хромат-иона, в результате чего происходит разрушение материала, и, как следствие, снижение сорбционной емкости.

Экспериментально определено время защитного действия фильтра, соответствующее 50%-ой очистке с загрузкой из «Бенома-2» и время достижения его полной динамической емкости.

С целью восстановления сорбционных свойств «Бенома-2» была проведена его регенерация раствором соды концентрацией 100 мг/л. Для свежеприготовленных и регенерированных сорбентов определялось время защитного действия фильтра и время достижения полной динамической емкости для всех металлов при $S_{и\text{н}}=50$ мг/л. Наименьшее время защитного действия фильтра было зафиксировано для ионов хрома (0,08 ч), наибольшее — для ионов никеля (0,48 ч), при этом при регенерации оно значительно снижается. Время насыщения сорбента для всех металлов оказалось в 20-35 раз больше, чем время защитного действия, за исключением ионов хрома, для которых отмечена малоэффективная очистка (до 20%) на длительном интервале.

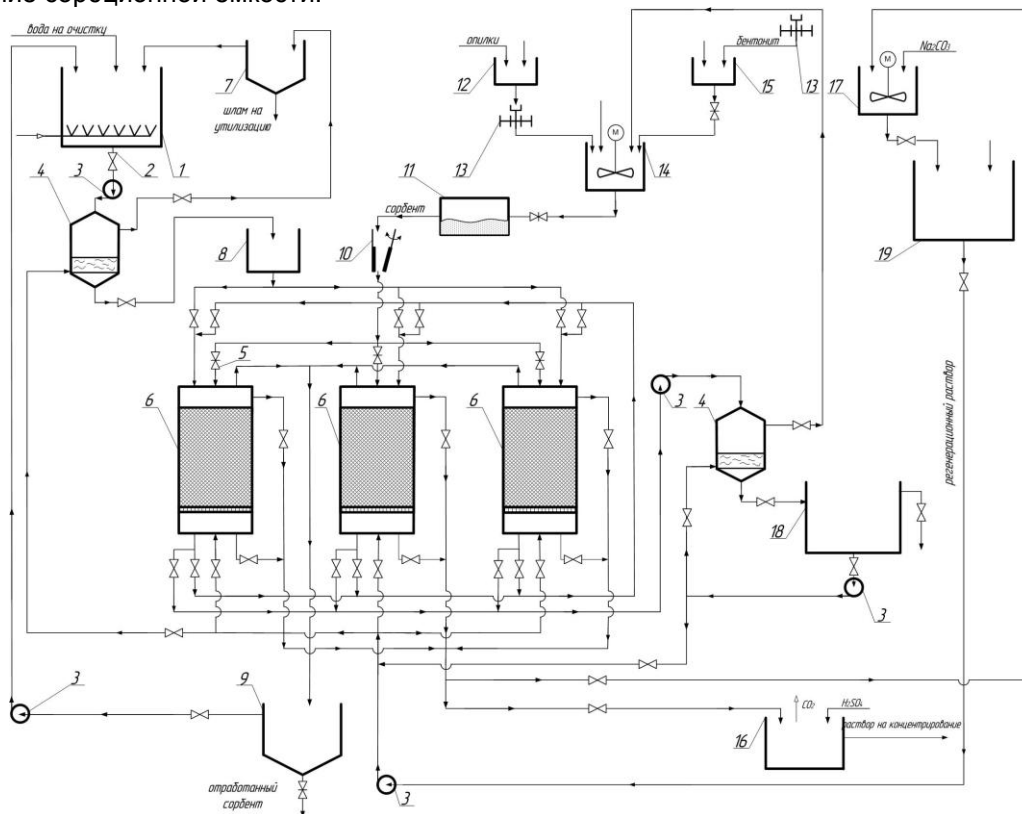


Рисунок 8 – Технологическая схема очистки промывных вод сорбционно-ионообменным методом: 1 – усреднитель; 2 – вентиль; 3 – насос; 4 – механический фильтр; 5 – задвижка; 6 – ионообменная колонна; 7 – отстойник промывных вод; 8 – напорный резервуар; 9 – сборник отработанного сорбента; 10 – дробилка; 11 – печь прокаливания; 12 - емкость для опилок; 13 – дозатор; 14 – емкость приготовления сорбента; 15 – емкость сбора бентонитовой глины; 16 – емкость отработанного регенерационного раствора; 17 – растворный бак; 18 - емкость сбора фильтрата; 19 – расходный бак

На рисунке 6 показана продолжительность времени защитного действия сорбента из натриевого и кальциевого бентонита по ионам меди и хрома с регенерацией и без нее.

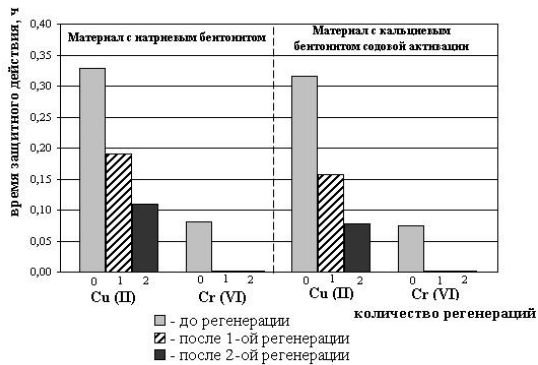


Рисунок 6. Зависимость времени защитного действия фильтра от количества регенераций «Бенома-2» по ионам меди и хрома

Время защитного действия фильтра по ионам меди после проведения двух регенераций значительно снижается.

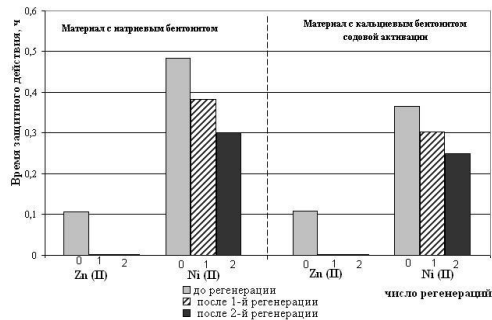


Рисунок 7. Зависимость времени защитного действия фильтра от количества регенераций «Бенома-2» по ионам цинка и никеля

Для ионов никеля и цинка (рисунок 7) время защитного действия фильтра снижается незначительно, что позволяет проводить более двух регенераций.

Для ионов хрома и цинка уже после однократной регенерации эффективность очистки составила менее 50% при незначительном времени фильтроцикла, что сделало нецелесообразным их дальнейшее извлечение из воды.

На основании проведенных исследований предложена схема очистки сточных вод, содержащих тяжелые металлы (рисунок 8) с использованием полученного нового сорбционно-ионообменного материала.

Промывные медьсодержащие воды из усреднителя 1 при помощи центробежного насоса 3 направляются на механический

фильтр 4 для удаления взвесей и соединений железа, после чего поступают в напорный резервуар 8, из которого самотеком подаются в ионообменную колонну 6, в которой осуществляется очистка до достижения полной динамической емкости сорбента, проскоковые концентрации после которой улавливаются на второй колонне. Очищенная вода из ионообменных фильтров направляется в сборник фильтрата 18, пройдя дополнительную очистку в механическом фильтре 4. Очищенная вода возвращается в производственный процесс и используется для промывки механических фильтров и колонн в предложенной технологической схеме.

Приготовление сорбента происходит в емкости 14, куда подаются увлажненные опилки и суспензия бентонитовой глины, приготовленная из бентонитовой глины и промывной воды фильтров. Готовый сорбент после измельчения в дробилке 10 загружается в ионообменную колонну.

Регенерация колонн осуществляется раствором соды, подаваемой снизу вверх из расходного бака 19, в котором собирается вода от промывки колонн. Таким же образом поступает вода для промывки отрегенированного сорбента.

Удаление использованной загрузки после цикла регенераций осуществляется гидротранспортом из верхней части ионообменного фильтра. Отработанный сорбент обезвоживается в отстойнике 9, вода из которого возвращается в усреднитель 1, обезвоженный материал – на приготовление новых партий сорбента. После трехкратного использования потерявшие необходимые свойства материал отправляется на утилизацию.

Внедрение данной схемы позволит создать замкнутый водооборотный цикл на предприятии, что снизит нагрузку на окружающую среду и позволит более эффективно использовать водные ресурсы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайцев В.Ф. // Вестник АТИМРПиХ. – 1993. – С. 69-71
2. Найденко В.В. Очистка и утилизация стоков гальванических производств – Н. Новгород: ДЕКОМ, – 1999. – 368 с.
3. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки сточных вод. – Киев, 1981. – 195 с.
4. Кондратюк Е.В., Лебедев И.А., Комарова Л.Ф. // Ползуновский вестник. №2-1, 2006. – с. 375-380