

РЕШЕНИЕ ВОПРОСОВ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ СОРБЕНТОВ

В. А. Сомин, А. А. Фогель, Л.Ф. Комарова

В работе представлены результаты исследований по получению новых типов сорбционных материалов для очистки воды от соединений тяжелых металлов. Изучены сорбционные свойства полученных материалов по отношению к ионам меди.

Ключевые слова: сорбенты, тяжелые металлы, древесные отходы, бентонит, очистка воды.

На территории Алтайского края происходит постоянное ухудшение качества воды поверхностных водоемов, в результате чего все большее их число становится непригодным для различных видов использования [1]. Это связано в том числе со сбросом сточных вод, содержащих высокотоксичные соединения, такие как тяжелые металлы. Поэтому актуальной задачей является поиск экологически безопасных технологий очистки стоков.

Для этих целей в промышленности широко используется процесс сорбции с хорошо зарекомендовавшими себя материалами - активированные угли, цеолиты, ионообменные смолы и другие. Однако, затратное их производство определяет высокую стоимость этих материалов, что не удовлетворяет требованиям потребителей. Вместе с тем перспективные и доступные сорбенты возможно изготавливать из вторичного сырья, например, из отходов деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной, пищевой промышленности. Данные материалы позволяют решить сразу две задачи: очистку воды и одновременно утилизацию отходов.

Однако такие сорбенты без предварительной обработки обладают невысокой сорбционной емкостью, поэтому актуальным является модификация сорбентов: глинистыми породами, цеолитами, диатомитами, глауконитами, бентонитами, которые обладают селективностью по отношению ко многим загрязнениям и ярко выраженными ионообменными свойствами [2]. В частности, в составе бентонита преобладающим минералом является монтмориллонит - природный ионообменный комплекс.

Ранее была изучена сорбционная емкость бентонитовых глин с преобладающим катионом кальция (кальциевый) и натрия (натриевый) Таганского месторождения (Казах-

стан) по отношению к ионам меди и никеля [3]. С целью повышения обменной емкости кальциевого бентонита он был подвергнут двум видам активации - содовой и солевой. Натриевый бентонит активированию не подвергался. Как показали проведенные исследования, максимальное значение сорбционной обменной емкости (СОЕ) зафиксировано для бентонита содовой активации и составляет 65 мг/г и 35 мг/г для ионов меди и никеля соответственно. Однако с целью снижения стоимости материала было принято решение исследовать глины ближайшего к Алтайскому краю Хакасского месторождения «Десятый хутор» (Хакассия).

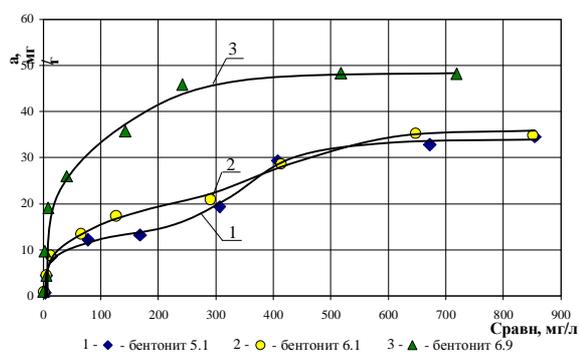


Рисунок 1 - Кривые сорбции ионов меди на неактивированных бентонитах Хакасского месторождения

Изотермы сорбции для ионов меди на хакасском бентоните марок 5.1 и 6.1 (рисунок 1) имеют схожий характер, что обусловлено близким химическим составом и строением кристаллической решетки бентонитов и, следовательно, аналогичным процессом сорбции. Для них характерно соответствие кривых сорбции по Лэнгмюру: резкий рост сменяется более пологим участком. Кривая сорбции для

РЕШЕНИЕ ВОПРОСОВ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ СОРБЕНТОВ

бентонита марки 6.9 несколько отличается, что, возможно, обусловлено его химическим составом. Она имеет резко возрастающий участок на начальных концентрациях, что соответствует полному поглощению ионов меди сорбентом. Это явление характерно заполнению внешних пор минералов, после чего происходит постепенное насыщение бентонитов. Максимальное значение С_{ОЕ} наблюдается у бентонита марки 6.9 и составляет 48 мг/г.

Для увеличения и регулирования пористой структуры, изменения химической природы поверхности и увеличения сорбционной емкости бентонитовые глины подвергали различным видам активации. Проведенные исследования показали, что активация раствором карбоната натрия бентонита 6.9 увеличивает С_{ОЕ} до 73 мг/г по ионам меди и до 65 мг/г по ионам никеля (рисунок 2).

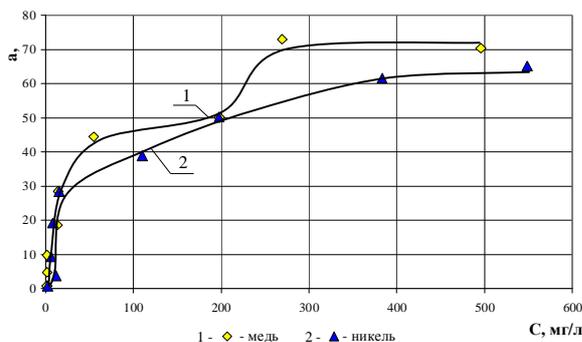


Рисунок 2 - Кривые сорбции ионов меди и никеля на бентоните 6.9 содовой активации Хакасского месторождения

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, являющихся основой для бентонитовых глин.

Для этих целей в качестве каркаса предложено использовать древесные опилки, которые для увеличения сорбционной емкости были подвергнуты разным видам активации.

В качестве модификаторов были использованы растворы соляной кислоты и гидроксида натрия. Модификация заключалась в пропитке опилок 0,5 н, 1,0 н и 5%-ым растворами соляной и ортофосфорной кислот, раствором гидроксида натрия концентрацией 0,5 г/л, в течение 24 часов при комнатной

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3/1 2012

температуре, отмывке от избытка модифицирующих веществ дистиллированной водой и последующей сушке при температуре 120⁰С. Первоначально использовались сосновые опилки.

На рисунке 3 приведены изотермы сорбции ионов меди на модифицированных сосновых опилках. Для материалов (1-2) характерны изотермы сорбции ионов меди V типа по классификации БЭТ, описывающие сильное межмолекулярное взаимодействие в веществе сорбата. Изотерма сорбции на образце (3) относится к IV типу, что свидетельствует о наличии в материале наряду с микропорами мезо- и макропор и, следовательно, о проявлении полимолекулярной адсорбции. Исключение составляют опилки модифицированные ортофосфорной кислотой (4), изотермы адсорбции ионов меди на которых могут быть отнесены к I типу, и описываются теорией мономолекулярной адсорбции в микропорах [5]. Максимальная степень извлечения ионов меди отмечена для опилок, обработанных раствором щелочи, и достигает 24 мг/г. Высокие результаты (до 21 мг/г) показали опилки, модифицированные 1,0 н раствором соляной кислоты. Сопоставимую сорбционную емкость в широком интервале концентраций, но более низкую по сравнению с выше рассмотренными имеют опилки, модифицированные 5 % раствором ортофосфорной и 0,5 н раствором соляной кислот.

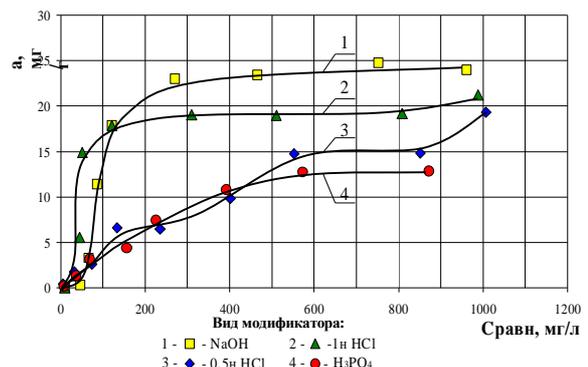


Рисунок 3 - Зависимость сорбционной емкости (а) модифицированных сосновых опилок от равновесной концентрации (С_{равн}) ионов меди в растворе

Сравнительный анализ влияния различных способов обработки древесных опилок на их сорбционные свойства показал, что С_{ОЕ} опилок по отношению к ионам меди больше в сравнении с немодифицированными

ми в среднем в 1,5 раза. Улучшение сорбционных свойств модифицированных древесных опилок можно объяснить тем, что в процессе обработки реагентами предположительно увеличивается удельная поверхность опилок, возрастает количество активных функциональных групп и их доступность для ионов металла.

Тем не менее модификация опилок не решает задачу использования полученного материала для извлечения металлов, так как не обеспечивает большую сорбционную емкость. Поэтому дальнейшая обработка заключалась в нанесении на древесные опилки активированной карбонатом натрия бентонитовой глины Хакасского месторождения марки 6.9. У полученного материала также была изучена сорбционная емкость, результаты представлены на рисунке 4.

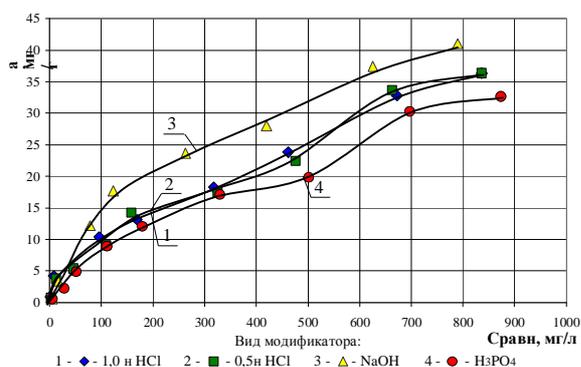


Рисунок 4 - Изотермы сорбции ионов меди на материале из активированного бентонита марки 6.9 и модифицированных сосновых опилок

Наибольшей сорбционной емкостью по отношению к ионам меди обладает материал, приготовленный на основе модифицированных раствором гидроксида натрия опилок, емкость которого достигает 41 мг/л. Однако полученный сорбент характеризуется вымыванием бентонита и способен быстро разрушаться в водной среде, что затрудняет его практическое использование. У материала, приготовленного на основе модифицированных растворами соляной кислоты опилок, схожая сорбционная емкость, достигающая 35 мг/л. Поэтому для меньшего расхода реагентов более целесообразно использовать в качестве модификатора 0,5 н раствор соляной кислоты. Несколько меньшим значением сорбционной емкости 33 мг/л обладает материал из опилок, модифицированных ортофосфорной кислотой.

На основании результатов эксперимен-

тов в качестве лучшей основы для приготовления сорбента были выбраны сосновые опилки, модифицированные 0,5 н раствором соляной кислоты, так как они обладают более высоким значением сорбционной емкости. Механическая прочность материала на основе этих опилок выше по сравнению с осиновыми и березовыми опилками, модифицированных 0,5 н и 5 % растворами соляной и ортофосфорной кислот.

Для проведения исследований по изучению динамической емкости были приготовлены растворы сульфата меди с концентрацией 5 мг/г. В качестве загрузки использовались материалы с активированным бентонитом и модифицированными растворами соляной и ортофосфорной кислот сосновыми опилками массой 20 г.

Результаты экспериментов по очистке от ионов меди приведены на рисунке 5.

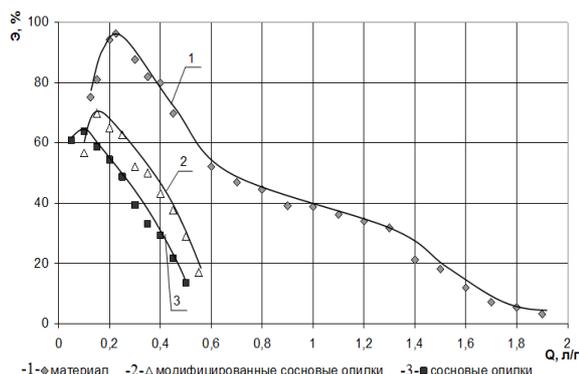


Рисунок 5 - Зависимость эффективности извлечения (Э) ионов меди от удельного объема (Q) раствора на материалах из модифицированных и немодифицированных сосновых опилок

Из рисунка 5 видно, что при пропускании первых порций раствора через материал на основе модифицированных сосновых опилок эффективность извлечения ионов меди достигает 95 %, затем она начинает плавно снижаться и при 2 л/г достигает значения 5 %. Древесные опилки без нанесения бентонитовой глины обладают коротким фильтроциклом (7 мин) и низкими значениями эффективности, у модифицированных опилок она достигает 70 %, немодифицированных - 65 %.

В целом отмечено, что модифицированные сосновые опилки можно применять для очистки сточных вод, однако фильтрование будет характеризоваться низкой продолжительностью фильтроцикла.

Для восстановления сорбционной спо-

РЕШЕНИЕ ВОПРОСОВ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ СОРБЕНТОВ

способности материала на основе бентонита содовой активации и модифицированных соляной кислотой сосновых опилок была проведена его регенерация раствором соды концентрацией 100 мг/л. На регенерированном сорбенте была изучена эффективность извлечения ионов меди. Результаты экспериментов представлены на рисунке 6.

Как видно из рисунка 6, характер кривых аналогичен до и после регенерации. При этом во всех случаях максимальная степень извлечения ионов меди составляет около 80 % при пропускании первых порций раствора, впоследствии сильно снижается, что говорит о недостаточной эффективности регенерации. При этом отмечено, что для свежеприготовленного материала продолжительность фильтроцикла составляет более 5 ч, а на регенерированных материалах она снижается более чем в 2 раза и составляет менее двух часов. Это может быть вызвано тем, что бентонит склонен к значительному вымыванию.

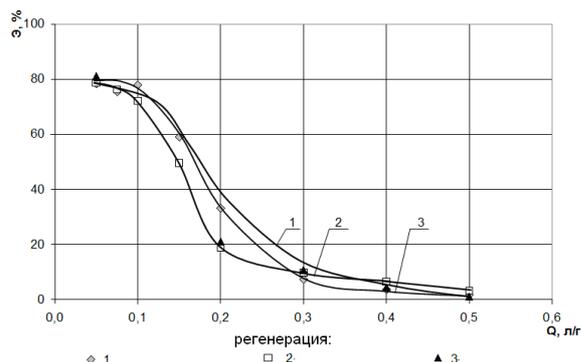


Рисунок 6 - Зависимость эффективности извлечения ионов меди от удельного объема раствора регенерированных материалов

Полученные сорбенты на основе модифицированных древесных опилок и бентонитовых глин могут быть использованы для извлечения соединений тяжелых металлов из воды. Однако необходим поиск способа надежного закрепления частиц бентонита на опилках с целью увеличения степени извлечения ионов металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды в Алтайском крае в 2010 году». Барнаул, 2011. 175 с.
2. Тарасевич, Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки сточных вод. - Киев, 1981. - 195 с.
3. Сомин, В.А. Технология очистки сточных вод процессов нанесения гальванических покрытий с использованием сорбента на основе бентонита и древесных опилок / В.А. Сомин, А.А. Фогель, Л.Ф. Комарова // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. Т53, №12, 2010. - с. 116-119
4. Лебедев, И.А. Минеральные сорбенты для очистки сточных вод от нефтепродуктов / Лебедев И.А., Кондратюк Е.В., Комарова Л.Ф. // ЖПХ Т.83, № 10, 2010. - с.1734-1739.
5. Смирнов, А.Д. Сорбционная очистка воды / А.Д. Смирнов - Л: Химия, 1982. - 168 с.

Сомин В.А., к.т.н., доц., зам. заведующего кафедрой "Химическая техника и инженерная экология"

Фогель А.А., аспирант кафедры "Химическая техника и инженерная экология"

Комарова Л.Ф., д.т.н., проф., заведующий кафедрой "Химическая техника и инженерная экология"

e-mail: htie@mail.ru.

ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», 656038, Барнаул, просп. Ленина, 46, тел. (83852) 245519.