

ВЫБОР ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ МЕДИ (II)

© 2014 Е. Ф. Лозинская¹, Т. Н. Митракова², Н. А. Жилиева³

¹канд. хим. наук, доц. каф. химии

e-mail: lozinskaya.ed@mail.ru

²аспирант каф. химии

e-mail: t-mitrakova@rambler.ru

³студент каф. химии

e-mail: natali13121991@mail.ru

Курский государственный университет

Настоящая работа посвящена исследованию сорбционной способности природных материалов (мергеля, опоки и торфа) по отношению к ионам меди (II). Показана перспективность использования этих материалов в качестве сорбентов для доочистки сточных вод гальванических производств. Приведена сравнительная оценка эффективности исследуемых сорбентов по извлечению ионов меди (II).

Ключевые слова: сорбция, медь, природные сорбенты, мергель, опока, торф, сточные воды.

Электрохимические производства и особенно процессы нанесения гальванических покрытий остаются наиболее проблематичными с точки зрения охраны окружающей среды. Серьёзную опасность для гидросферы представляют ионы тяжелых металлов, так как они обладают кумулятивными свойствами, могут передаваться по трофическим цепям и накапливаться в донных отложениях [Дашибалова 2009]. Наибольший интерес вызывает очистка сточных вод от ионов меди (II). Это связано не только с высокой токсичностью данного элемента, но и с тем, что во многих областях Российской Федерации установлены необоснованно жесткие нормы содержания меди в воде, сбрасываемой в городскую канализацию, которые во много раз ниже, чем предельно допустимая концентрация ионов Cu^{2+} в питьевой воде [Лозинская 2013].

Для очистки гальваносток практически повсеместно используется и еще долгое время будет использоваться реагентный метод, основанный на переводе ионов тяжелых металлов в малорастворимые соединения: гидроксиды, сульфиды и фосфаты. Реагентный метод получил самое широкое распространение в промышленности как наиболее универсальный, простой в эксплуатации и дешёвый. Основными недостатками данного метода являются сравнительно низкий экономический эффект очистки по ионам тяжелых металлов (так, остаточная концентрация Cu^{2+} в очищенных стоках достигает 0,17 мг/л), большой расход реагентов и как следствие значительное увеличение общего солесодержания [Красногорская 2004]. Всё это обуславливает необходимость разработки и реализации современных технологий очистки стоков от тяжелых металлов, позволяющих обеспечить высокую эффективность процессов очистки, а также возможность создания на их основе комплексных технологий с замкнутым циклом водопотребления.

Сорбционное извлечение металлов является одним из эффективных методов доочистки стоков гальванических производств. Эффективность сорбционной очистки в зависимости от применяемого сорбента составляет 80–95%. В качестве сорбентов

используют активированный уголь, золу, шлаки, синтетические сорбенты, силикагели, алюмогели, гидраты оксидов металлов [Зубарева 2008]. Для очистки от катионов металлов всё большее применение находят сорбенты естественного происхождения (меловые и глинистые породы, цеолиты, песок), которые обладают значительной поглотительной способностью без всякой дополнительной обработки, что является их преимуществом перед искусственными сорбентами [Щуклин 2011].

Целью данной работы является оценка эффективности использования природных сорбентов различной химической природы для очистки сточных вод гальванических производств от ионов меди (II).

Экспериментальная часть

В качестве сорбентов использовали следующие природные материалы: мергель, опоку и торф. Мергель и опока относятся к цеолитсодержащему сырью. Мергель – осадочная горная порода смешанного глинисто-карбонатного состава; содержит 30–90% карбонатов (кальцит, реже доломит) и, соответственно, от 70 до 10% глинистых частиц. Опока представляет собой кремнезём с мезопористой структурой (около 50% от объема). Кроме SiO₂ (75–80%) и Al₂O₃ (18–23%), в её состав входят оксиды кальция, железа, магния [Калюкова 2010]. Цеолитсодержащие породы практически не содержат токсических примесей. Для сорбции применялся выщелоченный образец мергеля со средним содержанием карбоната кальция 39,65%, опока – однородная светлая порода песочного цвета с содержанием кальция менее 2-х %.

Торф – сложная полидисперсная многокомпонентная система, включающая органическую часть, влагу, минеральные примеси. Органическая масса содержит следующие компоненты: гуминовые кислоты (40–50% по массе), битумы (1,12–17%), водорастворимые и легкогидролизуемые вещества (10–60%), целлюлоза (2–10%), негидролизуемый остаток (лигнин, 3–20%). Торф имеет высокую пористость – 96–97% по объему [Варфоломеев 2010]. Исследуемые сорбенты предварительно измельчали и использовали фракцию с размером зёрен 1–2 мм.

Эффективность использования данных сорбентов для очистки оценивали на реальных сточных водах гальванического производства с различным содержанием ионов меди. Отбор проб сточных вод осуществлялся в соответствии с рекомендациями, представленными в нормативных документах [ПНД Ф 12.15.1.-08]. Для оценки эффективности использования исследуемых сорбентов в сорбционной очистке воды готовили серию проб при разном массовом соотношении сорбент : раствор (1:1000; 1:500 и 1:200). Для этого к 100 мл сточной воды добавляли 0,1; 0,2; 0,5 г исследуемых сорбентов, оставляли на 30 мин, затем фильтровали через фильтр «белая лента». Содержание ионов меди в растворах до и после сорбции определяли экстракционно-фотометрически по стандартной методике с обязательным предварительным кипячением растворов с добавлением персульфата аммония и концентрированной соляной кислоты для устранения мешающего влияния матричных компонентов [ПНД Ф 14.1:2.48–96].

Количество ионов меди в фазе сорбента рассчитывали по уравнению

$$A = \frac{(C_0 - C) * V}{m},$$

где C₀– исходная концентрация определяемого соединения в водном растворе, мг/дм³;

A – содержание определяемого вещества в фазе сорбента, мг/г;

C – концентрация в растворе после сорбции, мг/дм³;

m – масса сорбента, г;

V – объем раствора, дм³.

Значения степеней извлечения (R, %) рассчитывали по уравнению

$$R = \frac{(C_0 - C)}{C_0} * 100\%.$$

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментального изучения сорбции ионов Cu^{2+} в зависимости от вида сорбента, соотношения раствор : сорбент и исходной концентрации приведены в таблице. Анализ таблицы показывает, что использование исследуемых природных материалов в качестве сорбентов ионов меди позволяет значительно снижать их концентрацию в сточной воде. В области низких концентраций лучшим извлечением обладает торф, а в области более высоких концентраций (более $0,4 \text{ мг/дм}^3$) – опока. Возможно, это связано с тем, что удельная площадь поверхности у опоки выше, чем у торфа. Торф имеет сложный химический состав, но основными реакционными центрами, обуславливающими сорбционную способность данного вещества, являются гидроксильные и карбоксильные группы. Вероятно, сорбционные центры являются реакционно труднодоступными из-за сложного химического строения.

Результаты изучения сорбции ионов Cu^{2+} из сточных вод объемом 100 см^3 исследуемыми природными сорбентами при различном массовом соотношении раствор : сорбент ($n=4, P=0,95$)

m	0,1			0,2			0,5		
	$C_{\text{равн.}}$ мг/дм ³	A, мг/г	R, %	$C_{\text{равн.}}$ мг/дм ³	A, мг/г	R, %	$C_{\text{равн.}}$ мг/дм ³	A мг/г	R, %
1) $C_0=0,18 \text{ мг/дм}^3$									
Мергель	0,036	0,141	79,52	0,028	0,074	84,00	0,023	0,029	83,29
Опока	0,037	0,140	78,81	0,031	0,073	82,59	0,030	0,030	83,06
Торф	0,031	0,149	82,78	0,025	0,078	86,11	0,024	0,031	86,67
2) $C_0=0,460 \text{ мг/дм}^3$									
Мергель	0,052	0,408	88,69	0,029	0,216	93,68	0,019	0,088	95,94
Опока	0,043	0,417	90,69	0,020	0,220	95,67	0,021	0,088	95,40
Торф	0,050	0,410	89,06	0,026	0,217	94,34	0,024	0,087	94,87
3) $C_0=1,470 \text{ мг/дм}^3$									
Мергель	0,241	1,229	83,63	0,138	0,566	90,59	0,101	0,274	93,14
Опока	0,158	1,311	89,22	0,071	0,700	95,15	0,048	0,284	96,77
Торф	0,262	1,208	82,18	0,120	0,675	91,84	0,098	0,274	93,33

При увеличении массового соотношения сорбент : раствор значительное увеличение степени сорбции характерно для первого интервала увеличения массы сорбента от 0,1 г до 0,2 г (угол наклона графиков зависимости больше, чем для участков от 0,2 г до 0,5 г). Дальнейшее уменьшение массового соотношения (меньше 1:500) не совсем оправданно, так как не приводит к значительному увеличению степени сорбции, что наиболее характерно для растворов с низкой концентрацией (рис. 1).

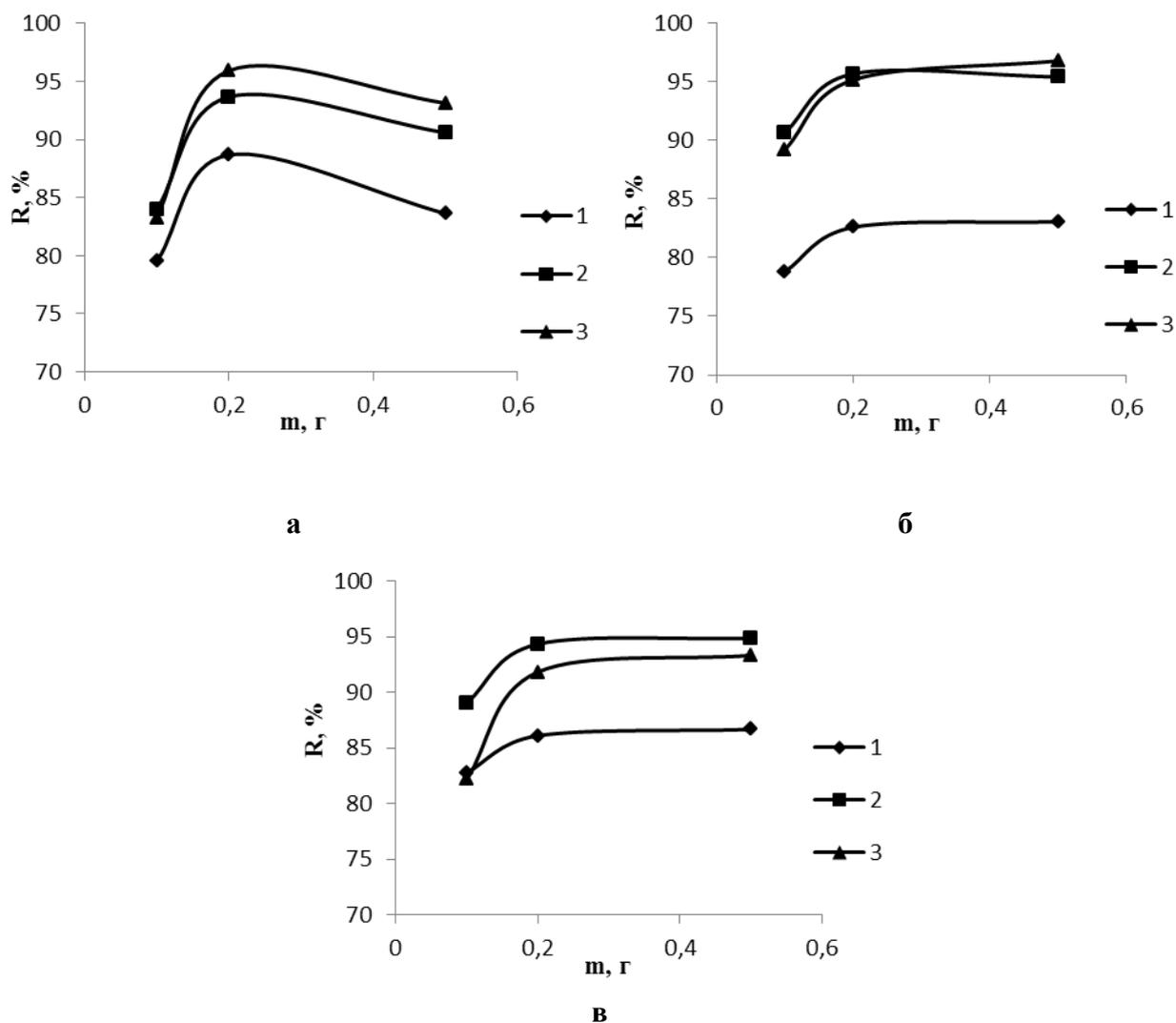


Рис. 1. Динамика изменения степени извлечения ионов меди мергелем (а), опокой (б) и торфом (в) из 100 см³ сточной воды: 1– C₀=0,18 мг/дм³, 2– C₀=0,46 мг/дм³, 3– C₀=1,47 мг/дм³ при изменении массы сорбента

Отношение $C_0/C_{равн}$ также можно рассматривать как показатель очистки сточной воды от меди в процессе сорбции, так как оно показывает во сколько раз снижается концентрация ионов меди в водных растворах в результате сорбции. В большинстве случаев наибольшее снижение концентрации характерно для опоки за счет лучшей степени извлечения. На рисунке 2 представлены диаграммы зависимости параметра $C_0/C_{равн}$ от начальной концентрации меди в сточной воде и массы сорбента.

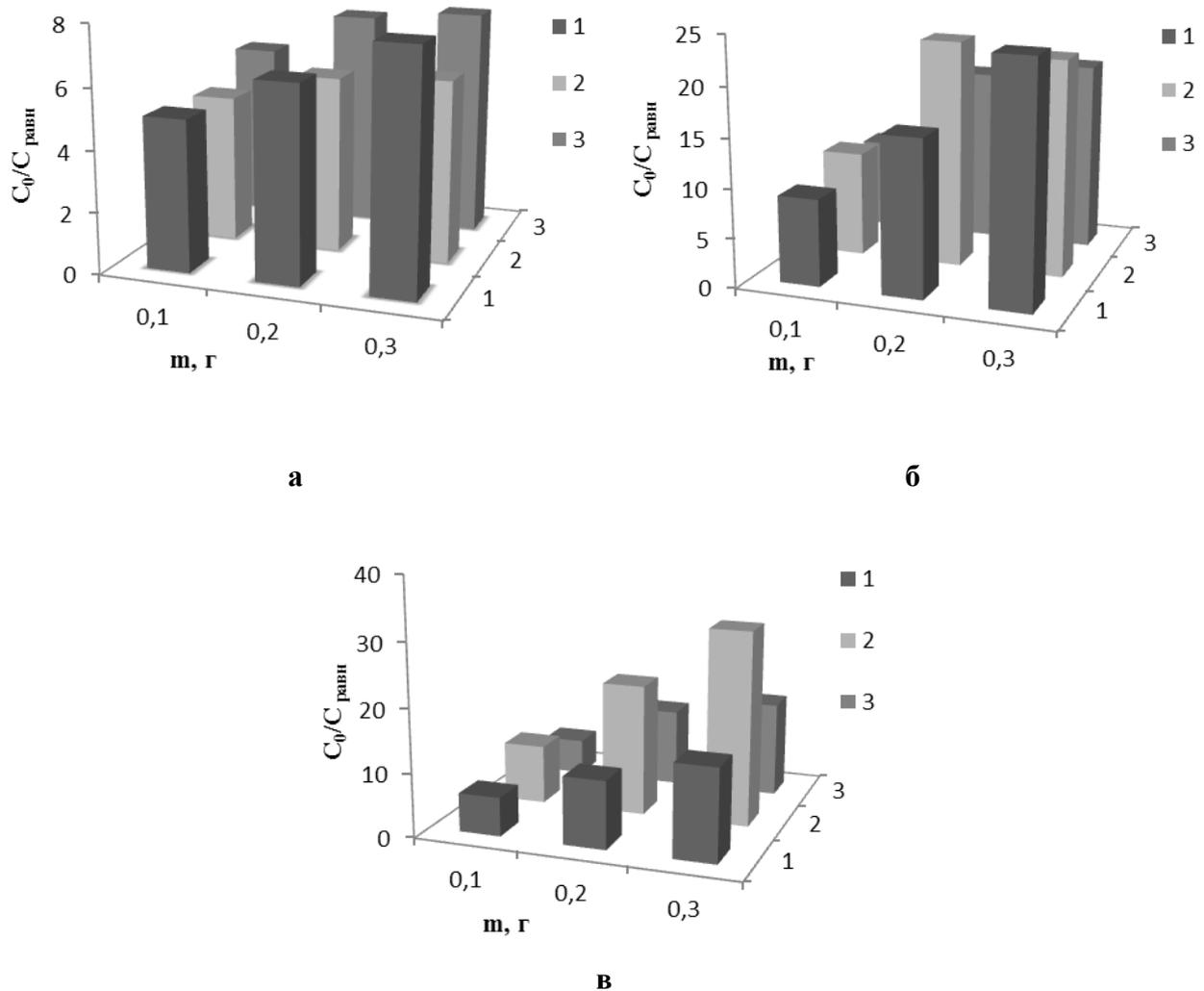


Рис.2. Зависимость отношения $C_0/C_{равн}$ от массы сорбента (мергель (1), опока (2), торф (3)) из сточной воды с $C_0 = 0,18 \text{ мг/дм}^3$ (а), $C_0 = 0,46 \text{ мг/дм}^3$ (б) и $C_0 = 1,47 \text{ мг/дм}^3$ (в)

Для исследуемых природных материалов содержание меди в воде в результате сорбции уменьшается в 5–10 раз, если сорбция ведется в массовых соотношениях раствор – сорбент 1000:1; в 5–20 раз, если сорбция ведется в массовых соотношениях раствор – сорбент 500:1 и в 6–30 раз, если сорбция ведется в массовых соотношениях раствор – сорбент 200:1.

Выводы

Экспериментальные исследования показали, что мергель, опока и торф могут быть использованы для сорбционной очистки воды от ионов меди (II) (эффективность составляет 80–87%). Использование исследуемых природных материалов в качестве сорбирующего реагента в очистке сточных вод от ионов Cu^{2+} имеет следующие преимущества:

- упрощение технологии очистки, обусловленное исключением нейтрализации стоков перед очисткой до ограниченного значения pH;
- удешевление очистки, обусловленное дешевизной и доступностью мергеля и опоки.

Предложенный способ прост в использовании, не требует больших дополнительных капитальных вложений в переоборудование очистных сооружений и

может найти применение на гальванических предприятиях, дающих загрязнение окружающей среды по меди, а также на очистных сооружениях городов и поселков, путем использования природных сорбентов в качестве фильтрующей загрузки напорных и безнапорных фильтров в системах очистки сточных вод.

Библиографический список

Дашибалова Л.Т., Батоева А.А. Доочистка сточных вод гальванических производств // Гальванотехника и обработка поверхности. 2009. Т. XVII. №2. С. 41–44.

Лозинская Е.Ф., Митракова Т.Н., Жилыева Н.А. Изучение сорбционных свойств природных сорбентов по отношению к ионам меди (II) // Учёные записки. Электронный научный журнал Курского государственного университета. 2013. №3 [Сайт]. URL: <http://scientific-notes.ru/pdf/032-025.pdf> (дата обращения: 20.12.2013)

Красногорская Н.Н., Пестриков С.В., Легуше Э.Ф., Сапожникова Е.Н. Анализ эффективности реagentных методов удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод // Безопасность жизнедеятельности. 2004. № 3. С. 21–23.

Зубарева Г.И., Гуринович А.В., Дёгтев М.И. Способы очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов // Экология и промышленность России. 2008. №1. С. 18–20.

Щуклин П.В., Ромахина Е.Ю. Анализ основных направлений очистки производственных сточных вод от ионов тяжелых металлов // Вестник ПГТУ. Урбанистика. 2011. № 3. С. 108–119

Калюкова Е.Н., Бузаева М.В., Кахановская Ю.С., Пустынникова Е.А., Климов Е.С. Сорбционные свойства природных сорбентов _ опоки и магнезита по отношению к сульфат-ионам // Башкирский химический журнал. 2010. Т. 17. Вып. 2. С. 126–128

Варфоломеев А.А., Космачевская Н.П., Синегибская А.Д., Еришов А.А., Русина О.Б., Донская Т.А. Изучение сорбционных свойств верхового торфа Братского района по отношению к d-металлам // Системы. Методы. Технологии. 2010. №6. С. 132–135.

ПНДФ 12.15.1.-08 Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод. М., 2008. 19 с.

ПНД Ф 14.1:2.48-96 Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов меди в природных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца. М., 1996. 12 с.