

Підвищення ефективності очистки стічних вод від важких металів модифікованими природними сорбентами

Годовська Ю.Я
Личманенко О.Г.

Актуальність та мета роботи

Актуальність роботи полягає у тому, що хром та нікель є одними з основних токсичних компонентів стічних вод (СВ) таких галузей промисловості, як: гальванічне виробництво, підприємства гірничо-металургійної галузі, паливно-енергетичного й хімічного комплексів, машинобудування, виробництво будівельних матеріалів, електронна, целюлозо-паперова промисловість.

Одним із напрямків підвищення ефективності очистки стічних вод від іонів важких металів є використання природних екологічно безпечних матеріалів на основі глинистих сорбентів, важливою властивістю яких є можливість їх модифікації за допомогою неорганічних активаторів (кислот, солей, лугів).

Мета роботи – обґрунтувати можливість використання екологічно безпечних природних матеріалів у процесах очищення стічних вод від важких металів; виконати дослідження явища підвищення ефективності очистки стічних вод від іонів хрому модифікованим суглинком темно-бурим (кар'єр Роїще); встановити ефективність очищення стічних вод після кислотної активації природного сорбенту на основі суглинку темно-бурого.

Завдання роботи та методи дослідження

Для досягнення мети були поставлені наступні **завдання**:

- вивчення фізико-хімічних властивостей глинистих матеріалів, їх сорбційної здатності.
- визначення оптимальних умов активації суглинку темно-бурого.
- проведення експериментів по очистці стічних вод суглинком темно-бурим різного ступеню активації.
- обробка результатів проведених експериментів та оформлення висновків.

Методи дослідження: аналітична оцінка, фотоколориметричний метод вимірювання концентрації іонів хрому в воді, теорія міжмолекулярної взаємодії, аналітична обробка даних.

Глинисті матеріали як сорбенти важких металів

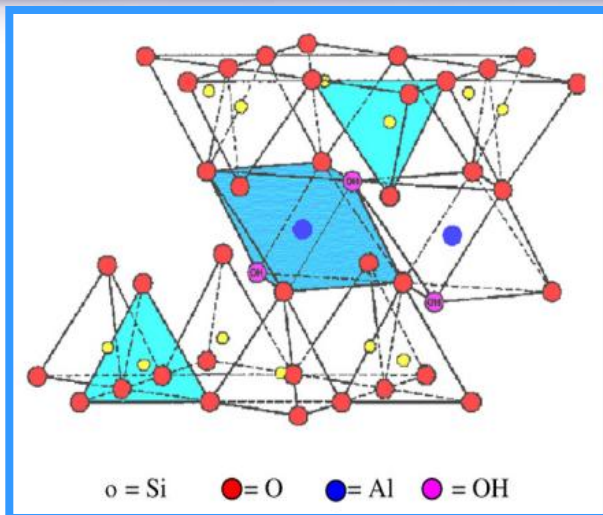


Рис.1 Структура монтморилоніту: кремнекисневий тетраедр, в центрі якого знаходиться атом кремнію, а по вершинах – атоми кисню, спільні для двох сусідніх тетраедрів, та алюмокисневий октаедр.

Основні компоненти суглинку темно-бурого (кар'єр Роїще): SiO₂ 77,4%, Al₂O₃ 9,96%, Fe₂O₃ 3,51%, CaO 1,42%, TiO₂ 1%.

Таблиця 1

Вартість деяких природних адсорбентів

| Тип адсорбенту | Ціна (грн. кг-1) |
|--------------------|--------------------|
| Глина | 0.032-0.096 |
| Активоване вугілля | 160.00-176.00 |
| Лігнін | 0.48 |
| Хітозан | 123.44 |
| Цеоліти | 0.24-0.96 |
| Торф | 0.184 |
| Деревне вугілля | 2.72 |
| Торф сфагнум | 0.16 |

Напрямки підвищення ефективності сорбційних процесів

Модифікація природних сорбентів проводиться з метою спрямованої зміни їх властивостей. Існує ряд ефективних методів хімічного та фізичного модифікування поверхні та регулювання пористості сорбентів.

Фізичні способи модифікації сорбентів полягають у їх термообробці, обробці зразків у колоїдному млині, в умовах вакууму та температури (вакуумне сушіння), високого тиску і температури (гідротермальна обробка), а також впливу на зразки ультразвукових коливань, радіації і струму високої частоти.

Хімічні способи модифікації сорбентів полягають у впливі на зразки хімічних реагентів. В якості реагентів використовуються:

- а) мінеральні кислоти - сірчана, соляна, фосфорна;
- б) органічні кислоти - щавлева, оцтова;
- в) луги - їдкий натр, їдкий калій, вуглекислий натрій та ін.
- г) легкорозчинні у воді солі – хлорид натрію, хлорид калію;
- д) важкорозчинні у воді солі, наприклад, карбонат кальцію;
- е) органічні речовини - аміни, аміди;
- ж) водорозчинні полімерні речовини.

Способи модифікації глинистих сорбентів

КИСЛОТНА АКТИВАЦІЯ

Метод кислотної активації природних мінеральних сорбентів полягає в обробці зразків розчинами сірчаної, соляної, фосфорної та оцтової кислот у певному проміжку часу при нагріванні й перемішуванні. Цей метод впливу на природні мінеральні сорбенти фактично прискорює процеси, що протікають у природних умовах під впливом повітря, води, яка містить вуглекислоту, тиску протягом тривалого часу (процес хімічного вивітрювання в зоні гіпергенезу).

У процесі кислотної активації змінюється структура глинистих матеріалів: руйнуються кристалічні ґратки, збільшується поверхня, вимиваються окисли, в результаті чого утворюються порожнини, змінюється пориста структура (збільшується діаметр та об'єм пор), що може сприяти більш ефективному очищенню стічних вод від іонів важких металів.

Під час кислотної активації природних мінеральних сорбентів важливу роль відіграють такі чинники, як природа кислоти, кількісне співвідношення кислоти й зразка, температура обробки, тривалість активації, ступінь окристалізованості глинистих мінералів, що входять до складу природного сорбенту, а також мінералогічний склад породи.

Вибір кислоти для проведення активації глинистих матеріалів є одним із визначальних факторів. Одними з кращих активаторів є сірчана і соляна кислоти.

Методика проведення кислотної активації

- 1) Дослідний зразок очищали від сторонніх включень та подрібнювали до однорідного фракційного складу.
- 2) Додавали розчин сірчаної кислоти (1%, 10%, 20%, 30%) в об'ємному співвідношенні 1:2 (тверда фаза:розчин), ретельно перемішували, витримували утворену суспензію за нормальних умов 1 год.
- 3) Проводили промивку дистильованою водою в об'ємному співвідношенні 1:10 (суспензія:дистилят).
- 4) Після відстоювання осад, що утворився, збирали і висушували при температурі 105°C.

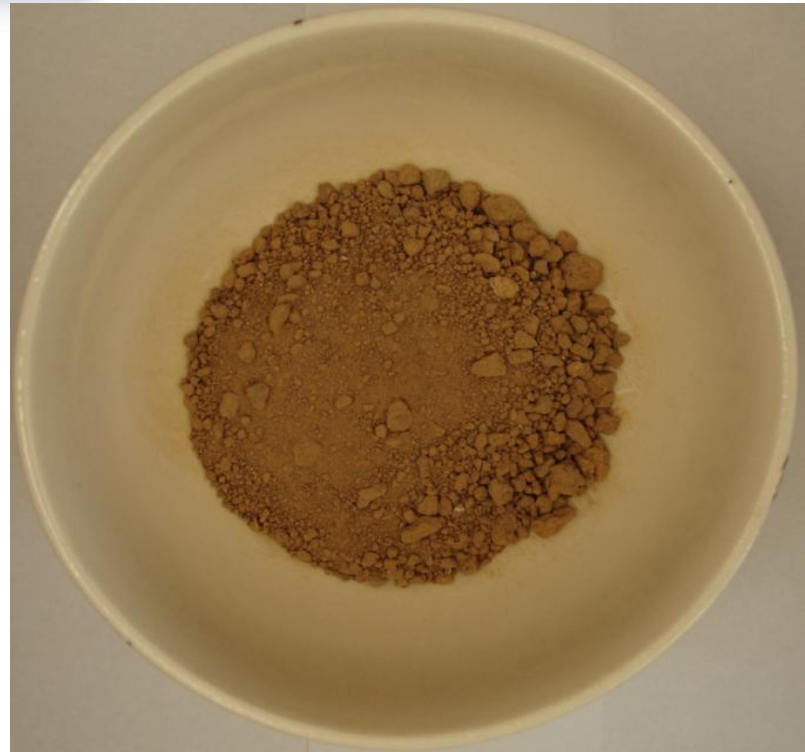


Рис. 2 Природний суглинок темно-бурий (кар'єр Роїще)

Результати експериментальних досліджень (зразок №1)

У першому випадку концентрація H_2SO_4 складала 1%, що не дало істотного ефекту. Отже, кінцева концентрація хрому відносно вихідної концентрації не змінилась (рис.3, 4).

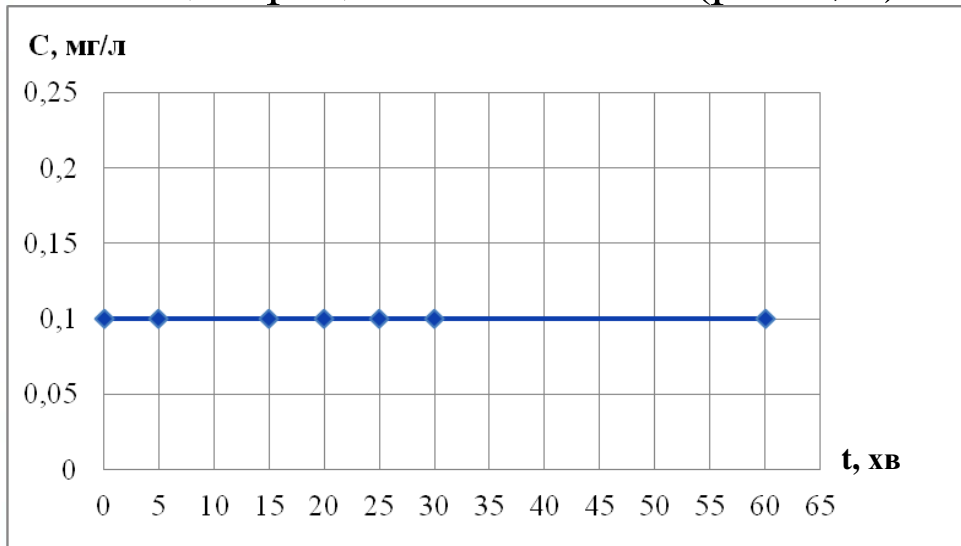


Рис. 3 Зміна концентрації C , мг/л $Cr(III)$ з часом t , хв в присутності глини, активованої 1% розчином H_2SO_4
Ступінь очистки: 0%.
Похибка вимірювань: 12% (в межах норми).



Рис.4 Загальний вигляд реакції іонів хрому на дифенілкарбазид

Результати експериментальних досліджень (зразок №2)

У другому випадку концентрація H_2SO_4 складала 10%. В результаті спостерігалось максимальне зниження концентрації хрому в розчині на 25-ій хвилині. На 30-ій хвилині спостерігається стабілізація концентрації хрому в розчині на рівні 0,0045 мг/л, яка з часом практично не змінюється. Концентрація хрому в розчині зменшилась в 37 разів відносно вихідної концентрації (рис. 5, 6).

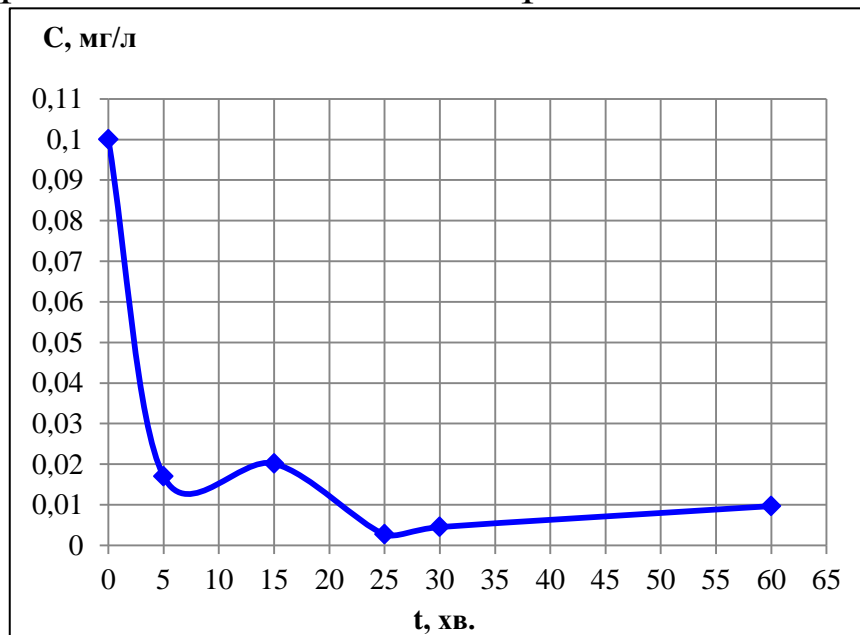


Рис. 5 Зміна концентрації C , мг/л $Cr(III)$ з часом t , хв в присутності глини, активованої 10% розчином H_2SO_4

Ступінь очистки: 97%. Похибка вимірювань: 9%.



Рис.6 Загальний вигляд реакції іонів хрому на дифенілкарбазид

Результати експериментальних досліджень (зразок №3)

У третьому випадку активацію проводили 20% розчином H_2SO_4 . Результати показали, що максимальне зниження концентрації хрому в розчині спостерігалося на 60-ій хвилині і становило 0,0157 мг/л. Кінцева концентрація хрому зменшилась у 6 разів відносно вихідної концентрації і становила 0,016 мг/л (рис. 7, 8).

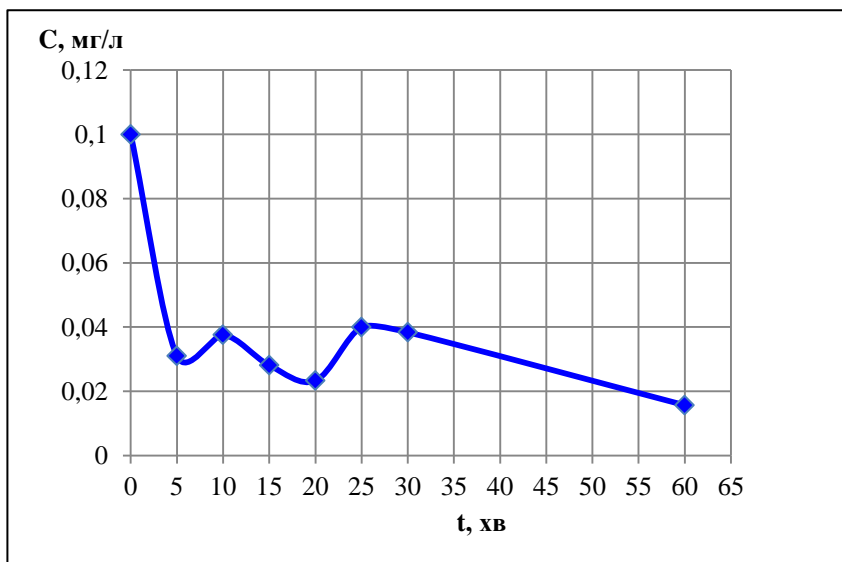


Рис. 7 Зміна концентрації C , мг/л $Cr(III)$ з часом t , хв в присутності глини, активованої 20% розчином H_2SO_4

Ступінь очистки: 84%. Похибка вимірювань: 11%
(в межах норми).



Рис.8 Загальний вигляд реакції іонів хрому на дифенілкарбазид

Результати експериментальних досліджень (зразок №4)

У четвертому випадку під час активації суглинку темно-бурого 30% H_2SO_4 максимальне зниження концентрації хрому в розчині спостерігалось на 10-ій хвилині, а на 30-ій хвилині - стабілізація концентрації хрому в розчині на рівні 0,0212 мг/л, яка з часом практично не змінюється. Концентрація хрому зменшилась в 5 раз відносно вихідної концентрації (рис. 9, 10).

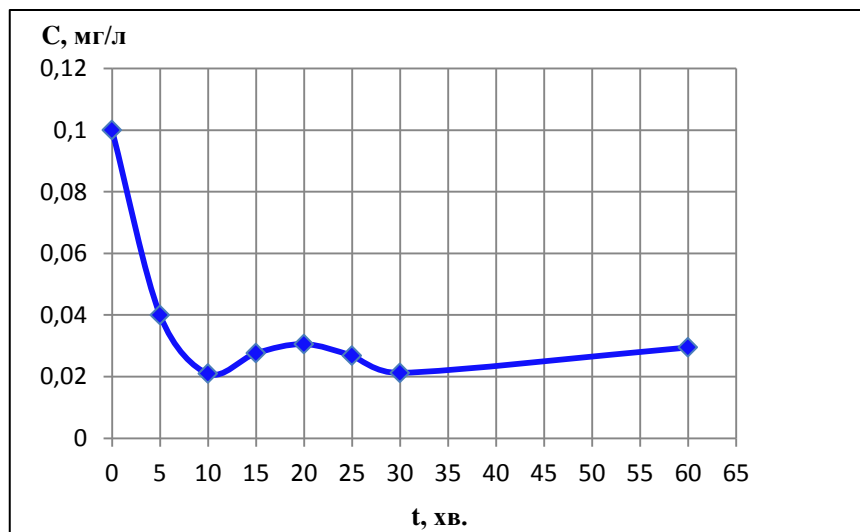


Рис. 9 Зміна концентрації C , мг/л $Cr(III)$ з часом t , хв в присутності глини, активованої 30% розчином H_2SO_4

Ступінь очистки: 80%. Похибка вимірювань: 13% (в межах норми).



Рис.10 Загальний вигляд реакції іонів хрому на дифенілкарбазид

Узагальнення результатів експериментальних досліджень

На рис. 11 представлений узагальнюючий графік сорбції іонів хрому суглинком темно-бурым (кар'єр Роїще), активованим H_2SO_4 в різних концентраціях: 1%, 10%, 20%, 30%. Модифікація досліджуваного сорбенту 10%-ним розчином H_2SO_4 призводить до найбільш ефективної очистки від іонів хрому. Відхилення від цього процентного вмісту сірчаної кислоти в бік зменшення або збільшення не призводить до істотного ефекту. Отже, на даному етапі дослідження встановлено, що 10%-на концентрація H_2SO_4 , якою було модифіковано суглинок темно-бурий (кар'єр Роїще), протягом 25 хв. знижує концентрацію хрому з 0,1 мг/л до позначки 0,0027 мг/л. Кінцева концентрація хрому зменшилась в 37 разів відносно вихідної концентрації, а ступінь очистки при цьому становить 97%, що говорить, про ефективність використання кислотного модифікованого суглинку темно-бурого в якості сорбенту для очищення стічних вод, забруднених іонами хрому.

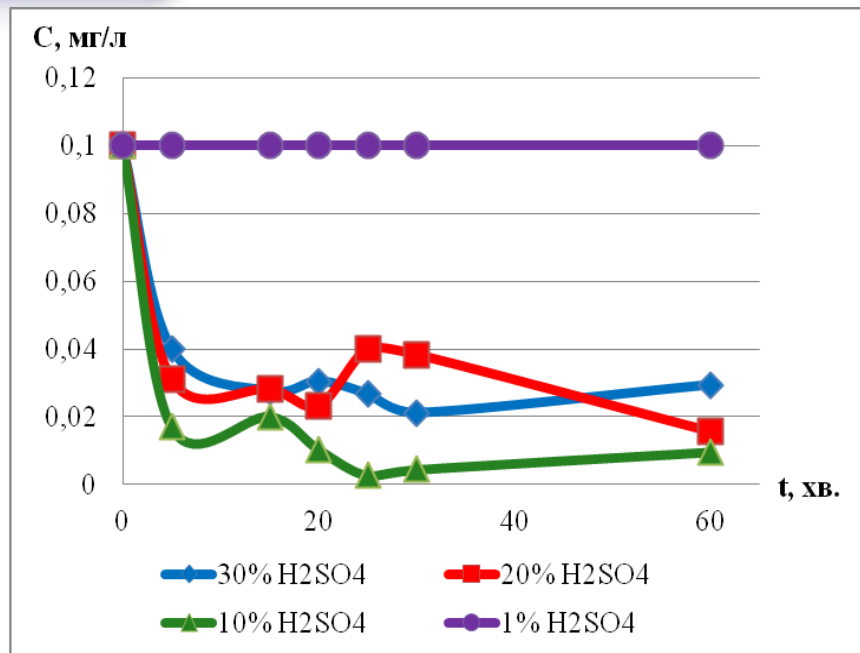


Рис.11 Порівняння ефективності сорбції іонів хрому суглинком темно-бурым (кар'єр Роїще), активованим сірчаною кислотою в різних концентраціях: 1%,10%,20%,30%.

Висновки

1. Обґрунтовано доцільність використання глинистих матеріалів як природних сорбентів за рахунок високих адсорбційних, іонообмінних і фільтраційних властивостей, а також їх розповсюдженості на території України та відносно невисокій вартості (32 грн./т).

2. На основі аналізу експериментальних досліджень підтверджено ефективність використання суглинку темно-бурого (кар'єр Роїще), модифікованого методом сірчаноокисотної активації, як сорбенту іонів Cr (III) зі стічних вод.

3. Визначено найбільш прийнятну концентрацію активатора (сірчаної кислоти), при обробці яким спостерігається найбільша ефективність очистки хромовмісних СВ за допомогою суглинку темно-бурого (кар'єр Роїще). Модифікований 10% розчином H_2SO_4 сорбент суглинок темно-бурий (кар'єр Роїще) дозволяє зменшити концентрацію іонів Cr (III) в СВ з 0,1 мг/л до 0,0027 мг/л, тобто в 37 разів. Ступінь очищення при цьому становить 97%.

Рекомендації

1. Довести до відома керівників підприємств, діяльність яких пов'язана з утворенням металовмісних стічних вод, інформацію про екологічну й економічну доцільність та перспективи використання природних екологічно безпечних матеріалів (відходи сільськогосподарського виробництва та гірничодобувної промисловості, цеоліти та інші глинисті матеріали) як ефективних сорбентів важких металів зі стічних вод.

2. Оскільки суглинок темно-бурий використовується в процесах ремонту авіаційної техніки (абразив для аерозольного бластингу) та надалі викидається як відходи, запровадити використання суглинку темно-бурого, модифікованого 10% розчином H_2SO_4 , як ефективного сорбенту в процесах доочистки стічних вод від іонів $Cr(III)$ на ділянках гальванічного виробництва.

ДЯКУЄМО ЗА УВАГУ!

