

УДК 661.877:54.058:628.31

СПОСОБ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ МОЛИБДЕНА (VI) АДСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ РЕГЕНЕРАЦИЕЙ СОРБЕНТА

^{1,2}Курмышева А.Ю., ¹Свиридова Е.Ю., ^{2,3}Шарифуллина Л.Р.

¹ФГБОУ ВО «Московский Политех», Москва;

²НОУ «Московский технологический институт», Москва, e-mail: alishari@yandex.ru;

³ФГБВОУ ВО «Академия гражданской защиты МЧС России», Химки

Соединения молибдена находят широкое применение в промышленности, при этом весьма токсичны для человека и окружающей среды. Целью работы стала разработка экологического и экономически эффективного адсорбционного способа извлечения соединений молибдена из сточных вод. В качестве адсорбента предложено использовать оксид алюминия. Экспериментально определены основные параметры адсорбции ионов молибдена (VI) из сточных вод нефтехимических производств на оксиде алюминия в качестве сорбента. Исследованы особенности десорбции ионов Мо (VI) с поверхности оксида с учетом возможности повторного использования отработанного сорбента. Рассчитаны параметры технологического процесса, на основе которых спроектирована и изготовлена лабораторная установка. Реализовано испытание спроектированной очистной установки на двух модельных системах сточных вод с различным составом. На основании полученных результатов предложена технологическая схема очистки стоков от ионов молибдена (VI), включающая в себя регенерацию отработанного сорбента.

Ключевые слова: молибден, адсорбция, очистка стоков, адсорбер, оксид алюминия

METHOD FOR PURIFYING WASTEWATER FROM MOLYBDENUM IONS (VI) USING AN ADSORPTION METHOD, FOLLOWED BY REGENERATION OF THE SORBENT

^{1,2}Kurmysheva A.Yu., ¹Sviridova E.Yu., ^{2,3}Sharifullina L.R.

¹Moscow Polytechnic University, Moscow;

²Moscow Technological Institute, Moscow, e-mail: alishari@yandex.ru;

³Civil Defence Academy EMERCOM of Russia, Khimki

Molybdenum compounds find wide application in industry, it is very toxic to humans and the environment. The aim of this work was to develop environmental and cost-effective adsorption method for recovering compounds of molybdenum from the wastewater. Adsorbent is proposed to use aluminium oxide. We experimentally determined the basic parameters of adsorption of ions of molybdenum (VI) from wastewater of petrochemical industries on aluminum oxide as a sorbent. The peculiarities of desorption of ions of Mo (VI) from the surface of the oxide with the possibility of reuse of spent sorbent. Calculated parameters of the technological process on the basis of which was designed and constructed laboratory apparatus. Implemented testing of the treatment plant is designed on two model systems of wastewater with different composition. On the basis of the results obtained is presented the technological scheme of sewage treatment from ions of molybdenum (VI), which includes the regeneration of the spent sorbent.

Keywords: molybdenum, adsorption, wastewater treatment, the adsorber, aluminium oxide

Молибден и его соединения широко применяются в качестве катализатора в химической и нефтехимической промышленности, а также компонента удобрений в агрохимии [1]. В поверхностные воды химическими и нефтехимическими предприятиями сбрасываются сотни тонн тяжелых металлов, в том числе молибден, наличие которого в водных объектах строго ограничено [2]. Применяемые в настоящее время методы очистки сточных вод химических и нефтехимических производств от примесей металлов, такие как электрофлотация, экстракция, реагентная обработка, подразумевают очистку воды от всех растворенных в ней соединений с образованием шламовых отходов, которые затем обезвреживают и утилизируют [3]. Известно также,

что в грунтовых водах, протекающих под территориями шламонакопительных полигонов нефтеперерабатывающих заводов, содержание молибдена превышает предельно допустимую норму [1]. Ввиду токсичности растворенного молибдена для растений, животных и человека, а также промышленной ценности молибдена и его соединений желательно предотвращать его попадание в состав шламового осадка после очистки сточных вод. Исследования [4] показали, что наиболее эффективным способом выделения ионов молибдена (VI) из растворов, в том числе из промышленных сточных вод, является адсорбция. В связи с этим целью данного исследования стала разработка экологического и недорогого адсорбционного способа извлечения молибдена из сточных

вод. Также представляет интерес поиск способа регенерации сорбента с возможностью выделения ионов молибдена (VI) с поверхности сорбента для дальнейшего использования молибдена в металлургии или в агропромышленном производстве.

В качестве сорбента нами был использован оксид алюминия Al_2O_3 . Его выбор обусловлен тем, что он, при небольшой удельной поверхности ($65 \text{ м}^2/\text{г}$), имеет ряд преимуществ: при его использовании не повышается общая жесткость, отсутствует вторичное загрязнение воды сульфатами, алюминием; он не горюч, имеет низкую температуру регенерации ($100\text{--}200^\circ\text{C}$), низкую себестоимость при массовом производстве, относительно высокую механическую прочность.

Для комплексной разработки адсорбционного способа промышленной очистки стоков от ионов молибдена необходимо определить параметры, анализ которых требуется для расчета оптимальных условий проведения процесса сорбции. Предыдущие результаты исследований [5] позволили получить необходимые константы для проектировки сорбционной установки. Оптимальные условия процесса адсорбции ионов молибдена из растворов по результатам исследования составили: $\text{pH} = 2\text{--}5$, температурный интервал процесса $50\text{--}75^\circ\text{C}$, сорбционная емкость оксида алюминия по молибдену $0,0264 \text{ г/г}$.

Ранее [6] было доказано, что ионы Мо специфически сорбируются на поверхности оксида алюминия, т.е. их адсорбция не сопровождается выделением в раствор эквивалентного числа других ионов того же знака; твердая фаза при этом приобретает электрический заряд. Это приводит к тому, что вблизи

поверхности под действием сил электростатического притяжения группируется эквивалентное число ионов с противоположным зарядом, т.е. образуется двойной электрический слой. Из результатов потенциометрического титрования оксида нами [7] было найдено, что в кислой среде поверхность оксида алюминия имеет положительный заряд, поэтому для эффективной десорбции ионов Мо (VI) с сорбента необходимо изменить заряд поверхности путем увеличения pH среды. Однако этот метод требует дополнительных средств для отвода токсичных щелочных испарений и очистки воды. Поскольку фосфат-ионы подавляют адсорбцию молибдат-ионов на оксиде алюминия, то представляет интерес оценить возможность создания промышленного процесса извлечения молибдена из сорбента в фосфатных растворах.

Навески промытого и высушенного оксида алюминия массой $1,0 \text{ г}$ после адсорбции на нем ионов молибдена засыпали в приготовленные буферные фосфатные растворы объемом 50 мл с различными значениями pH и концентраций и выдерживали сутки при комнатной температуре ($23\text{--}25^\circ\text{C}$) при перемешивании на магнитной мешалке. Затем определяли концентрацию (C) ионов Мо в растворе по методике [8]. Исследования десорбции ионов молибдена в отсутствие буферов проводили в бидистиллированной воде, устанавливая требуемое значение pH добавлением $10\% \text{ HCl}$ или NaOH .

Десорбцию (D) находили по разности (A) количества молибдена исходного в навеске оксида алюминия и в буферных растворах после выдержки:

$$D_{\%} = \frac{C_{\text{кон}} \cdot 50}{A_{\text{алс}} \cdot 1000} \cdot 100\%. \quad (1)$$

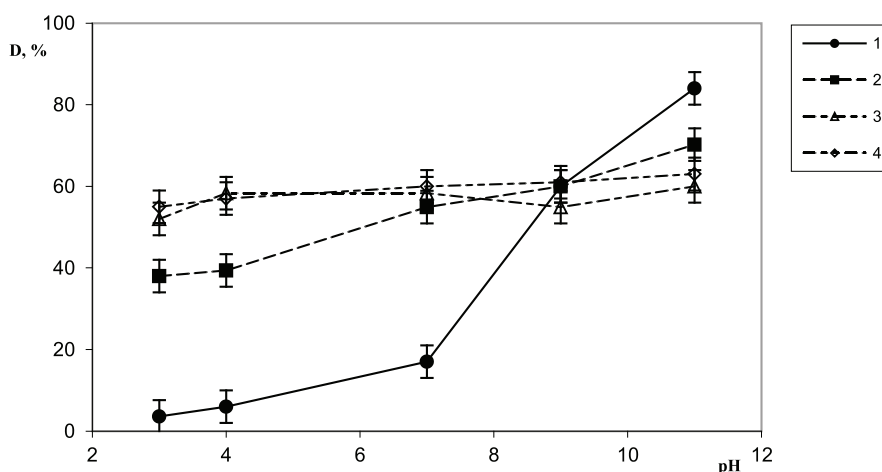


Рис. 1. Зависимость степени десорбции ионов молибдена, D (%), от pH при различных концентрациях фосфатного буфера: 1 – в отсутствие буфера; 2 – концентрация буфера $0,01 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; 3 – концентрация буфера $0,05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; 4 – концентрация буфера $0,1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$

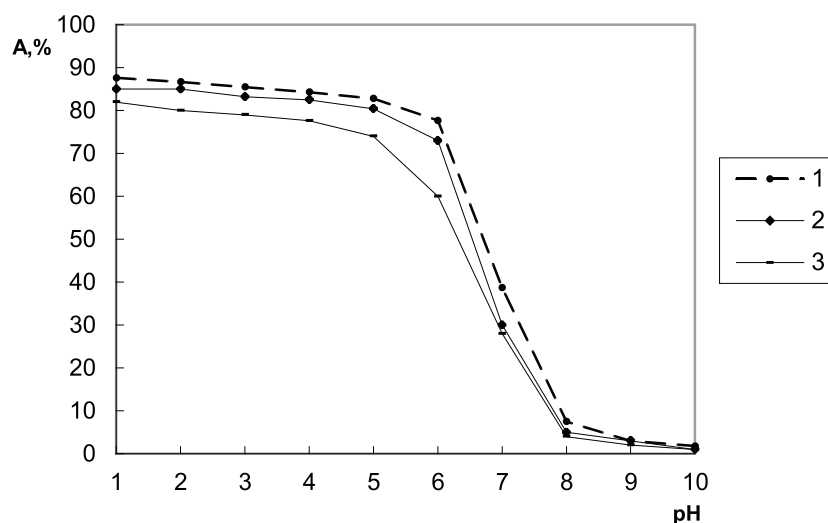


Рис. 2. Зависимость адсорбции, $A(\%)$, молибдат-ионов от pH на оксиде алюминия: 1 – первичном; 2 – после однократного процесса десорбции; 3 – после двукратного процесса десорбции

Анализируя результаты исследования десорбции ионов молибдена (IV) с поверхности оксида алюминия (рис. 1), можно отметить, что присутствие фосфат-ионов заметно увеличивает десорбцию молибдена во всех областях pH за исключением сильнощелочной.

Можно предположить, что фосфат- и молибдат-ионы конкурируют между собой за сорбционные центры поверхности оксида алюминия. Адсорбция фосфатов на поверхности оксида увеличивает количество отрицательных зарядов этой поверхности. А поскольку молибдат-ионы также заряжены отрицательно, то равновесие смещается в сторону их десорбции с поверхности оксида алюминия.

После десорбции оксид алюминия повторно проходил адсорбционную стадию на тех же начальных условиях, что и при первичной адсорбции (рис. 2). Очевидно, что сорбционная емкость оксида практически не снижается, что говорит о том, что сорбент можно использовать неоднократно.

Используя полученные данные, авторы спроектировали, изготовили и испытали лабораторную установку для извлечения молибдена из сточных вод адсорбцией на гранулированном оксиде алюминия с последующей десорбцией раствором фосфата натрия.

В качестве конструктивной основы адсорбера-десорбера была использована установка для получения деионизированной воды, из которой была извлечена ионообменная смола и заменена сорбентом Алюмак.

Для испытания установки использовали две модельные системы сточных вод:

состав I: молибдат натрия 25 мг/л, хлорид натрия 10 г/л (моль/л), соляная кислота до $pH = 5,0$;

состав II: молибдат натрия 25 мг/л.

Десорбцию проводили раствором фосфата натрия двухзамещенного 0,1 моль/л.

Учитывая, что состав очищаемой воды многокомпонентен, расчет сорбера-десорбера, заполненного неподвижным слоем гранулированного оксида алюминия, имеющего высокую плотность, проводили по [9].

Для расчета использовали следующие данные: производительность $q_w = 0,5$ м³/сут или 0,0208 м³/ч; начальная концентрация молибдата (C_{en}) = 25 мг/л; концентрация молибдата после очистки $C_{ex} = 0,5$ мг/л. Считали, что изотерма адсорбции подчиняется уравнению Ленгмюра:

$$a_{sb}^{max} = 263C/(1 + 10,1C), \quad (2)$$

где единицы измерения максимальной сорбционной емкости a_{sb} [мг/г]; концентрации C [мг/л]; линейная скорость (v) относительно стен адсорбера – примерно 1 м/ч; примерное время работы установки до проскака $t_{agc}^{op} = 24$ ч; оксид алюминия Алюмак, его кажущаяся плотность $\gamma_{sb}^{как} = 1,60$ г/см³, насыпная $\gamma_{sb}^{нас} = 0,80$ г/см³; высота слоя сорбента в каждом адсорбере $H_{ads} = 0,60$ м; степень истощения емкости сорбента $K_{sb} = 0,7$; диаметр адсорбера $D = 0,1$ м.

Используя уравнение изотермы адсорбции, находим максимальную сорбционную емкость a_{sb}^{max} , мг/г:

$$a_{sb}^{max} = 263C/(1 + 10,1C) = 25,6.$$

Общая площадь (F) всех адсорберов, работающих одновременно и параллельно, м²:

$$F_{ads} = \frac{q_w}{v} = 0,0104.$$

Количество (N) таких адсорберов при $D = 0,1$ м, шт:

$$N_{ads}^b = \frac{F_{ads}}{f_{ags}} = 1,3.$$

Одна линия адсорберов принимается к работе при скорости фильтрации 0,8 м/ч. Максимальная доза сорбента, г/л (кг/м³):

$$D_{sb}^{\max} = \frac{C_{en} - C_{ex}}{a_{sb}^{\min}} = (25 - 0,5) / ((263C / (1 + 10,1C)) = 1,12.$$

Доза сорбента, который будет выгружен из адсорбера, г/л:

$$D_{sb} = \frac{C_{en} - C_{ex}}{K_{sb} a_{sb}^{\max}} = (25 - 0,5) / 0,7 \cdot 25,6 = 1,36.$$

Рассчитаем высоту загрузки, которая обеспечит требуемую степень очистки, м:

$$H_2^{op} = \frac{D_{sb}^{\max} q_w t_{ads}^{op}}{F_{ads} \gamma_{sb}^{\text{нак}}} = (1,36 \cdot 0,0104 \cdot 24) / (0,0104 \cdot 800) = 0,041.$$

Рассчитаем высоту загрузки, которая будет выгружена из адсорбера, м:

$$H_1^{op} = \frac{D_{sb} q_w t_{ads}^{op}}{F_{ads} \gamma_{sb}^{\text{нак}}} = (1,12 \cdot 0,0104 \cdot 24) / (0,0104 \cdot 800) = 0,034.$$

Примем высоту слоя отработанного адсорбента, который будет выгружен из адсорбера, $H = 0,03$ м, а резервную высоту загрузки – $H_3 = 0,02$ м, $H_2 = 0,04$.

Тогда высота загрузки адсорбента в адсорбционной установке с учетом установки одного резервного адсорбера будет равна, м:

$$H_{tot} = H_1 + H_2 + H_3 = 0,034 + 0,041 + 0,02 = 0,1.$$

Определим требуемое количество адсорберов, последовательно установленных в одной линии:

$$N_{ads} = H_{tot} / H_{ads} = 0,1 / 0,06 = 0,2.$$

Число последовательно включенных адсорберов принимается равным 1. Время работы адсорбционной установки до проскока t_{ads} при условии, что один из адсорберов находится в резерве, ч:

$$t_{1ads} = \left[2C_{ex} (H_3 + H_2) \varepsilon (a_{sb}^{\max} + C_{en}) \right] / v C_{en}^2 \quad (3)$$

при порозности загрузки

$$\varepsilon = 1 - 0,45 / 0,9 = 0,5,$$

$$t_{1ads} = (2 \cdot 0,0005 \cdot 0,6 \cdot 0,5 (0,025 + 0,0256)) / (1 \cdot (0,025)^2) = 12,3.$$

Время работы одного адсорбера до исчерпания емкости, ч:

$$t_{2ads} = \left[2C_{en} K_b H_1 \varepsilon (a_{sb}^{\max} + C_{en}) \right] / v C_{en}^2 = \\ = (2 \cdot 0,025 \cdot 0,7 \cdot 0,041) \cdot 0,5 (0,025 + 0,0256) / (1 \cdot (0,025)^2) = 25,4.$$

В ходе проведенных расчетов выявлено, что требуемая степень очистки может быть достигнута при непрерывной работе двух адсорберов на одной линии, при этом один резервный будет находиться в режиме перегрузки. Каждый адсорбер может работать в течение 25 ч, отключение каждого адсорбера в последовательной цепи на частичную перезагрузку может производиться через 12 ч.

Произведем оценку объема загрузки одного адсорбера, м³:

$$w_{sb} = f_{ads} H_{ads} = 0,0047.$$

сухой массы сорбента в каждом адсорбере, т:

$$P_{sb} = w_{sb} \gamma_{sb}^{nac} = 0,0047 \cdot 0,8 = 0,0038.$$

При перезагрузке адсорберов через определенные интервалы времени затраты сорбента составят, т/ч:

$$Z_{ab} = \frac{W_{sb}^p}{t_{2ads}} = 0,0038/25,$$

что соответствует дозе сорбента, г/л:

$$D_{sb} = Z_{sb} / q_w = 0,86/417 = 1000 \cdot 0,000128/0,0104 = 12,2.$$

Результаты испытания лабораторной установки очистки сточных вод от молибдена

№ цикла	Объем очищенной воды, л	Содержание молибдата в момент проскока, мг/л	Объем регенерирующего раствора фосфата, л	Концентрация молибдата в регенерирующем растворе, мг/л
Модельная сточная вода, состав I				
1	267	0,55	12	493
2	224	0,53	12	423
3	218	0,52	12	407
Модельная сточная вода, состав II				
1	232	0,51	12	432
2	209	0,54	12	390
3	204	0,53	12	386

Первый эксперимент состоял в пропуске модельной сточной воды состава I до проскока. Критерием служило повышение концентрации молибдата в вытекающей воде до 0,5 мг/л. Затем через установку пропустили раствор фосфата натрия до извлечения 90% расчетного количества сорбированного молибдена. Всего было проведено 3 цикла адсорбции-десорбции. Расчетное количество сорбированного молибдата рассчитывали, умножая объем очищенной воды на разность концентраций молибдата в исходном растворе и после его очистки. Затем сорбент был выгружен и заменен свежим и эксперимент был повторен с модельной водой состава II. В таблице приведены результаты эксперимента.

Как видно из представленных результатов, емкость сорбента для модельной сточной воды состава II оказалась несколько ниже, чем для модельной воды состава I, что можно объяснить наличием во втором составе мешающих примесей, снижающих емкость сорбента. После регенерации емкость оксида алюминия постепенно уменьшается, но для трех циклов это снижение находится в пределах около 15–17%. При этом достигнуто примерно 20-кратное концентрирование молибдата. Таким образом,

проведенные испытания показали высокую эффективность разработанного нами способа очистки сточных вод от молибдена.

Заключение

В результате проведенного исследования был разработан способ сорбционного извлечения молибдена из сточных вод химических и нефтехимических производств адсорбционным методом, заключающимся в адсорбции ионов молибдена (VI) на поверхности неорганического сорбента на основе оксида алюминия. Метод включает в себя химическую регенерацию отработанного сорбента раствором, содержащим фосфат-ионы, с получением элюированных ионов молибдена (VI) в растворе десорбата.

Обоснован химический способ регенерации отработанного сорбента путем обработки его в фосфатном растворе. В результате данного процесса был получен концентрированный фосфатно-молибдатный раствор. Было показано, что после регенерации емкость оксида алюминия уменьшается незначительно, после трех циклов это снижение находится в пределах около 15–17%. При этом было достигнуто примерно 20-кратное концентрирование молибдата.

Список литературы

1. Горичев И.Г. Электрохимическое и коррозионное поведение молибдена и его оксидов в растворах электролитов / И.Г. Горичев, И.В. Артамонова, Ю.А. Лайнер, А.Д. Изотов. – М.: МГТУ «МАМИ», 2010. – 120 с.
2. Трифонова Т.А. Оценка эффективности процесса концентрирования водных растворов минеральных солей и органических сред методом выпаривания в ротормно-пленочном испарителе при очистке природных и сточных вод / Т.А. Трифонова, Л.А. Ширкин, Н.В. Селиванова // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 9–3. – С. 511–515.
3. Исследование процесса очистки высококонцентрированных сточных вод полигонов твердых бытовых отходов от органических соединений методом анаэробного сбраживания / Т.А. Трифонова [и др.] // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2016. – № 4 (100). – С. 34–38.
4. Современные сорбенты для очистки сточных вод от молибдат-ионов / М.В. Терехова [и др.] // Известия МАМИ. – 2013. – Т. 3, № 1(15). – С. 131–134.
5. Термодинамические и кинетические характеристики процесса адсорбции молибдат-ионов на оксиде алюминия / А.Ю. Курмышева [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, № 2. – С. 301–311.
6. Chinnaiya N., Sureshkumar M.V. Removal and recovery of molybdenum from aqueous solutions by adsorption onto surfactant-modified coir pith, a lignocellulosic polymer // Clean. – 2009. – vol. 37 (1). – P. 60–66.
7. Сорбционное поведение молибдат-ионов на оксиде алюминия как основа ресурсосберегающей технологии переработки молибден-содержащих отходов / А.Ю. Курмышева [и др.] // Экология промышленного производства. – 2014. – № 2(86). – С. 2–6.
8. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 714 с.
9. Справочное пособие к СНиП 2.04.03-85. Проектирование сооружений для очистки сточных вод. – М.: Стройиздат, 1990 [Электронный ресурс]. – URL: https://ohranatruda.ru/ot_biblio/norma/246136/ (дата обращения: 15.10.17).