

УДК 628.316:544.723.2

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МИНЕРАЛЬНЫМИ ПОГЛОТИТЕЛЯМИ

¹Ануров С.А., ¹Белевич А.А., ²Ятгара Б.

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,
Москва, e-mail: anurovs@mail.ru;

²Конакрыйский университет имени Гамалы Абделя Нассера, Конакри,
Гвинейская Республика, e-mail: uganc@mirinet.net.gn

Статья посвящена процессу очистки сточных вод от тяжелых металлов с использованием адсорбции глинистыми рудами Гвинейской Республики. Благодаря весьма развитой удельной поверхности и наличию внутренней микропористой структуры глинистые материалы могут быть с успехом использованы в адсорбционных технологиях очистки и разделения газов и сточных вод. Экспериментально исследован адсорбционный процесс извлечения ионов никеля, цинка и кадмия из водных растворов в диапазоне концентраций от 0,5 до 5,0 мг/л глинистыми рудами Гвинейской Республики при температуре 25 °С. Определены значения предельной сорбционной емкости и скорость поглощения загрязнителей. Показана высокая эффективность применения минеральных поглотителей для извлечения ионов Ni+2, Zn+2, и Cd+2 из загрязненных вод. Таким образом, установлено, что не активированные гвинейские глинистые руды обладают достаточно высокими кинетическими характеристиками адсорбции при сравнительно невысоких активностях по ионам никеля, цинка и кадмия при их извлечении из сточных вод. Данные материалы отличаются доступностью, высокими запасами, экономичностью, технологичны в работе, что говорит о целесообразности разработки сорбционной технологии очистки промышленных стоков от ионов тяжелых металлов бокситами и глинами с преобладающим содержанием монтмориллонита.

Ключевые слова: сточные воды, адсорбция, глинистые материалы, тяжёлые металлы

WASTEWATER TREATMENT FROM HEAVY METALS BY MINERAL SCAVENGERS

¹Anurov S.A., ¹Belevich A.A., ²Yattara B.

¹Russian University of Chemical Technology named after D.I. Mendeleev,
Moscow, e-mail: anurovs@mail.ru;

²Gamal Abdel Nasser University of Conakry, Conakry, Republic of Guinea, e-mail: uganc@mirinet.net.gn

Article is devoted process of sewage treatment from heavy metals with adsorption use by clay ores of Guinean republic. Thanks to rather developed specific surface and presence of internal microporous structure clay materials can be used with success in adsorption technologies of clearing and division of gases and sewage. It is experimentally investigated adsorption process of extraction of ions of nickel, zinc and cadmium of water solutions in a range of concentration from 0,5 to 5,0 mg/l by clay ores of Guinean republic at temperature of 25 wasps. Values limiting sorption capacities and speed of absorption of pollutants are defined. High efficiency of application of mineral absorbers for extraction of ions Ni+2, Zn+2, and Cd+2 from the polluted waters is shown. Thus, it is established that not activated Guinean clay ores possess high enough kinetic characteristics of adsorption at rather low activity on ions of nickel, zinc and cadmium at their extraction from sewage. The given materials differ availability, high stocks, profitability, are technological in work that speaks about expediency of working out sorption technologies of clearing of industrial drains from ions of heavy metals bauxites and clays with the prevailing maintenance montmorillonite.

Keywords: waste water, adsorption, clay materials, heavy metals

Среди наиболее опасных консервативных токсикантов, содержащихся в промстоках, являются тяжёлые металлы, относящиеся к I и II классам опасности. Они занимают второе место по токсикологическому воздействию на организм человека, уступая пестицидам и значительно опережая такие широко известные загрязнители, как оксиды серы и углерода. Таким образом, необходимость извлечения тяжёлых металлов из промстоков перед их выбросом в водоёмы очевидна.

Среди физико-химических методов детоксикации как газовых, так и жидких сред выделяется адсорбция, которая является универсальным процессом, позволяющим практически полностью извлекать токсич-

ные примеси. Успешное решение многих практических задач определяется выбором сорбентов с оптимальными для данных целей пористой структурой, химией поверхности, физико-химическими свойствами и стоимостью.

Одним из видов минерального сырья, запасы которого в Гвинее весьма значительны, являются бокситы и различные глинистые руды. Благодаря весьма развитой удельной поверхности и наличию внутренней микропористой структуры глинистые материалы могут быть с успехом использованы в адсорбционных технологиях очистки и разделения газов и сточных вод.

Учитывая важность проблемы для Гвинее в обеспечении населения страны

качественной питьевой водой и создания системы замкнутого водооборота в промышленности, основной задачей данной работы являлось обоснование возможности использования дешевого местного природного глинистого сырья без предварительной его активации для извлечения тяжёлых металлов из промстоков.

Материалы и методы исследования

В качестве адсорбентов ионов тяжёлых металлов в настоящей работе были использованы бокситы месторождения Киндия, находящегося под патронажем российской компании «РУСАЛ», и глина месторождения Кавас. Основные свойства данных материалов нами были изучены с помощью радиоспектрального, микроскопического, рентгенографического, термogravиметрического и химического методов анализа и подробно представлены в работах [1–2]. На основании полученных данных можно констатировать, что глина Кавас является полиминеральной землёй, содержащей каолинит, значительное количество монтмориллонита, иллит, гетит. Боксит месторождения Киндия относится к тригидратированному гиббситовому типу, т.е. основным минералом, образующим эту руду, является гиббсит – $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ в кристаллическом виде.

Параметры пористой структуры исходного сырья были рассчитаны на основании изотерм адсорбции диоксида углерода, снятыми гравиметрическим методом на установке с весами Мак-Бена, основным элементом которой являлась молибденовая спираль, отожжённая в токе водорода. Деформацию спирали регистрировали с помощью катетометра КМ-9 с точностью $\sim 0,01$ мм. В качестве математического аппарата были использованы уравнения Дубинина – Радужкевича, Кельвина и БЭТ [3, с. 35, 61]. Расчеты свидетельствуют, что удельная поверхность боксита несколько ниже $S_{\text{вет}}$ глины и соответственно равны 62 и 84 $\text{см}^2/\text{г}$ соответственно. Что касается объема сорбирующих пор, то он практически в 2 раза выше у боксита по сравнению с глиной: 0,129 и 0,060 $\text{см}^3/\text{г}$ соответственно. Характеристический размер микропор обоих поглотителей одинаков и составляет 1,5 нм.

Адсорбатами в настоящем исследовании являлись соли никеля, цинка и кадмия, как одни из важнейших загрязнителей водного бассейна тяжёлыми металлами. Эксперименты проводили на модельных водных растворах, приготовленных из сульфатов и нитратов указанных металлов: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Концентрацию металлов в растворах в пересчете на ионы Ni^{+2} , Zn^{+2} и Cd^{+2} варьировали в диапазоне 0,5–5,0 мг/л с шагом 1,5. Опыты проводили в диапазоне температур 30–70 °С; рН оставалась постоянной и равнялась 7.

Экспериментальная установка по изучению кинетики адсорбции представляла собой реактор с мешалкой с регулируемым числом оборотов. Перед началом каждого опыта проводили регенерацию адсорбента при температуре 350 °С с одновременной продувкой шихты глинистой земли осушенным воздухом. Гранулометрический состав адсорбентов находился в пределах 0,1–0,5 мм.

По истечении 2 ч регенерацию прекращали, адсорбент охлаждали до температуры 25 °С в атмосфере осушенного воздуха и помещали в колбу с пркурсором. Адсорбционную емкость поглотителей по

токсикантам определяли фотометрическим методом по изменению концентраций очищаемых растворов через определенные промежутки времени.

Результаты исследования и их обсуждение

Молекулы растворенного вещества, растворяясь в воде, распадаются на ионы, которые находятся в гидратированном состоянии. В этом случае растворенное вещество адсорбируется на поверхности твердых тел в виде ионов. Таким образом, ионная адсорбция представляет собой адсорбцию из растворов сильных электролитов. Этот процесс является более сложным по сравнению с молекулярной адсорбцией, так как в модельных растворах присутствуют как минимум три вида частиц: катионы тяжёлых металлов, анионы растворенного вещества и молекулы растворителя.

Изучение кинетики адсорбции веществ из газовых и жидких сред заключается в раскрытии влияния различных типов сорбтивов и сорбентов, исходных концентраций поглощаемых веществ, удельных расходов и гранулометрии поглотителей, интенсивности перемешивания, значений водородного показателя и др. параметров на времена достижения состояния равновесия в гетерофазной системе адсорбент – водный раствор соли металла. На основании полученных данных разрабатываются математическая модель процесса, механизм взаимодействия сорбат – сорбент и определяются оптимальные условия сорбционного извлечения токсикантов из сточных вод.

Авторы работы [4] выделяют четыре основных стадии, которые определяют скорость сорбционного процесса в ходе поглощения веществ из жидких сред: 1 – транспорт сорбтива к поверхности зерна твердого поглотителя (внешняя диффузия); 2 – диффузия сорбтива в плёнке, окружающей сорбент, толщину которой невозможно измерить, но которая оценивается в пределах 0,010–0,001 см; 3 – диффузия сорбата в зерне сорбента (внутренняя диффузия); 4 – взаимодействие сорбата с активными центрами сорбента. Любая из этих стадий, а также их комбинаций могут лимитировать общую скорость процесса сорбции.

Влияние интенсивности перемешивания

Считается, что первая стадия процесса может быть исключена из рассмотрения кинетических закономерностей всего процесса адсорбции за счет создания определенной интенсивности перемешивания жидкой и твердой фаз в реакторе. В нашем конкретном случае, учитывая, что процесс сорбции ионов тяжёлых металлов проте-

кает в периодическом реакторе идеального смешения, снятие внешнедиффузионного торможения массопереносу обеспечивается скоростью вращения мешалки. В этой связи для определения минимального числа оборотов последней были поставлены опыты по изучению скорости вращения мешалки на кинетику извлечения адсорбтивов глинистыми землями. В ходе исследований число оборотов мешалки варьировали в пределах $n = 25\text{--}250$ об/мин при постоянстве других технологических факторов ($C_0 = 5$ мг/л, $t = 25^\circ\text{C}$ и соотношении Т/Ж = 1/15 г/л).

Интерпретация экспериментальных результатов была осуществлена графоаналитическим методом, для чего скорость сорбции ионов глинистыми рудами была представлена в виде зависимостей степени отработки адсорбционной ёмкости поглотителей от времени $\gamma = a_{\text{ср}}/a_i = f(\tau)$, где $a_{\text{ср}}$ и a_i – равновесная и текущая величина адсорбции. Как свидетельствуют полученные данные, с увеличением интенсивности перемешивания фаз скорость процесса поглощения адсорбтивов увеличивается: кинетические кривые располагаются одна над другой. Наложение кинетических кривых свидетельствует об отсутствии влияния скорости подвода вещества к гранулам сорбентов на общую скорость процесса сорбции. Оказалось, что для систем ионы тяжёлых металлов – боксит минимальной скоростью вращения мешалки, при которой влияние внешнедиффузионного сопротивления на γ поглотителя практически исключается, является 200 об/мин – кинетические кривые накладываются одна на другую. Дальнейшее её повышение не приводит к изменению формы последних. Что касается поглощения токсикантов глиной Кавас, то перевод процесса в область плёночной и внутренней диффузии происходит при более высоком числе оборотов мешалки – 220 об/мин. В этой связи для сохранения постоянства технологических параметров при дальнейшем изучении процесса очистки сточных вод от тяжёлых металлов, во всех случаях эксперименты проводили при $n = 220$ об/мин.

Влияние природы сорбтива и сорбента

В качестве примера влияния этих параметров на процесс очистки промстоков на рис. 1 представлены кинетические кривые поглощения ионов Ni^{+2} , Zn^{+2} и Cd^{+2} бокситом. Как свидетельствуют полученные результаты, характер сорбции катионов данным поглотителем примерно одинаков. Кинетические кривые адсорбции этих же токсикантов глиной мало чем отличаются от данных, представленных на рис. 1. Во

всех случаях скорость адсорбции тяжёлых металлов довольно высока – равновесные концентрации достигаются в течение 15–45 мин. В дальнейшем кривые выходят на плато и массы адсорбированных соединений практически не изменяются в течение 12 ч. Наибольшая скорость адсорбции наблюдается в первые 5–15 мин. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о достаточно хороших кинетических характеристиках адсорбции при сравнительно невысоких активностях глинистых руд.

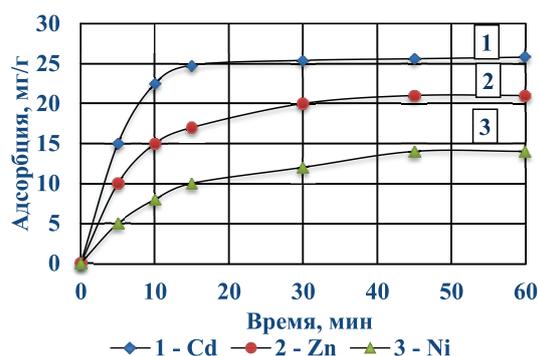


Рис. 1. Кинетика адсорбции ионов тяжёлых металлов бокситом

Нужно отметить, что в настоящее время единая теория процессов адсорбции веществ из жидких сред на твердых поглотителях отсутствует. Тем не менее данные, полученные в настоящей работе, свидетельствуют, что на адсорбируемость катионов в состоянии равновесия оказывает влияние не только их природа, но и природа поглотителей. Так, например, ёмкость боксита, обладающего более высоким объёмом сорбирующих пор, по всем ионам примерно на 20–35 % выше адсорбционной способности глины. Причем эта разница определяется видом сорбирующегося катиона.

Известно, что на адсорбцию ионов большое влияние оказывает величина их ионного радиуса. Чем больше кристаллический радиус иона при одинаковом заряде, тем лучше он адсорбируется, так как с увеличением радиуса возрастает его поляризуемость, а следовательно, и способность притягиваться к полярной поверхности сорбентов, т.е. увеличивается его адсорбируемость. Одновременно увеличение кристаллического радиуса приводит к уменьшению гидратации иона, что также способствует повышению величины адсорбции.

Таким образом, ионы тяжёлых металлов, которые были использованы в качестве адсорбтивов в нашей работе, можно расположить в следующий ряд по возрастающей

способности к адсорбции, называемый лиотропным рядом или рядом Гофмейстера:

$$\text{Cd}^{+2} (r_{\text{Cd}} = 0,097 \text{ нм}) > \text{Zn}^{+2} (r_{\text{Zn}} = 0,074 \text{ нм}) > \text{Ni}^{+2} (r_{\text{Ni}} = 0,069 \text{ нм}),$$

где r_{Cd} , r_{Zn} , r_{Ni} ионные (кристаллографические) радиусы Cd, Zn, Ni по Полингу [5].

Влияние исходной концентрации растворов

Влияние концентрации поглощаемого вещества на скорость адсорбции демонстрирует рис. 2 в виде зависимости $\gamma = f(\tau)$ на примере поглощения ионов Ni^{+2} глиной. Во всех остальных исследуемых системах характер изменения кривых аналогичен представленным, а именно с увеличением продолжительности процесса наблюдается повышение степени отработки адсорбционной емкости глинистых материалов, интенсивность которой увеличивается с повышением концентрации C_0 . То есть кинетические кривые располагаются одна над другой по мере увеличения исходной концентрации целевого компонента в растворе.

Влияние размера частиц сорбентов

Влияние гранулометрического состава адсорбентов представлено на рис. 3 на примере сорбции Zn^{+2} глиной при тех же параметрах, что и анализ влияния природы сорбента на кинетику процесса.

Как свидетельствуют экспериментальные результаты, сорбируемость ионов цинка монотонно увеличивается с уменьшением эффективного радиуса гранул поглотителя. Аналогичное явление наблюдалось и для всех исследуемых систем сорбент – сорбтив. По всей видимости это явление связано с роста площади поверхности адсорбентов, а следовательно, и с увеличением количества активных сорбционных центров на поверхности глинистых земель.

Таким образом, для увеличения степени очистки стоков от ионов тяжёлых металлов представляется целесообразным использование мелкозернистых фракций сорбентов.

Влияние расхода сорбентов

Рис. 4 иллюстрирует необходимый расход адсорбента в диапазоне от 0,5 до 15 г/л модельного раствора практически для полного извлечения токсикантов. Опыты проводились при тех же технологических условиях, что и предыдущие, при продолжительности процесса адсорбции во всех экспериментах 120 мин.

Анализируя полученные данные можно сделать следующие выводы. Во-первых, очевидно, что с увеличением расхода всех видов глинистых пород увеличивается степень извлечения всех ионов тяжёлых металлов из растворов. Причем расход боксита при прочих равных условиях для достижения определенной степени очистки значительно меньше, чем доза глины, добавляемой в систему для извлечения конкретного катиона. Так, например, для извлечения 97% ионов Cd^{+2} , что обеспечивает достижение ПДК по данному токсиканту, требуется 4 г/л боксита, тогда как удельный расход глины должно быть практически в 3 раза выше, т.е. составлять не менее 12 г/л. Во-вторых, расход адсорбента зависит от вида сорбируемого иона. В обоих случаях, т.е. при применении в качестве поглотителей обоих видов глинистых земель, наименьший расход требуется для поглощения ионов цинка, наибольший – ионов Cd^{+2} . Так, например, при использовании в качестве поглотителя глины для 90-процентного извлечения Ni^{+2} требуемый расход адсорбента должен составлять не менее 9 г/л, ионов Zn^{+2} – 10,5 г/л и ионов Cd^{+2} – 11,5 г/л.

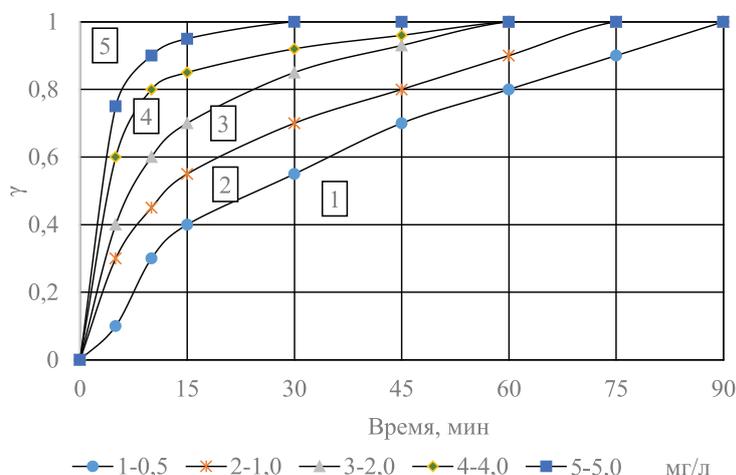


Рис. 2. Влияние исходной концентрации Ni^{+2} на скорость адсорбции глиной

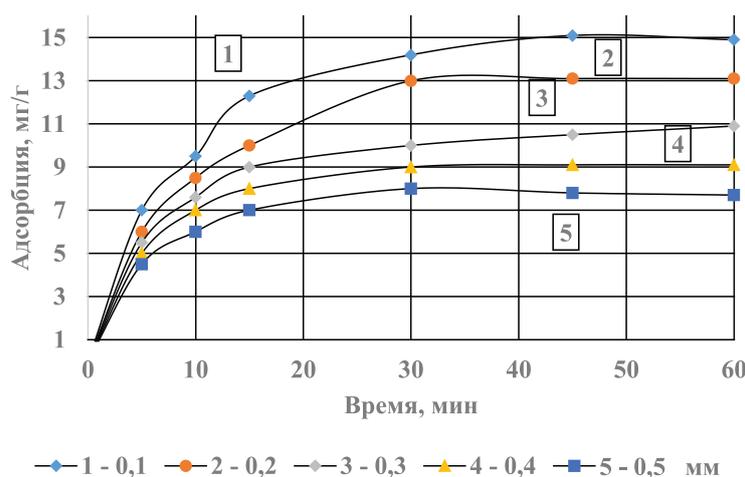


Рис. 3. Влияние granulometрии глины на скорость адсорбции ионов Ni^{+2}

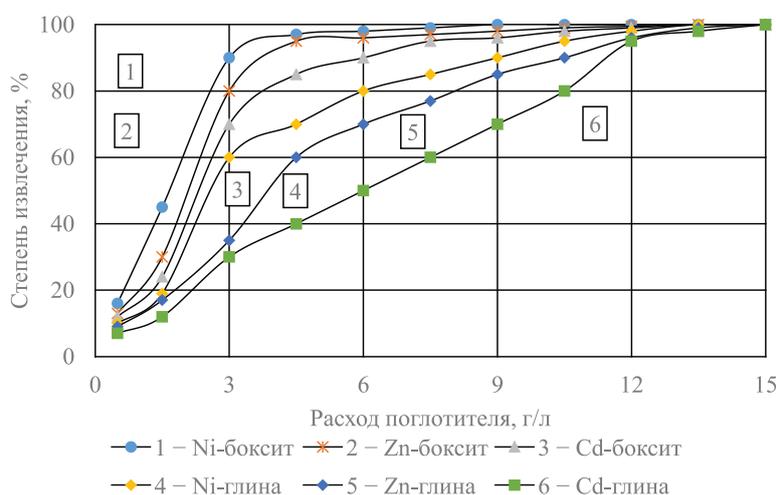


Рис. 4. Влияние расхода поглотителей на степень очистки растворов

Для уточнения механизма процесса адсорбции ионов тяжёлых металлов гвинейскими сырыми глинистыми рудами и вклада пленочной диффузии кривые изменения количества поглощения вещества со временем, представленные на рис. 1, были аппроксимированы уравнениями кинетики, наиболее часто используемыми при анализе кинетических экспериментальных результатов. К таким моделям относятся модели Лагергрена псевдопервого порядка [6] и псевдвторого порядка, предложенная Хо и Маккеем [7]. Расчеты были проведены при помощи универсального средства обработки статистических и математических функций OriginPro 2016 SR0 b9.3.226 [8].

Расчетные данные свидетельствуют, что модель кинетики псевдопервого порядка недостаточно хорошо описывает скорость поглощения ионов Ni^{+2} , Zn^{+2} и Cd^{+2} бокситом и глиной: кривые в координатах $\lg(a_{eq} - a_t) \sim \tau$ имеют линейный характер, что требует модель Лагергрена для всего процесса сорбции, только на начальных стадиях процесса. При этом значения коэффициентов корреляции для всех исследуемых систем $r^2 \leq 0,91$.

Рис. 5 иллюстрирует процесс сорбции исследуемых ионов бокситом в координатах $\tau/a_{\tau} \sim \tau$, т.е. в линеаризованной форме модели кинетики псевдвторого порядка, идентичному уравнению внутридиффузионному процессу сорбции.

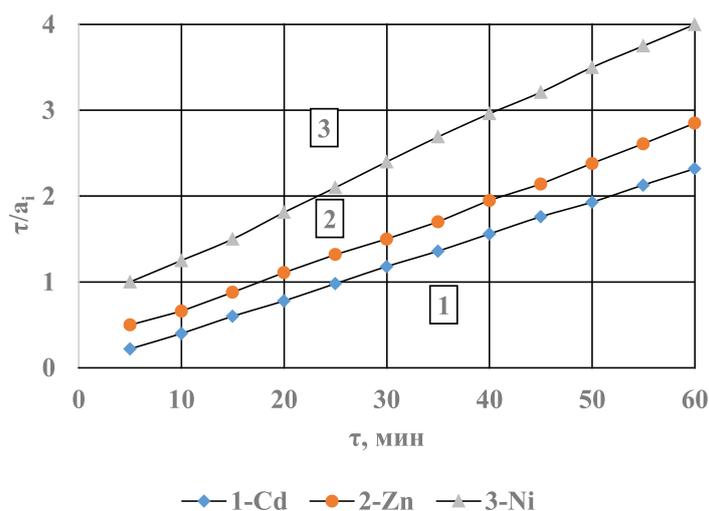


Рис. 5. Скорость адсорбции ионов тяжёлых металлов бокситом в координатах модели кинетики псевдвторого порядка

Как свидетельствуют расчетные данные, все кинетические кривые во всем временном диапазоне ложатся на прямые линии, а коэффициенты корреляции высоки и находятся в пределах $r^2 = 0,995 - 0,999$. Таким образом, кинетика сорбции ионов Ni^{+2} , Zn^{+2} и Cd^{+2} гвинейскими бокситом и глиной описывается моделью Хо и Маккея, т.е. моделью псевдвторого порядка.

Заключение

Резюмируя изложенное выше, можно констатировать, что неактивированные гвинейские глинистые руды обладают достаточно высокими кинетическими характеристиками адсорбции при сравнительно невысоких активностях по ионам никеля, цинка и кадмия при их извлечении из сточных вод. Данные материалы отличаются доступностью, высокими запасами, экономичностью, технологичны в работе, что говорит о целесообразности разработки сорбционной технологии очистки промстоков от ионов тяжёлых металлов бокситами и глинами с преобладающим содержанием монтмориллонита.

Список литературы

1. Ятгара Б. Минеральные адсорбенты из природного гвинейского сырья: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. – Москва, 2002. – 151 с.
2. Бангура С. Разработка адсорбционной технологии очистки сточных вод от смазочно-охлаждающих веществ и моющих средств минеральными поглотителями: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. – Москва, 2007. – 184 с.
3. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники: монография / Н.В. Кельцев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
4. Крижановская О.О., Синяева Л.А., Карпов С.И., Селеменов В.Ф., Бородин Е.В., Рёсснер Ф. Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами / Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, Вып. 5. – С. 784–794.
5. Солодовников С.Ф. Основы кристаллохимии: учеб. пособие / С.Ф. Солодовников; М-во образования и науки РФ, Новосиб. гос. ун-т, фак. естеств. наук. – Новосибирск: НГУ, 2012. – 222 с.
6. Неудачина Л.К., Голуб А.Я., Ятлук Ю.Г. Кинетика сорбционного извлечения платины (IV) полисилоксанами // Булгеровские сообщения. – 2011. – Т. 7, № 14. – С. 55–68.
7. Belaid K.D., Kacha S. Adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois // Revue des Sciences de l'Eau. – 2011. – Т. 24, № 2. – P. 131–144.
8. OriginPro 2016 SR0 b9.3.226 [Электронный ресурс]: научный пакет для анализа и обработки данных. Дата выпуска: 2016. Режим доступа: <http://www.originlab.com/index.aspx?go=Products/Origin> (дата обращения: 13.02.2018).