

НАУКОВІ ОСНОВИ БЕЗВІДХОДНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ДООЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ СТИЧНИХ ВОД ВІД СУМІШЕЙ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Е. С. Яновська, І. В. Затовський, М. С. Слободяник –
Київський національний університет імені Тараса Шевченка

С использованием атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного анализа исследованы адсорбционные свойства Сокирницкого клиноптилолита относительно смесей Pb (II), Zn (II), Cd (II), Mn (II), Fe (III) и Cu (II) на уровне 1–10 ПДК для сточных вод по каждому иону в статическом режиме и процессы десорбции этих смесей с поверхности клиноптилолита растворами с pH = 4,5–5,1, содержащими анионы CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и NO_3^- . Полученные данные свидетельствуют о том, что Сокирницкий клиноптилолит можно рекомендовать для доочистки промышленных сточных вод, которые подаются на сооружения биологической очистки после обработки физическими и химическими методами, с дальнейшим применением в качестве составляющего компонента твердого покрытия дорог или в техническом строительстве.

Adsorption properties of Sokirnitiskii clinoptilolite in static mode in relation to the mixtures of Pb (II), Zn (II), Cd (II), Mn (II), Fe (III) and Cu (II) on the level 1–10 of their maximum allowed concentration in waste water for every of these ion and desorption processes of these mixtures from Sokirnitiskii clinoptilolite surface by solutions with pH = 4,5–5,1, which contained CO_3^{2-} , SO_4^{2-} and NO_3^- ions, were investigated by atom-adsorption and X-ray fluorescence methods. Received data show that Sokirnitiskii clinoptilolite can be recommended for purification of industrial waste water, which are followed to biological purification structures after treatment physical and chemical methods, with next using as a component of road surface or in technological building.

АКТУАЛЬНІСТЬ ТА ПОСТАНОВКА ЗАВДАННЯ

Сучасні хімічні та фізико-хімічні методи очищення забрудненої води, як правило, полягають в активній хімічній дії або фізичному впливі на воду [1, 2]. У процесі такого очищення руйнується структура, зміщується концентраційна рівновага розчинених солей, і, як наслідок, погіршуються фізико-хімічні властивості води. Сукупність цих факторів уже сьогодні почала позначатися негативно на стані локальних водних екосистем та гідросфери Землі в цілому.

Природою створені безпечні методи очищення води, що полягають в адсорбції антропогенних забруднювачів при проходженні води через горизонти мінералів (глин, силікатів та алюмосилікатів, цеолітів тощо) і дозволяють зберегти її структуру та мінералізацію [3, 4]. Такий механізм працював та забезпечував рівновагу між геосферами планети протягом усього їхнього існування. Відповідно, його розумне використання повинно лягти в основу найсучасніших технологій очищення водних ресурсів.

Дана робота присвячена розробці наукових основ технології очищення відстійників різних промислових виробництв від сумішей іонів важких токсичних металів шляхом адсорбції Сокирницьким кліноптілолітом у статичному режимі та вивченню процесів десорбції цих іонів з метою доведення можливості використання твердої фази кліноптілоліту з абсорбованими важкими токсичними металами як складової твердої покриття доріг або в технічному будівництві.

МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Основні характеристики Сокирницького кліноптілоліту, який використовували у дослідженнях, відповідали ТУ У 14.5-00292540.001-2001 та були такими: хімічна формула – $\text{Na}[\text{AlSi}_5\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; хімічний склад (мас. %): SiO_2 – 76,10; Al_2O_3 – 12,4; K_2O – 2,3; CaO – 2,1; Na_2O – 2,2; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ – 1,5; TiO_2 – 0,1; P_2O_5 – 0,1; MgO – 0,08; MnO – 0,04. У складі зразків, що використовувались у дослідженнях, спектральним та рентгенфлуоресцентним методами також виявлені Rb, Sr, Co, Zn. Густина – 2,1 г/см³; термостійкість – стійкий до 700 °С, після дегідратації при 350 °С і вище добре сорбує H_2O , CO_2 , O_2 , N_2 ; кислотостійкість – понад 90 %; максимальна іонообмінна ємність по Ca^{2+} , K^+ , Na^+ – 90 – 150 мг-екв на 100 г, статистична обмінна ємність по катіону NH_4^+ – 110 – 130 мг-екв на 100 г. В експериментах використовували гранульовану фракцію з таким розподілом частинок за лінійними розмірами: понад 0,5 мм – 40 мас. %; 0,25 – 0,5 мм – 22 мас. %; 0,1 – 0,25 мм – 28 мас. % та меншим за 0,1 мм – 10 мас. %. Площа активної поверхні, розрахована за методом термодесорбції азоту [5], складає 5,82 м²/г. Це свідчить про наявність на поверхні мінералу лише макропор.

Вихідні розчини солей металів (плюмбуму, цинку, кадмію, купруму, феруму та мангану) готували шляхом розчинення у дистильованій воді відповідних наважок хлоридів, нітратів або сульфатів марок "ос. ч.". Точне значення концентрації іонів металів у таких розчинах установлювали комплек-

сонометричним титруванням розчином ЕДТА [6]. Модельні робочі розчини готували з відповідних розрахованих аліквот, які поміщали у мірні колби на 250 мл та доводили дистильованою водою до мітки.

З урахуванням концентраційних інтервалів іонів важких токсичних металів, що спостерігаються у стічних водах відстійників українських підприємств [7], нами були приготовані модельні розчини, що містили Pb (II), Zn (II), Cd (II), Mn (II), Fe (III) та Cu (II) на рівні 1 – 10 ГДК у стічних водах для кожного з іонів згідно з [8]. Ці розчини об'ємом 250 мл контактували у статичному режимі з 1 г Сокирницького кліноптілоліту.

Ступінь адсорбції іонів токсичних металів кліноптілолітом розраховували за формулою:

$$R = m_{ads} / m_o \cdot 100 \%, \quad (1)$$

де m_{ads} – маса адсорбованого іону металу, m_o – початкова маса металу у вихідному розчині. Величину m_{ads} визначали як різницю між m_o та масою металу у рівноважному розчині після адсорбції, яка дорівнює добутку рівноважної концентрації металу та об'єму розчину ($[m] = [C_M] \cdot V$).

Рівноважні концентрації ($[C_M]$) плюмбуму (II), кадмію (II), цинку (II), мангану (II), феруму (III) та купруму (II) після адсорбції мінералами визначали атомно-абсорбційним методом на полум'яному атомно-абсорбційному спектрофотометрі "Сатурн" у полум'ї суміші „повітря – пропан-бутан". Розрахунки рівноважних концентрацій проводили за методом порівняння інтенсивностей ліній у спектрах робочих та стандартних розчинів. Для цього готували серії стандартних розчинів з концентраціями металів у межах: 0,5 – 2 мкг/мл для Pb (II) та для Cd (II), 0,1 – 2 мкг/мл для Zn (II), 0,1 – 5 мкг/мл для Mn (II), 0,05 – 1 мкг/мл для Cu (II), 0,5 – 2 мкг/мл для Fe (III).

Ступінь адсорбції іонів токсичних металів кліноптілолітом розраховували за формулою:

$$R_{des} = m_{des} / m_{ads} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

де m_{des} – маса десорбованого іону металу, m_{ads} – маса адсорбованого іону металу у фазі кліноптілоліту. Величину m_{des} визначали як добуток рівноважної концентрації металу у розчині після десорбції та об'єму розчину елюенту ($[m_{des}] = [C_{des}] \cdot V$). $[C_{des}]$ визначали атомно-абсорбційним методом аналогічно $[C_M]$.

Елементний хімічний склад кліноптілоліту після сорбції та десорбції додатково контролювали шляхом безеталонного рентгенфлуоресцентного аналізу з використанням енергетично-дисперсійного рентгенфлуоресцентного спектрометра "Elvax light" фірми "Elvatex" (м. Київ).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Кліноптілоліти – це алюмосилікати каркасної структури, у внутрішньокристалічному просторі яких розташовані катіони лужних і лужноземельних металів та молекули води. Ці природні матеріали

мають унікальні фізико-хімічні та медико-біологічні властивості, які пов'язані з їхнім хімічним складом та специфічними особливостями геометрії кристалічних ґраток [9–11]. Як відомо з [12], Сокирницький кліноптілоліт належить до низькосиліцієвих кліноптілолітів, які характеризуються домінуванням в обмінному комплексі іонів кальцію та високим вмістом іонів калію. За результатами рентгеноструктурних досліджень було з'ясовано, що в структурі цього кліноптілоліту присутні відкриті канали перерізу 0,34×0,48 нм [12]. Це зумовлює високу селективність даного мінералу до великих за розміром катіонів лужних та лужноземельних металів. Геометрія порожнин у структурі дозволяє адсорбувати також іони важких металів.

Для виявлення адсорбційних можливостей Сокирницького кліноптілоліту щодо сумішей іонів важких металів нами були досліджені процеси вилучення у статичному режимі протягом 1–7 діб з модельних розчинів Mn (II), Fe (III), Cu (II), Pb (II), Cd (II) та Zn (II), які містили зазначені іони на рівні 1 – 10 ГДК у стічних водах згідно з [8]. Результати досліджень наведені у таблицях 1–3.

За даними табл. 1 при концентраціях важких металів у вихідному розчині на рівні 1 ГДК для стічних вод протягом першої доби Сокирницьким кліноптілолітом добре адсорбуються іони Mn (II), Cu (II) та Pb (II), слабо вилучається Fe (III), зовсім не вилучаються Zn (II) та Cd (II). Цей факт підтверджується даними рентгеноспектрального флуоресцентного аналізу. При більш тривалому контакті (5 діб) цеоліту з сумішшю іонів важких металів адсорбція Mn (II) та Pb (II) погіршується, а Fe (III) та Zn (II) – покращується. Щодо вилучення Cd (II) Сокирницький кліноптілоліт залишається індиферентним незалежно від часу адсорбції. При цьому сумарна сорбційна ємність кліноптілоліту щодо вивчених іонів коливається у межах 400 – 600 мкг/г.

При збільшенні концентрації іонів важких токсичних металів у вихідних модельних розчинах до рівня 4 – 5 ГДК спостерігається підвищення сумарної сорбційної ємності адсорбованих металів до 1 мг/г при контакті до 5 діб. При цьому, як свідчать дані табл. 2, активно адсорбуються іони Cu (II) та Zn (II) (до 40 %), гірше – Mn (II) та Pb (II) (до 20 %), слабо – Fe (III) (до 10 %) і зовсім не вилучаються іони кадмію. Протягом 7 діб контакту суттєво вилучаються іони Pb (II) (понад 40 %), але зменшується сумарна сорбційна ємність кліноптілоліту (до 600 мкг/г) за рахунок погіршення адсорбції Mn (II), Cu (II) та Zn (II). Така поведінка мінералу пояснюється як з точки зору одночасної реалізації адсорбції й іонного обміну, так і частковою десорбцією раніше адсорбованих іонів. На користь цього висновку свідчать дані рентгенфлуоресцентного аналізу зразків.

При подальшому зростанні концентрації іонів важких металів у вихідних розчинах до рівня 8 – 10 ГДК сумарна сорбційна ємність кліноптілоліту

Таблиця 1

Адсорбція модельної суміші важких металів на рівні ГДК забруднень у стічних водах згідно з [8] у вихідному розчині на Сокирницькому кліноптілоліті
Умови досліді: маса сорбенту – 1 г, об'єм розчинів – 250 мл

Іон	C° _м , мкг/л	m° _{м'} , мкг	Час контакту у статичному режимі			
			1 доба		5 діб	
			m ^{ads} _{м'} , мкг	ступінь адсорбції, %	m ^{ads} _{м'} , мкг	ступінь адсорбції, %
Pb (II)	100	25	13,42	53,67	3,9	15,6
Zn (II)	1000	250	250	0	79,05	31,62
Fe (III)	2500	625	68,44	10,95	201,25	32,2
Cd (II)	10	2,5	0	0	0	0
Cu (II)	500	125	93,32	74,66	87,75	70,2
Mn (II)*	1000	250	181,65	72,66	50	20
Сумарна сорбційна ємність			606,83		422	

*оскільки ГДК забруднень Mn (II) у стічних водах згідно з [8] становить 30 мг/л, що значно перевищує сорбційну ємність кліноптілоліту, то у модельних розчинах концентрація Mn (II) має нижче за ГДК значення.

Таблиця 2

Адсорбція суміші важких металів на рівні 4 ГДК забруднень у стічних водах згідно з [8] у вихідному розчині на Сокирницькому кліноптілоліті
Умови досліді: маса сорбенту – 1 г, об'єм розчинів – 250 мл

Іон	C° _м , мкг/л	m° _{м'} , мкг	Час контакту у статичному режимі			
			5 діб		7 діб	
			m ^{ads} _{м'} , мкг	ступінь адсорбції, %	m ^{ads} _{м'} , мкг	ступінь адсорбції, %
Pb (II)	0,4	100	12,65	12,65	41,3	41,3
Zn (II)	4	1000	298,4	29,84	162	16,2
Fe (III)	10	2500	247,5	9,90	72,5	2,9
Cd (II)	0,04	10	0	0	0	0
Cu (II)	2	500	221,5	44,30	167,5	33,5
Mn (II)*	4	1000	238,4	23,84	136,5	13,65
Сумарна сорбційна ємність			1018		579,8	

Таблиця 3

Адсорбція модельної суміші важких металів на рівні 8 ГДК забруднень у стічних водах згідно з [8] у вихідному розчині на Сокирницькому кліноптілоліті
Умови досліді: маса сорбенту – 1 г, об'єм розчинів – 250 мл, час контакту у статичному режимі – 7 діб

Іон	C° _м , мг/л	m° _м , мкг	m ^{ads} _{м'} , мкг	Ступінь адсорбції, %
Pb (II)	0,8	200	37,54	18,77
Zn (II)	8	2000	179,2	8,96
Fe (III)	20	5000	360	7,20
Cd (II)	0,08	20	0	0
Cu (II)	4	1000	115,6	11,56
Mn (II)*	8	2000	269,2	13,46
Сумарна сорбційна ємність			988,54	

залишається на рівні 1 мг/г при контакті до 7 діб. Це зумовлює низькі значення ступенів вилучення всіх металів (див. табл. 3). Проте основні тенденції вилучення зберігаються: іони Pb (II), Cu (II) та Mn (II) адсорбуються краще за Zn (II) і Fe (III), зберігається повна адсорбційна індиферентність щодо іонів Cd (II).

Головною вадою розробки нових технологій очищення стічних вод, особливо тих, що включають адсорбційні процеси, є виникнення нового типу відходів – твердої фази адсорбенту. Недостатнє практичне використання Сокирницького кліноптілоліту, на наш погляд, викликано саме цією причиною. На сьогодні залишається відкритим питання про закономірності та умови можливої десорбції токсичних іонів та речовин з поверхні цього цеоліту, і, як наслідок, незрозумілими є умови безпеки його захоронення та зберігання з адсорбованими токсикантами.

З огляду на викладене, нами досліджені процеси десорбції адсорбованих сумішей іонів важких токсичних металів з поверхні Сокирницького кліноптілоліту модельними розчинами, що містили іони CO_3^{2-} , SO_4^{2-} та NO_3^- на рівні значень $\text{pH} = 4,5 - 5,1$, що відповідали кислотності опадів в Україні протягом останніх десятиліть. Для цього зразки кліноптілоліту з адсорбованими іонами важких металів, одержані на першому етапі роботи, промивали

протягом 15 діб трьома видами розчинів об'ємом 250 мл кожний (в середньому по 16 мл за добу): розчином H_2CO_3 з $\text{pH} = 5,0$; розчином суміші H_2CO_3 та H_2SO_4 з $\text{pH} = 4,5$ і розчином суміші H_2CO_3 та HNO_3 з $\text{pH} = 4,5$. В отриманих розчинах визначали концентрації десорбованих важких металів методом полум'яного атомно-абсорбційного аналізу й розраховували ступінь десорбції за формулою (2).

За результатами проведених експериментів виявлені такі закономірності десорбційних процесів іонів важких металів з поверхні Сокирницького кліноптілоліту слабкими розчинами мінеральних кислот, наявних в опадах:

- при невеликих масах адсорбованих іонів важких металів (менших 100 мкг/г) добре (на 70 – 80 %) десорбуються іони Cu (II), Zn (II) та Pb (II). Причому найефективніше десорбція цих іонів проводиться розчином карбонатної кислоти;

- при збільшенні маси адсорбованих іонів важких металів понад 100 мкг з поверхні кліноптілоліту продовжують активно десорбуватись лише іони Cu (II) (табл. 4);

- для Zn (II) існує концентраційний інтервал (150 – 450 мкг/г кліноптілоліту), в якому десорбція розчином карбонатної кислоти послаблюється, а розчинами сумішей мінеральних кислот – взагалі припиняється. При подальшому зростанні маси адсорбованого Zn (II) десорбційні процеси знову

Таблиця 4

Порівняння десорбційної здатності H_2CO_3 ($\text{pH} = 5,0$), суміші H_2CO_3 та H_2SO_4 ($\text{pH} = 4,5$) і суміші H_2CO_3 та HNO_3 ($\text{pH} = 4,5$) щодо іонів Cu(II) різної маси у складі суміші іонів важких металів з поверхні Сокирницького кліноптілоліту
Умови досліджу: маса сорбенту – 1 г, загальний об'єм елюенту – 250 мл, час десорбції – 15 діб

$m_{\text{Cu}}^{\text{адсорб}}$ мкг	Ступінь десорбції, %		
	H_2CO_3 ($\text{pH} = 5,0$)	H_2CO_3 та H_2SO_4 ($\text{pH} = 4,5$)	H_2CO_3 та HNO_3 ($\text{pH} = 4,5$)
86,75	75,80	67,15	91,25
93	75,80	77,80	65,85
168	43,23	76,65	60,65
221,5	29,68	46,95	26,81

Таблиця 5

Порівняння десорбційної здатності H_2CO_3 ($\text{pH} = 5,0$), суміші H_2CO_3 та H_2SO_4 ($\text{pH} = 4,5$) і суміші H_2CO_3 та HNO_3 ($\text{pH} = 4,5$) щодо іонів Zn(II) різної маси у складі суміші іонів важких металів з поверхні Сокирницького кліноптілоліту
Умови досліджу: маса сорбенту – 1 г, загальний об'єм елюенту – 250 мл, час десорбції – 15 діб

$m_{\text{Zn}}^{\text{адсорб}}$ мкг	Ступінь десорбції, %		
	H_2CO_3 ($\text{pH} = 5,0$)	H_2CO_3 та H_2SO_4 ($\text{pH} = 4,5$)	H_2CO_3 та HNO_3 ($\text{pH} = 4,5$)
98	88,90	54,27	76,67
168	83,04	0	0
372,5	15,64	0	0
493	23,57	33,00	27,11

активізуються, але ступінь адсорбції залишається значно меншим (20 – 30 %), ніж для малих мас адсорбованих іонів Zn (II) (табл. 5);

- не зафіксована десорбція іонів Mn (II) та Fe (III).

ВИСНОВКИ

Таким чином, гранульовану фракцію Сокирницького кліноптілоліту без додаткової термічної або хімічної обробки можна використовувати для доочищення від іонів важких металів стічних вод, які надходять на споруди біологічної очистки після обробки фізико-хімічними методами, шляхом всипання кліноптілоліту у воду і контакту у статичному режимі при періодичному переміщуванні протягом однієї доби від Mn (II), Cu (II) та Pb (II), протягом 5 діб – від Fe (III) та Zn (II). Після чого тверду фазу кліноптілоліту можна застосовувати як складову твердого покриття доріг та в технічному будівництві, оскільки адсорбовані іони токсичних металів опадами (дощовою й талою водою) з поверхні цього цеоліту вимиватись не будуть.

ЛІТЕРАТУРА

1. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / За ред. А.К. Запольського. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.
2. Кульський Л.А. Технологія кондиціонування води. – К.: Наукова думка, 1983. – 520 с.
3. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – К.: Наукова думка, 1981. – 207 с.
4. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 781 с.
5. Химия поверхности кремнезема / Под ред. А.А. Чуйка. Т. 2. – К.: Издательско-полиграфический центр УкрИНТЭИ, 2001. – 499 с.
6. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
7. Сніжко С.І. Оцінка та прогнозування якості природних вод. – К.: Ніка-Центр, 2001. – 264 с.
8. Відомчий нормативний документ 33.-5.5-02-97 Якість води для зрошення. Екологічні критерії. – Харків: Державний комітет України по водному господарству, 1998. – С. 22–29.
9. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты. – М.: Химия, 1985. – 224 с.
10. Галла В.Ю., Гожик Н.Ф., Ершов Б.М. Дисперсные минералы Закарпатья и научно-технический прогресс. – Ужгород, 1988. – 316 с.
11. Соболев Н.В., Белицкий И.А., Панин Л.Е. и др. Физико-химические и медико-биологические свойства природных цеолитов. – Новосибирск: Изд-во АН СССР, Сиб. отд., 1990. – 286 с.
12. Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Пенчев В.Ж., Киров Г.Н. и др. Ионообменные свойства и особенности строения клиноптилолитов различных месторождений // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13, № 2. – С. 132–139.