

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ МЕДИ ПРИРОДНЫМИ И МОДИФИЦИРОВАННЫМИ МОНТМОРИЛЛОНИТАМИ

© 2010 г. А.В. Свиридов¹, А.Ф. Никифоров², Е.В. Ганебных³, В.А. Елизаров¹

¹Уральский государственный лесотехнический университет, г. Екатеринбург

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

³Федеральное государственное унитарное предприятие Екатеринбургский медицинский центр, г. Екатеринбург

Ключевые слова: тяжелые металлы, водные объекты, коллоидные сорбенты, монтмориллонит, адсорбция, модификация поверхности.

Изучены закономерности выделения ионов тяжелых металлов из сточных вод с помощью модифицированных гидрозолей монтмориллонита. Исследованы их сорбционные характеристики. Показана возможность извлечения ионов тяжелых цветных металлов до существующих нормативов сброса в водные объекты.

Сточные воды гальванических производств, предприятий приборостроительного комплекса, электронной промышленности загрязнены токсичными веществами – ионами тяжелых цветных металлов, которые классифицируются как наиболее опасная группа веществ для живых организмов, водных объектов.

Одним из методов очистки воды от ионов тяжелых металлов является сорбционный метод с использованием природных глинистых сорбентов с высокоразвитой удельной поверхностью, таких как монтмориллонит [1]. Монтмориллонит составляет основу бентонитов и относится к слоистым алюмосиликатам с расширяющейся ячейкой. По результатам исследований [2], емкость катионного обмена монтмориллонита находится в пределах 0,7–1,0 мг-экв/г.

Дополнительное увеличение сорбционной емкости природных сорбентов возможно за счет модификации поверхности различными соединениями, способными образовывать с катионами металлов малорастворимые или комплексные соединения [3].

Целью данной работы было создание на основе монтмориллонита сорбентов с повышенной сорбционной емкостью, позволяющих извлекать ионы тяжелых цветных металлов и их коллоидные соединения до существующих нормативов сброса в окружающую среду.

В работе изучена возможность выделения катионов меди (II) из водных растворов с помощью модифицированных гидрозолей монтмориллонита. Работа включала следующие этапы: синтез модифицированных монтмориллонитов, сравнение их сорбционных характеристик с природными монтмориллонитами, построение изотерм адсорбции и вычисление констант адсорбционного равновесия, определение влияния солевого фона раствора на процесс сорбции.

Природные коллоидные сорбенты, использованные в работе, представляли собой гидрозоль монтмориллонита Зыряновского месторождения в Na-форме, обладающие наиболее высокой удельной поверхностью и адсорбционными характеристиками. Монтмориллонит относится к слоистым алюмосиликатам с расширяющейся структурной ячейкой состоящей из трехслойных пакетов, в которых одна сетка октаэдров оксида алюминия сочленяется с двумя сетками кремнекислородных тетраэдров. При этом на поверхности частиц алюмосиликатов возникает избыточный отрицательный заряд, который уравнивается положительным зарядом гидратированных обменных катионов, расположенных в межпакетных пространствах.

Модификация образцов монтмориллонита была проведена путем их химической обработки растворами сульфата алюминия при различных значениях pH в присутствии органических стабилизаторов поверхности.

За счет фиксации модификатора на поверхности частиц и его проникновения в межпакетное пространство ослабевает взаимодействие между частицами. Реологические исследования показали, что предел текучести монтмориллонита в натриевой форме составил $5,85 \text{ м}^2/(\text{Н}\cdot\text{с})$, а после модифицирования этот показатель снизился до $2,5 \text{ м}^2/(\text{Н}\cdot\text{с})$.

В ходе электрофоретических исследований было установлено, что электрокинетический потенциал (ζ - потенциал) изменялся в пределах от -80 мВ до -100 мВ , в зависимости от концентрации модификатора и стабилизатора.

При разбавлении гидрозоль монтмориллонита самопроизвольно диспергируется до элементарных пакетов толщиной около 10 нм. Удельная поверхность частиц реагента при этом составляет примерно $600 \text{ м}^2/\text{г}$. Таким образом, большая часть поверхности минерала становится фактически внешней поверхностью, легко доступной для адсорбирующихся из водных растворов компонентов органической и неорганической природы.

Эксперименты по адсорбции ионов меди на поверхности частиц дисперсной фазы проводились следующим образом. В модельный раствор сульфата меди вносили гидрозоли монтмориллонита при интенсивном перемешивании. В каждом из экспериментов концентрация гидрозолей монтмориллонита была постоянной и составляла 100 мг/дм³. Концентрация водных растворов сульфата меди изменялась в пределах от 2 до 100 мг/дм³. Величина водородного показателя (рН) модельных растворов составляла 6,5–9,5. Концентрация хлорида натрия, используемого для создания солевого фона раствора, варьировалась в пределах 100–800 мг/дм³.

После тридцатиминутного перемешивания (при установлении динамического равновесия в системе) твердую фазу отделяли центрифугированием. В фугате определяли остаточное содержание катионов меди (II). Эксперименты проводились при температуре 20–22 °С.

Получены изотермы адсорбции меди на модифицированном и природном монтмориллонитах, представленные на рис. 1. Изотермы при рН=6,5 хорошо описываются уравнением Лэнгмюра:

$$A = A_{\infty} \frac{KC}{1+KC},$$

где A – величина адсорбции, мг/г;

A_{∞} – величина предельной адсорбции, мг/г;

K – константа адсорбционного равновесия, дм³/мг;

C – равновесная концентрация в объеме, мг/дм³.

Из рис. 1 видно, что значение максимальной адсорбции A_{∞} для натриевой формы монтмориллонита составляло 40 мг/г, а для модифицированного монтмориллонита – 285 мг/г (соответственно, 1,2 мг-экв/г и 8,9 мг-экв/г).

При увеличении значения рН вид изотерм адсорбции на модифицированном монтмориллоните меняется. Наряду с лэнгмюровскими изотермами появляются S-образная и линейная изотермы (рис. 2).

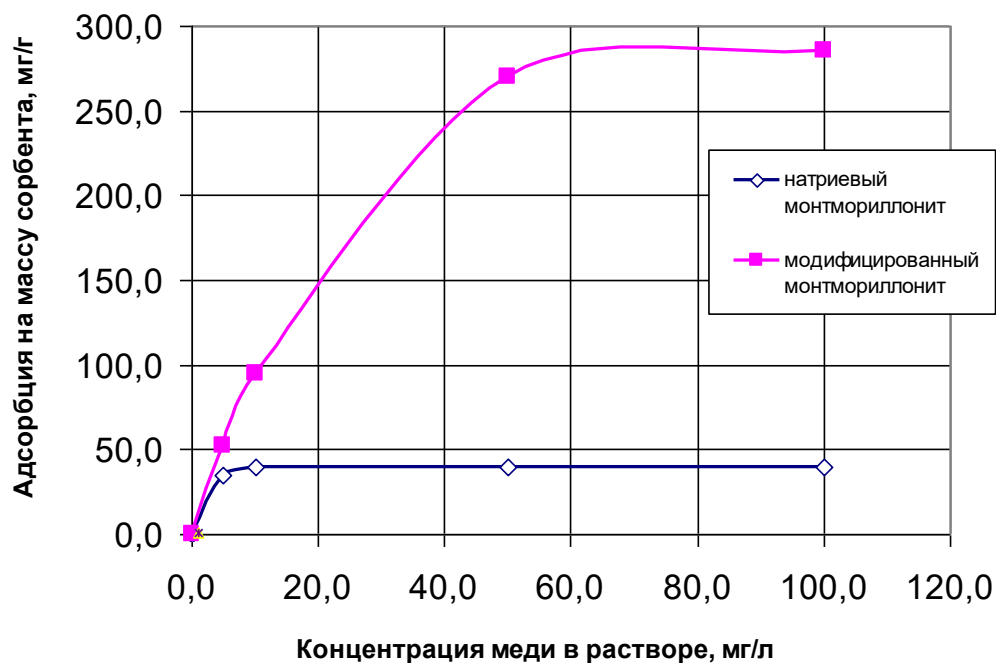


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов меди на поверхности монтмориллонитов.

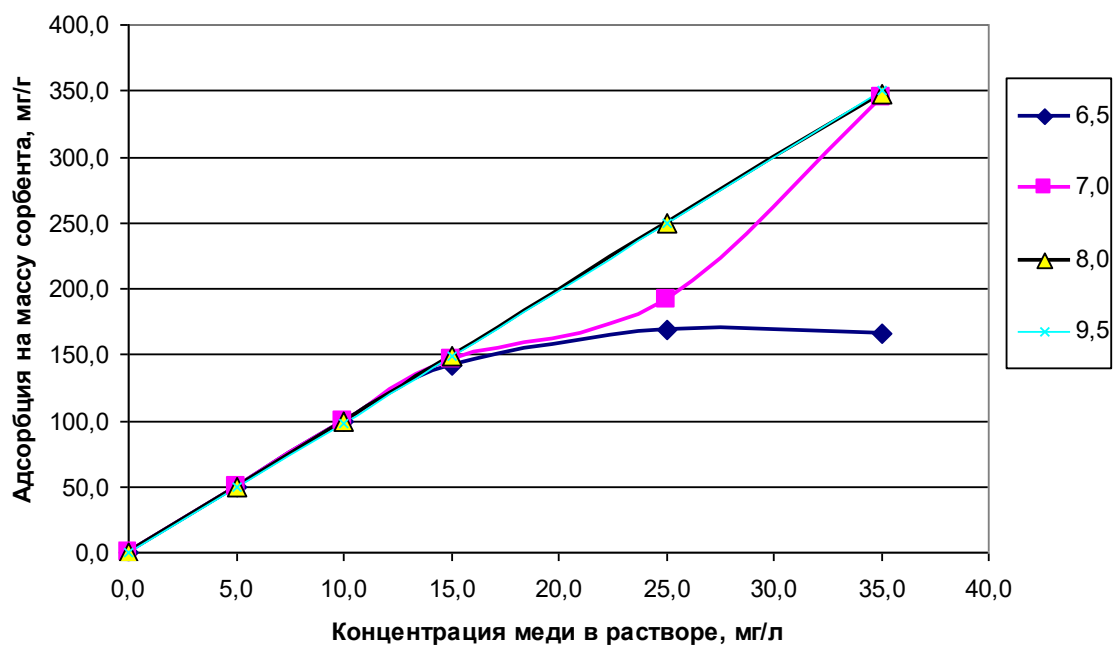


Рис. 2. Влияние рН на вид изотерм адсорбции меди на модифицированном монтмориллоните.

Изменение вида изотерм, по нашему мнению, может быть связано с переходом от адсорбции ионов меди (Cu^{2+}) в области значений рН 6–6,5 к полислойной адсорбции основных форм меди (CuOH^+) (*S*-образная изотерма) при рН=7, и далее к взаимной коагуляции частиц адсорбента с частицами гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (линейная изотерма), образование которого (согласно диаграмме распределения рис. 3) происходит при рН выше 7,0–7,5.

Выделение меди в диапазоне рН от 6,0 до 6,5 происходит по ионообменному механизму, за счет обмена катионов Na^+ на Cu^{2+} , а также адсорбции ионов металла на отрицательно заряженных участках поверхности монтмориллонита. Резкое увеличение значений предельной адсорбции на модифицированных образцах монтмориллонита связано с возрастанием доли сорбционных активных центров на поверхности частиц и в структуре алюмосиликатов.

Для модифицированного монтмориллонита, помимо ионообменного, характерен также и другой механизм. За счет присутствия в его составе модификатора, способного вступать в реакцию гидролиза, помимо обычных гидратированных ионов в структуре монтмориллонита могут закрепляться основные формы меди CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и других металлов. Вовлечение основных форм меди в общую гидроксидную структуру приводит к формированию полислоев на поверхности сорбента. Этими процессами объясняются *S*-образная изотерма полислойной адсорбции при рН=7 и линейные изотермы в диапазоне рН от 8 до 9,5.

По мере протекания указанных процессов смещается адсорбционное равновесие на поверхности алюмосиликатов, что влечет за собой снижение отрицательного заряда поверхности от -80 — -100 мВ до -20 — -30 мВ. При этом происходит интенсивная гетерокоагуляция положительно заряженных форм ионов металлов на слабозаряженной отрицательной поверхности алюмосиликата [4]. Этот процесс сопровождается образованием крупных хлопьев и их осаждением.

В работе изучено также влияние солевого фона раствора на процесс извлечения ионов меди. При рН=6,2 в диапазоне концентраций NaCl от 100 до 800 мг/л были получены изотермы адсорбции, приведенные на рис. 4. Увеличение солевого фона раствора начинает оказывать незначительное негативное влияние лишь при больших концентрациях солей в растворе (500–800 мг/л). В области низких концентраций влияние солевого фона на вид изотермы и степень извлечения меди из раствора не наблюдается.

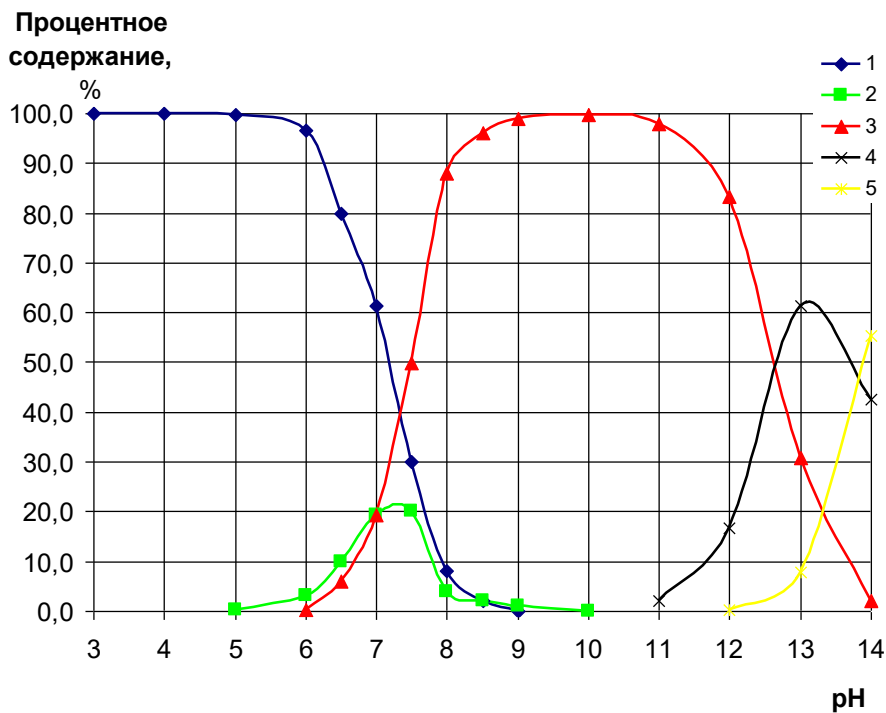


Рис. 3. Диаграмма распределения форм меди в зависимости от величины pH:

1-Cu²⁺, 2-CuOH⁺, 3-Cu(OH)₂, 4-Cu(OH)₃⁻, 5-Cu(OH)₄²⁻.

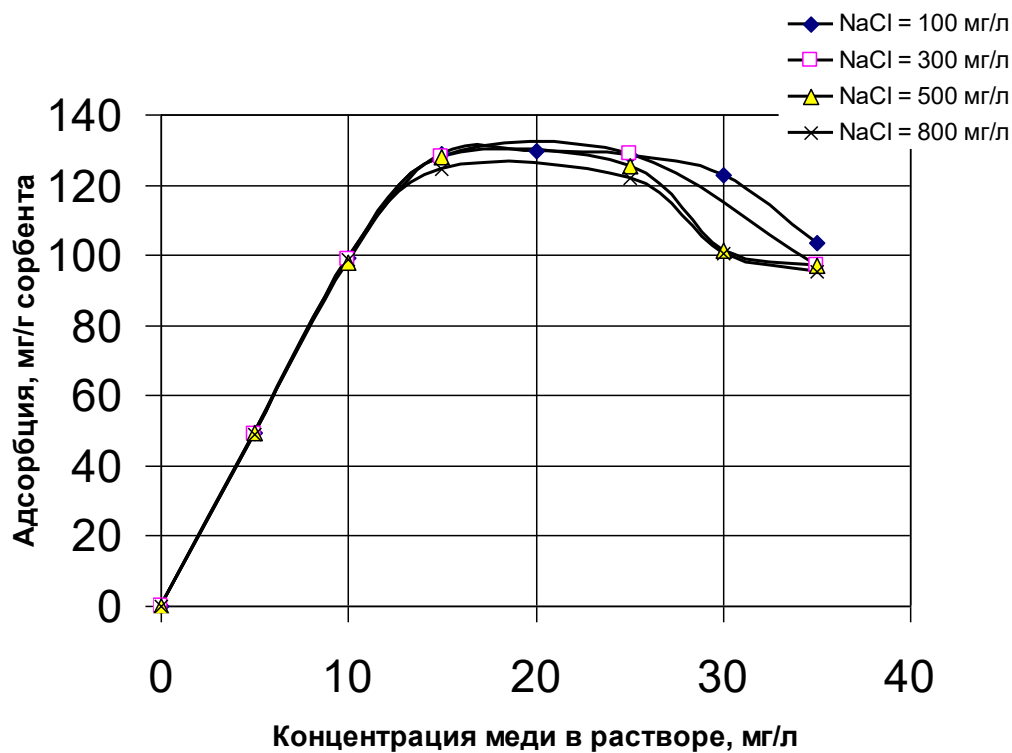


Рис. 4. Влияние солевого фона раствора на ионообменную адсорбцию меди.

Следует отметить, что в сравнении с традиционными ионообменными сорбентами синтезированные нами нанодисперсные сорбенты обладают большей сорбционной емкостью и малой чувствительностью к солевому фону раствора. Так например, максимальное значение статической обменной емкости (СОЕ) для микропористого анионита АН-401 составило 5,62 мг-экв/г. Показано также, что динамическая обменная емкость (ДОЕ) по меди для катионитов КУ-2х8 и КБ-4 в Na-форме соответственно достигала 4,1 и 6,3 мг-экв/г, соответственно [5].

Высокие значения сорбируемости меди, приведенные в ряде работ для некоторых типов ионообменных смол резко снижаются при изменении солевого фона растворов [3]. Например, для селективного к меди катионита СТ-1 при максимальной емкости меди 30 мг/г сорбируемость снижается до 10–16 мг/г при извлечении меди из технологических растворов со сложным солевым фоном.

Модифицированный монтмориллонит, в отличие от ионообменных смол, может быть использован в технологических схемах с применением оборудования для отстаивания и фильтрования на существующих и проектируемых очистных сооружениях. После завершения процесса сорбции и гетерокоагуляции формируются крупные хлопья, удаляемые из системы методами отстаивания и фильтрования. Образующийся осадок по своему составу пригоден для переработки в цементном производстве после технологической операции обезвоживания.

Процесс извлечения металлов из реальных технологических растворов был исследован нами на стоке сложного переменного состава комбината ОАО «Уралэлектромедь».

Было установлено, что наилучших результатов удается достичь при использовании модифицированного монтмориллонита (доза 65 мг/л) совместно с флокулянтom Праестол 650 TP (0,2 мг/л) по технологии контактного осветления обрабатываемой воды.

Контактное осветление проводили на загрузке из кварцевого песка, высота загрузки 210 мм, эквивалентный диаметр зерен кварцевого песка 1,5–2 мм, диаметр колонки 30 мм, скорость фильтрования 2,5 дм³/ч.

Приведенные в табл. 1 результаты наглядно показывают высокую эффективность выделения из стока целого спектра тяжелых цветных металлов. Остаточные концентрации металлов соответствуют нормативам сброса в окружающую среду. Для сравнения приведены результаты обработки, достигаемые по известной и широко распространенной технологии известкования.

Таблица 1. Остаточные концентрации металлов после обработки технологической воды известью и модифицированным монтмориллонитом

Обработка	<i>Сu</i> , мг/дм ³	<i>Ni</i> , мг/дм ³	<i>Zn</i> , мг/дм ³	<i>Mn</i> , мг/дм ³	<i>Fe</i> , мг/дм ³	<i>pH</i>
Исходная вода	0,4–0,2	0,4–0,3	0,2	0,2	0,3	8,50
Известь, 20 мг/л	0,21	0,22	0,02	0,049	0,10	9,75
Модифицированный монтмориллонит	<0,01	<0,01	<0,004	0,010	0,03	8,65

Таким образом, в данной работе показана возможность получения эффективных адсорбентов с высокой сорбционной емкостью на основе природного сырья. Модифицированные монтмориллониты могут быть использованы в широком диапазоне значений pH и при различном солесодержании в традиционных схемах водоочистки и водоподготовки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наук. думка, 1981. 208 с.
2. Овчаренко Ф.Д., Поляков В.Е., Тарасевич Ю.И. Ионообменные равновесия и термодинамика ионного обмена на монтмориллоните с участием ионов переходных металлов // Украинский химический журнал. 1975. Т. 41. № 1. С. 5–10.
3. Ермаков Д.В., Свиридов А.В., Ибатулина Ю.Р. Извлечение катионов меди (II) с помощью коллоидных сорбентов // Известия Челябинского научного центра. 2004, № 1 (22). С. 164–168.
4. Свиридов А.В., Ермаков Д.В., Елизаров В.А., Ганебных Е.В. Исследование процессов сорбции катионов никеля и гетерокоагуляции при взаимодействии с высокодисперсными алюмосиликатами. // Международный симпозиум «Чистая вода России-2008», Екатеринбург, 2008, С. 574–580.
5. Формазюк Н.И., Марков В.Ф., Макурин Ю.Н., Иванов П.Н., Брусницина Л.А., Двойнин В.И.. Очистка промышленных стоков от тяжелых металлов: учебное пособие / Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. 85 с.

Сведения об авторах:

Свиридов Алексей Владиславович, к. т. н., доцент кафедры физической, органической химии и нанодисперсных технологий Уральского государственного лесотехнического университета (УГЛТУ), г. Екатеринбург, e-mail: asv1972@mail.ru;

Никифоров Александр Федорович, д. х. н., профессор кафедры водного хозяйства и технологии воды Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19; e-mail: vupper@rambler.ru;

Ганебных Евгения Валерьевна, младший научный сотрудник отдела физико-химических методов исследования Федерального государственного унитарного предприятия Екатеринбургский медицинский научный центр, e-mail: e-v-g@e1.ru;

Елизаров Валерий Анатольевич, аспирант кафедры физической, органической химии и нанодисперсных технологий УГЛТУ, e-mail: eco-plus777@mail.ru.