

В.В. СПИВАК, аспірант, **І.М. АСТРЕЛИН**, докт. техн. наук,
Н.М. ТОЛСТОПАЛОВА, канд. техн. наук, НТУУ «КПІ»,
м. Київ, Україна

АДСОРБЦІЯ ЙОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ПРИРОДНИМИ ТА МОДИФІКОВАНИМИ БЕНТАНОЇДАМИ

Проведено порівняльний аналіз сорбційних властивостей природного та модифікованого сапонітового мінералу Ташківського родовища Хмельницької області. Досліджено вплив фізико-хімічних і технологічних умов реалізації процесу сорбції йонів важких металів з водних систем – величини рН розчинів, дози глинистого реагенту і тривалості дії останнього, концентрації металевих поліютантів у забруднених водах. Обґрунтовано раціональний режим процесу. Знайдено значення граничної адсорбції за рівнянням Ленгмюра. Теоретично обґрунтована можливість створення технології очищення природних та неагресивних промислових стічних вод від поліютантів даного виду.

The comparative analysis of sorption properties of natural and modified Tashkov bowlingite mineral deposit in the Khmelnytskyi region is conducted. Influencing of physicochemical and technological conditions of realization process sorption ions of heavy metals from the water systems is explored. The rational operating conditions were grounded. The value of maximum adsorption is found after the Langmuir equation. The possibility of creation technology of cleaning the natural and non-aggressive industrial flow waters from this kind of pollutant was grounded in theory.

Вступ. В умовах формування сталого суспільства концепція мінімізації шкідливого впливу людства на гідро-, біо- та атмосферу є однією з найактуальніших. Знешкодження відходів очищення забруднених природних та промислових стічних вод – одна з умов забезпечення екологічного благополуччя планети.

Однією з основних проблем, пов'язаних зі станом оточуючого середовища, є забруднення ґрунтів і природних вод органічними речовинами, важкими металами, радіонуклідами та їх сполуками, яке відбувається внаслідок швидкої індустріалізації та втручання сучасних технологій в життя природи і людини. В групу найбільш небезпечних поліютантів, за результатами досліджень Американського агентства захисту навколишнього середовища, ввійшли кадмій, хром, мідь, свинець, нікель та цинк [1]. Згубний вплив йонів важких металів на живу природу полягає в наступному:

- біоаккумуляція та накопичення йонів важких металів в організмі по-

рушує нормальне фізіологічне функціонування живих організмів та становить загрозу для їх життя;

- важкі метали проявляють токсичність навіть при низькій концентрації і можуть зберігати здатність негативного впливу протягом тривалого часу;
- йони важких металів володіють специфічними токсичними властивостями і являються стійкими забруднювачами з кумулятивною дією (деякі з металів у водних розчинах утворюють синергетичні суміші, токсичні властивості яких перевищують аналогічні властивості окремих компонентів).

Гальванічне виробництво є одним з найбільш поширених та небезпечних антропогенних забруднювачів навколишнього середовища. Це пов'язано з утворенням висококонцентрованих токсичних стічних вод, орієнтовний об'єм яких в Україні сягає понад 500 млн. м³ на рік [2]. Гальванічні стоки містять солі важких та кольорових металів, кислоті, луги, поверхнево-активні речовини. Джерелом забруднення природних та промислових стічних вод йонами важких металів є також хімічна, металургійна, машинобудівна, текстильна та інші галузі промисловості. Оскільки вказані полютанти є токсичними та небезпечними для здоров'я та життя людини і тварин, то проблема очищення забруднених водних систем від них до нормативних показників є вкрай актуальною.

Критичний аналіз існуючих на сьогоднішній день технологій та різноманітних принципів очищення водних розчинів показує, що на даний час не існує універсальної ефективної технології видалення йонів металів з водного середовища. Це обумовлюється занадто широким діапазоном в реальній практиці складу та концентрацій металевих і суміжних полютантів в забруднених водах різного походження і, таким чином, виникненням найчастіше непереборних труднощів при спробах застосувати суто типові, уніфіковані підходи до їх ефективного очищення. Отже, є доцільним дослідити нові технологічні прийоми виділення йонів важких металів з водних систем і розширити перелік можливих засобів вирішення заданої екологічної проблеми.

В цьому плані значний інтерес представляє використання природних дисперсних мінералів в процесах очищення водних систем різного генезису від йонорозчинних речовин. Широкий набір селективних йонообмінників, їх дешевизна, наявність ефективних методів регулювання сорбційних та йонообмінних характеристик – всі ці фактори сприяють застосуванню природних дисперсних мінералів для підготовки та очищення води в різноманітних галузях промисловості та народного господарства.

Використання в якості адсорбентів дисперсних глинистих мінералів, зокрема з класу бентонітів, є технологічно ефективним, екологічно безпечним та економічно вигідним в умовах України, так як наявна досить потужна вітчизняна сировинна база бентонітових покладів на Півдні та Заході країни, яка представлена, в основному, сапонітовими породами. Можливість різноманітної модифікації активної поверхні мінеральних сорбентів дає змогу в декілька разів покращувати їх селективність, сорбційні та йонообмінні характеристики [3].

Постановка проблеми. На сьогодні розроблені різноманітні методи вилучення йонів важких та перехідних металів із водних систем, які відрізняються між собою за ефективністю, вартістю, складністю апаратурного оформлення та способом реалізації тощо. Багато з них орієнтуються на використання закордонних сорбентів, або потребують імпортування сировини для виготовлення останніх. Однак, враховуючи економічну ситуацію в Україні, концепція імпортозаміщення сировини в різних галузях промисловості є вкрай актуальною. Тому дослідження вітчизняної мінералогічної сировинної бази та створення технологій її ефективного використання, зокрема у виготовленні сорбентів для водопідготовки та водоочищення – актуальна проблематика на даний час.

Дана робота присвячена дослідженню сорбційних характеристик бентаноїдів Ташківського сапонітового родовища Хмельницької області та перспективних напрямків їх використання в процесах очищення забруднених вод від йонів важких металів.

Методика дослідження. Дослідження процесу сорбції купруму, нікелю, кобальту, мангану та хрому з водних середовищ в статичних умовах проводили методом окремих наважок.

В ході експериментів варіювали такими параметрами як рН водного середовища в інтервалі 2...10, доза адсорбенту – 0,1...1 г на 100 см³ модельної води, концентрація вихідного розчину 20...150 мг/дм³ та тривалість процесу сорбції (5 хв...4 год). Температура розчинів становила 18 ± 2 °С [4].

По закінченні процесу сорбції розчини відділяли від твердої фази фільтруванням. Залишкову концентрацію металу в фільтраті визначали спектрофотометрично на КФК-2-УХЛ4.2.

Активацію глинистого мінералу (сапоніту з класу бентаноїдів) проводили соляною кислотою. Наважку сапоніту масою 50 г поміщали в конічну ко-

лбу ємністю 250 см³ та приливали 20 %-вий розчин соляної в кількості 135 см³ (співвідношення Т : Р = 1 : 3). Реакційну масу кип'ятили протягом 2-х годин, після чого відфільтровували, промивали і сушили 3 години при 105 °С.

Модифікування сорбенту проводили методом послідовної кислотно-основної активації. Для цього активованій соляною кислотою мінерал, відмитий та висушений, заливали 1н розчином аміаку у співвідношенні Т : Р / 1 : 5 і струшували у шейкері протягом години при кімнатній температурі. Після чого реакційну суміш відфільтровували на лійці Бюхнера, відмивали до встановлення нейтрального рівня рН промивних вод та висушували при температурі 105 °С.

Дослідження ефективності сорбції йонів важких металів на модифікованих зразках сапоніту проводили за вище описаною методикою та в тій же послідовності технологічних операцій, що й для природного мінералу.

Результати експериментів. В першу чергу, визначали вплив рН водного середовища на ефективність сорбційного вилучення полютанту, аби оперувати в подальших експериментах оптимальним його значенням (рис. 1).

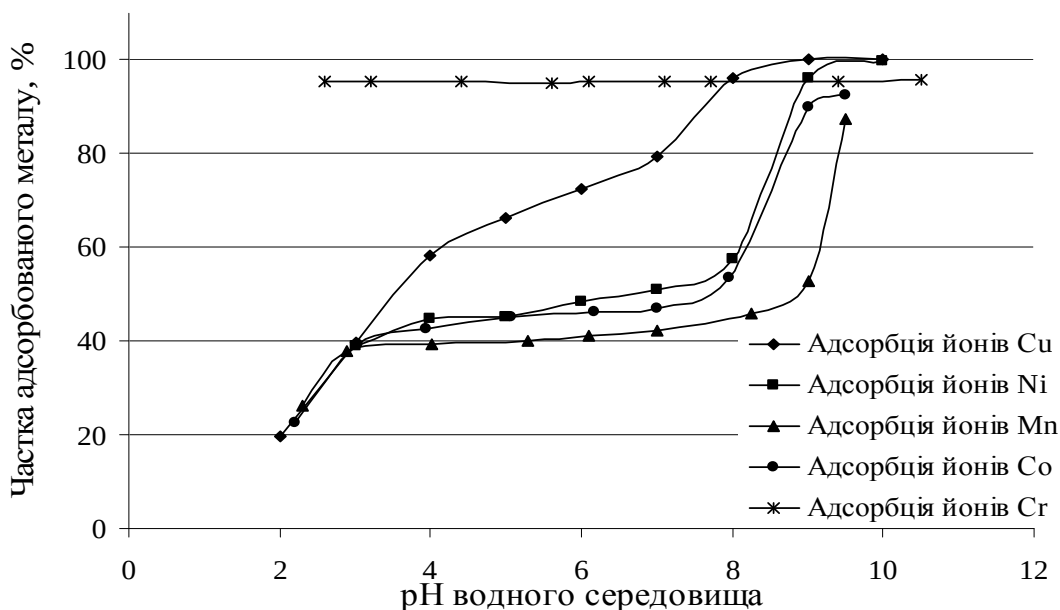


Рис. 1. Залежність ефективності адсорбції йонів важких металів від рН водного середовища

Як видно з графіка, оптимальні значення рН знаходяться в інтервалі 7...8 для всіх металів. При рН > 8 визначати ефективність сорбції йонів металів сапонітом недоцільно, так як за таких умов у розчині перебігає утворення гідроксидних комплексів виду $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$, CuOH^+ , $\text{Cu}_2\text{OH}^{3+}$,

$\text{Cu}(\text{OH})_2$, NiOH^+ , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ тощо. Ці хімічні перетворення спостерігаються навіть візуально – забарвлені пластівці гідроксидів розподіляються в об'ємі досліджуваного розчину і повільно осідають або ж залишаються в завислому стані. В подальших дослідках орієнтувалися на типові стічні води з показником кислотності, близьким до нейтрального (рН 6...8) – це не агресивне середовище, що є позитивним фактором стосовно корозійного впливу на технологічну апаратуру.

Наступним етапом дослідження було виявлення впливу кількості (дозы) адсорбенту на глибину протікання сорбції. Як видно з графіка (рис. 2), ефективність адсорбції зростає при збільшенні дози адсорбенту, що пояснюється збільшенням поверхні, на якій проходить сорбція. Відмічаємо відставання приросту питомої адсорбції від приросту маси адсорбенту, що вказує на переважно поверхневий характер сорбції.

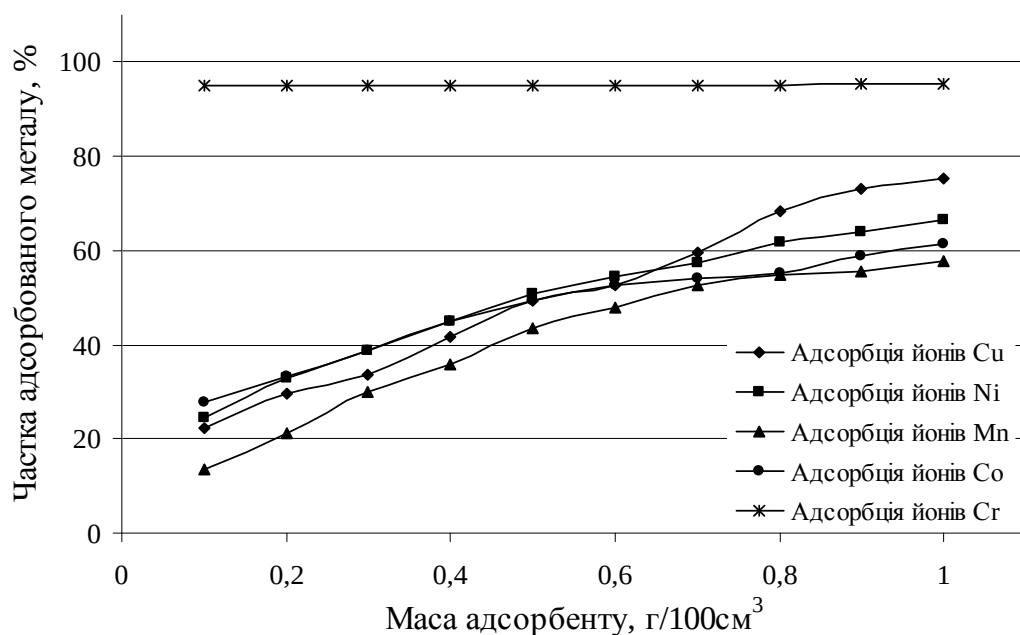


Рис. 2. Залежність ефективності адсорбції іонів важких металів від дози адсорбенту.

Такий параметр як доза адсорбенту, не може бути універсально визначеним. Тому в залежності від початкової та бажаної кінцевої концентрації політанта у водній фазі, кількість глинистого мінералу, що подається для очищення, може варіюватися, але в середньому найоптимальнішою є 5 г/дм^3 при концентрації забруднювача 100 мг/дм^3 .

Наступним кроком було встановлення залежності величини адсорбцій-

ного вилучення неорганічних поллютантів з модельних розчинів від часу контакту сапоніту з забрудненою водою.

Як видно з графіка (рис. 3), процес сорбції проходить за двома механізмами, розділеними в часі. В перші 20...30 хв. йони займають вільні активні центри на поверхні сапоніту, після чого швидкість процесу помітно знижується і починається адсорбція в порах мінералу, де й має помірний розвиток до встановлення сорбційної рівноваги, для чого достатньо 3 години. Процес сорбції проходить аналогічним чином для всіх досліджуваних йонів металів, хоч і відрізняється за ефективністю з причини різного ступеня стійкості йонів у водному розчині.

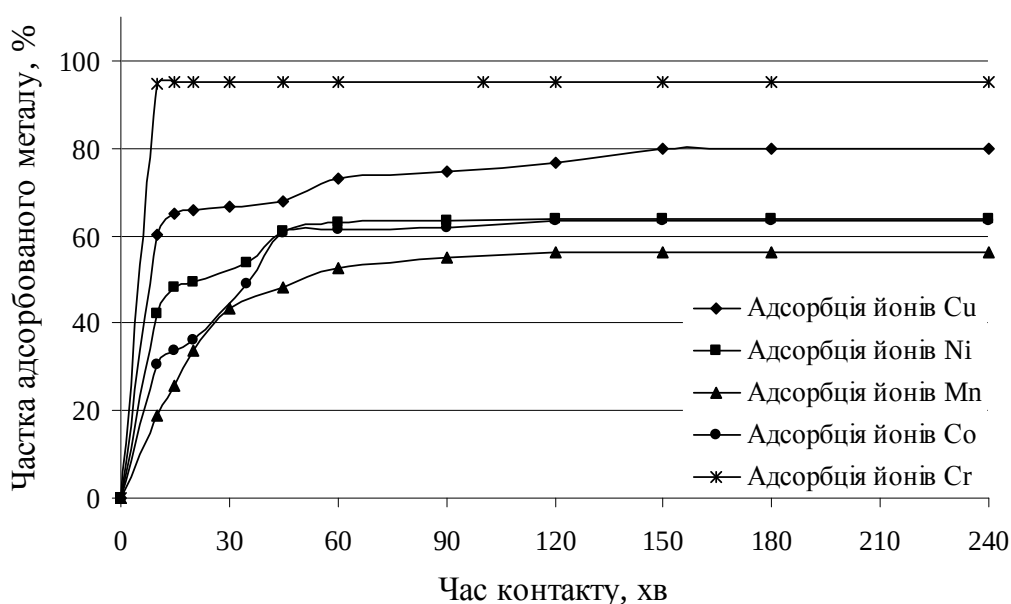


Рис. 3. Залежність ефективності адсорбції йонів важких металів від часу контакту розчину з адсорбентом

Побудова ізотерми адсорбції базувалась на досліді з визначення залежності ефективності сорбції йонів металів від їх концентрації в розчині. При збільшенні концентрації йонів металу ефективність адсорбції зменшується, так як відбувається насичення (заповнення) поверхні мінералу адсорбатом. Збільшення дози адсорбенту покращує ефективність сорбції, проте приріст маси адсорбенту випереджає приріст ефективності вилучення поллютанту, що підтверджує превалюючий поверхневий характер сорбції (рис. 4).

Дослідження ефективності сорбції йонів важких металів на кислотно активному (КА) сапоніті проводили за вище описаною методикою та в тій же послідовності технологічних операцій, що й для природного мінералу.

Як показали результати експерименту, сорбційна здатність сапоніту піс-

ля кислотної активації по відношенню до даного виду поллютантів значно знижується, приблизно вдвічі.

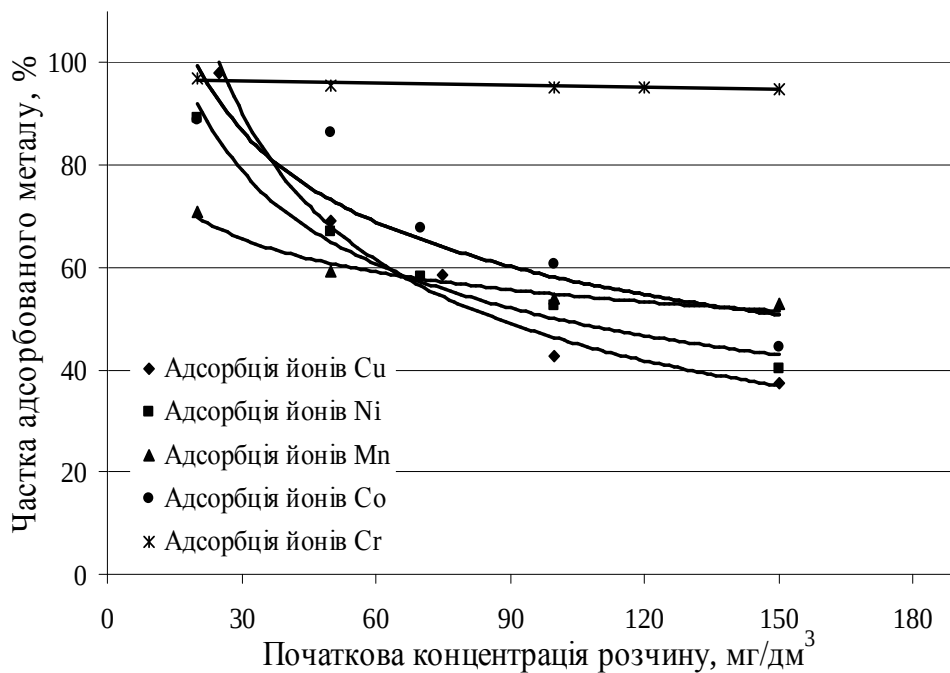


Рис. 4. Залежність ефективності адсорбції йонів важких металів від початкової концентрації поллютанту у воді

Тому, вважаючи недоцільним приводити всі результати досліджень, представимо лише залежність ефективності сорбційного вилучення йонів купруму, нікелю та кобальту з модельних розчинів в залежності від часу контакту адсорбенту із забрудненою водною системою (рис. 5). Решта умов, такі як рН водного середовища, концентрація забруднювача та доза адсорбенту, приймалися такими, які були визначені як оптимальні із попередніх дослідів.

Як видно з графіка (рис. 5), характер кривих аналогічний отриманим при дослідженні сорбції на природному сапоніті, тільки ефективність вилучення забруднювача значно нижча. Так само найбільш інтенсивно процес проходить в перші 30 хвилин, потім спостерігається значне зниження швидкості. Рівновага настає практично вже після першої години контакту адсорбенту з водною фазою. Відмінність також полягає ще й в тому, що після проходження сорбції, рН водного середовища значно зменшується (приблизно з 7 до 4...3,5), що не спостерігалось у випадку з природною глиною. Це свідчить про перехід в розчин йонів H^+ з поверхні сапоніту. Отже, механізм сорбції змінився з фізичного на йоннообмінний. Це і призвело до значного зниження ефективності очищення, тому що йони металу не просто насичували поверхню мінералу, а конкурували за активні центри з йонами H^+ , які їх зайняли під

час кислотної активації.

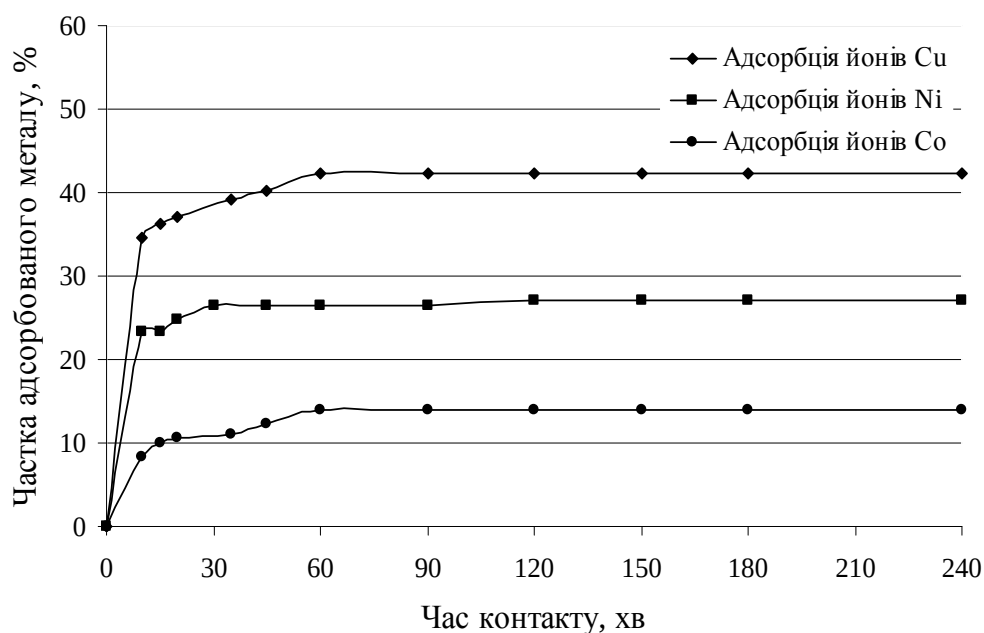


Рис. 5. Залежність ефективності адсорбції на КА-сапоніті йонів важких металів від часу контакту розчину з адсорбентом

Як було встановлено, заряд поверхні сапоніту, як і більшості глинистих мінералів, від’ємний. Після активації відбувається зміна знаку заряду поверхні, що свідчить про закріплення на поверхні мінералу позитивно заряджених йонів гідрогену. За таких умов виникає ще одна перепона для сорбції йонів металів – електростатична, внаслідок однакового заряду адсорбенту і адсорбтиву. Аби відновити сорбційну здатність сапоніту по відношенню до йонів металу, було проведено спробу замінити обмінні йони гідроксонію на інші, більш споріднені до полютанту, йони (наприклад, за розміром). Для цього кислотньоактивованій мінерал обробляли розчином аміаку (процедура кислотньо-основної активації описана в розділі методика досліджень). В результаті йонного обміну H^+ переходить в розчин, а NH_4^+ закріплюється на поверхні сапоніту. Внаслідок такої обмінної взаємодії проходить зменшення ефективного радіусу пор. Макропори є по суті «тунелями», що утворюються під час кислотної активації і відкривають доступ до закритих мікропор – це підтверджується зростанням питомої поверхні адсорбенту після обробки соляною кислотою з 80 до 235 m^2/g (виміряно по азоту). Проте, незважаючи на збільшення питомої поверхні, спостерігається погіршення сорбції йонів металу на КА-сапоніті. Цей факт, на нашу думку, пояснюється тим, що йони транзитом проходять крізь канали макропор і не затримуються в поровому просторі. Пі-

сля вбудови в макропору замість H^+ йонів NH_4^+ , вона стає важкопрохідною для йонів металу, тому вони затримуються в ній. Паралельно з цим відбувається збільшення ефективного радіусу мікропор. Йони амонію, витіснивши менші йони гідроксонію, розклинюють пору, роблячи її більш доступною для проникнення йону металу. Таким чином, обробка КА-сапоніту розчином аміаку призводить до усереднення ефективного радіусу пор – і макро-, і мікропори наближаються до мезопор. Мереживна мезопориста структура сорбенту є найоптимальнішою для вилучення йонів металів із забруднених водних систем.

Отриманий кислотноосновноактивований (КОА) мінеральний сорбент досліджували на предмет сорбційної спорідненості до йонів важких металів за раніше описаною методикою, дотримуючись аналогічної послідовності всіх стадій. Результати математико-статистичної обробки експериментальних даних вказують на те, що на модифікованій поверхні мінералу перебігає йонообмінна адсорбція. Також відмічено підвищення величини граничної адсорбції після кислотноосновної активації сапоніту (рис. 6).

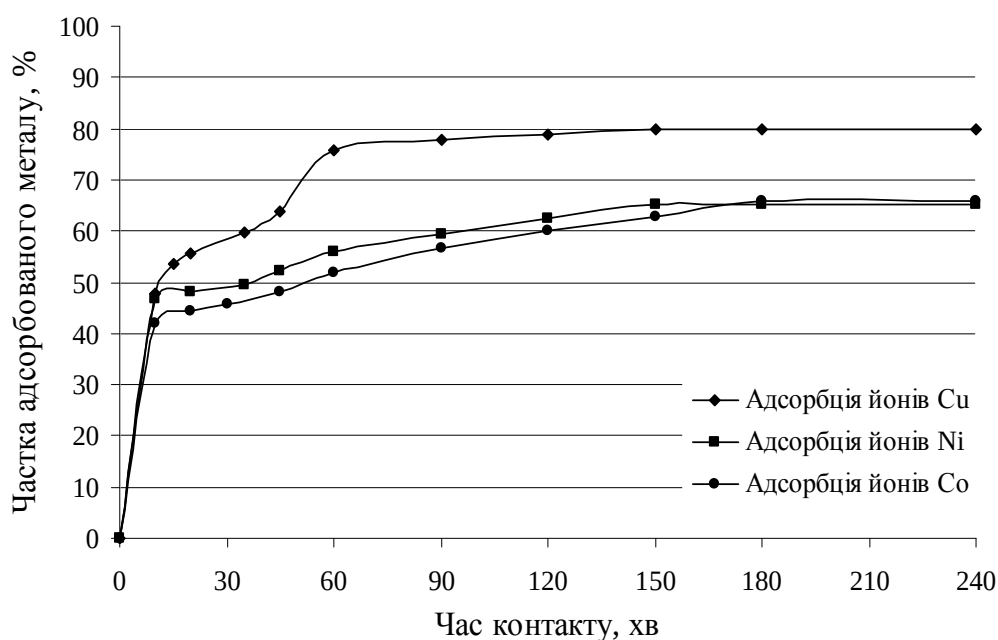


Рис. 6. Залежність ефективності адсорбції на КОА-сапоніті йонів важких металів від часу контакту розчину з адсорбентом

Для описання ізотерми адсорбції йонів досліджуваних металів на природній та модифікованій поверхні сапоніту, використовували рівняння Фрейндліха та Ленгмюра. Розраховані теоретичні рівняння ізотерм адекватно описують реальний процес, розходження між теоретичними і експериментальними даними не перевищувало 5 %.

Діаграми (рис. 7, 8) наглядно відображують зміну сорбційних характеристик сапоніту в результаті модифікування його різними реагентами.

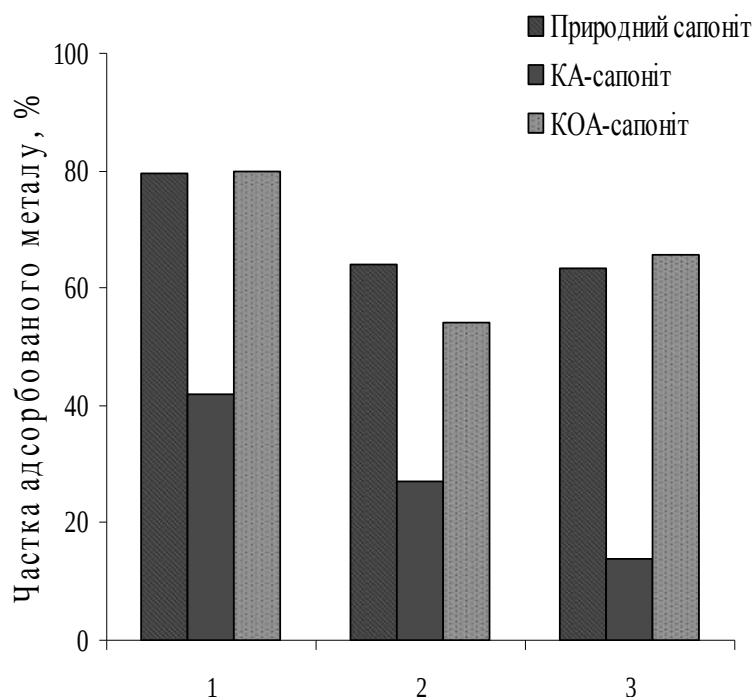


Рис. 7. Зміна ефективності очищення забруднених водних систем від йонів металів сапонітом внаслідок модифікування:

1 – за йонами купруму; 2 – за йонами нікелю; 3 – за йонами кобальту.

Висновки.

Досліджено вплив технологічних параметрів на процес сорбції йонів важких металів, а саме купруму, нікелю, мангану, кобальту та хрому, із забруднених водних систем на природному та модифікованому сапоніті та визначено оптимальні умови проведення процесу.

Порівняно ефективність сорбційного вилучення полютанту з водного середовища природними, кисло- та кислотноосновноактивованими бентаноїдами Ташківського родовища.

Запропоновано механізм адсорбційної взаємодії йонів металів з сапонітовим сорбентом, опираючись на експериментально виявлені зміни фізичних та структурних характеристик мінералу в результаті його модифікування та фізико-хімічних показників очищуваних водних систем. А саме – сорбція на природному мінералі носить фізичний характер, а модифікування сапоніту мінеральними кислотами та основами змінює його на йонообмінний.

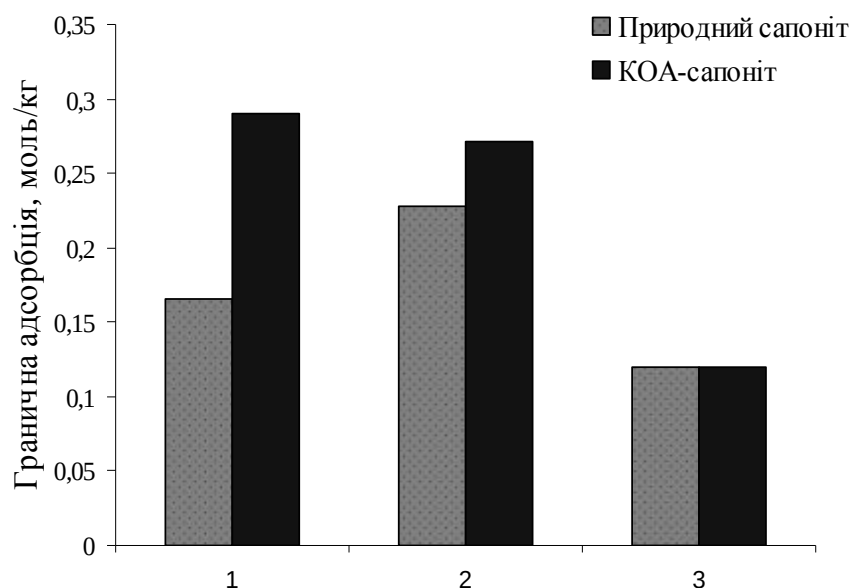


Рис. 8. Зміна значення граничної адсорбції на сапоніті внаслідок його активування: 1 – за йонами купруму; 2 – за йонами нікелю; 3 – за йонами кобальту

Подальші експерименти будуть спрямовані на встановлення оптимальних режимів активації сапоніту, підбір модифікуючого агенту та виявлення залежності між цими параметрами та сорбційною здатністю мінералу до різних класів полютантів. Дослідження матимуть на меті створення технології отримання мінерального сорбенту з вітчизняної сировини для очищення забруднених водних систем різного генезису.

Список літератури: 1. Kratochvil D. Advances in the biosorption of heavy metals / D. Kratochvil, B. Volesky // Trends. Biotechnol. – 1998. – Vol. 16, № 7. – P. 291. 2. Пляцук Л.Д. Аналіз технологій очистки гальванічних стоків в Україні / Л.Д. Пляцук, О.С. Мельник // Вісник СумДУ. – 2008. – № 2. – С. 116 – 121. 3. Трифонова М.Ю. Структурно-сорбционные свойства природных и модифицированных слоистых силикатов с жесткой структурной ячейкой / М.Ю. Трифонова, Ю.И. Тарасевич, С.В. Бондаренко // Химия и технология воды. – 2008. – Вып. 3. – С. 293 – 302. 4. Veli S. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay / S. Veli, B. Alyuz // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – V. 149. – P. 226 – 233. 5. Choy J.H. Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications / J.H. Choy, S.J. Choy, T. Park // Applied Clay Science. – 2007. – Vol. 36. – P. 122 – 132.

Поступила в редколлегию 22.03.10