

УДК 553.611.6:908+628:314.3

Співак В.В., Бабчук М.М., Астрелін І.М., Алексеев О.Ф. (Україна, Київ)

УКРАЇНСЬКІ ДИСПЕРСНІ МІНЕРАЛИ В ПРОЦЕСАХ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

Вступ

Збереження водних ресурсів є одним з нагальних завдань людства. Зріст економічного розвитку потребує значних водних ресурсів. За даними доповіді ЮНЕСКО „Water for people. Water for life” на потреби сільського господарства, промисловості і побуту щорічно необхідно 70, 22 та 8 % доступної свіжої води відповідно, що призводить, в свою чергу, до генерування великої кількості стічних вод, які містять безліч поллютантів. Серед таких поллютантів можна виділити дві поширені групи, які мають значний негативний вплив на оточуюче середовище і відповідно на живі істоти – це важкі метали та органічні сполуки (серед останніх особливе місце займають синтетичні барвники).

Аналіз літератури щодо найбільш поширених методів видалення іонів важких металів з води показав, що основними технологічними напрямками вирішення цієї проблеми є різноманітні електрохімічні технології, зворотній осмос та ультрафільтрація, екстракція, хімічне осадження, коагуляційні та флокуляційні технології, флотажія, мікробіологічні технології, сорбційні та іонообмінні технології [1].

Обробка стічних вод текстильної, шкіряної, паперової, поліграфічної, харчової, фармацевтичної, косметичної промисловості та багатьох інших, що містять розчинні барвники, є більш складним завданням. Без відповідної обробки барвники є досить стійкими в оточуючому середовищі протягом тривалого часу. Так, за даними роботи [2] напіврозклад реактивного голубого (RB19) внаслідок гідролізу складає близько 46 років при рН 7 і температурі 25 °С. Завдяки низькій біодеградації барвників в аеробних умовах, особливо барвників, що містять азогрупи, звичайна біологічна обробка не може бути застосована [2]. Тому дослідження з проблеми знебарвлення таких стоків були спрямовані на використання різних фізико-хімічних та хімічних методів, таких як сорбція, окиснення, озонування, коагуляція, флокуляція, мембранні процеси та інше [3]. Вибір методів очищення залежить від типу забруднювача, а також від його концентрації.

Процес сорбції є одним з альтернативних та найефективніших методів видалення як важких металів, так і барвників із стічних вод, перш за все, з економічної точки зору, особливо якщо адсорбент є поширеним та дешевим. Найбільш ефективним сорбентом багатьох поллютантів є активоване вугілля (АВ), ефективність якого залежить від типу вуглецевого матеріалу та від характеристики стічних вод. Проте активований вуглець є досить коштовним в сорбційних циклах, тому варто знайти менш коштовний, відносно ефективний та легкодоступний матеріал для видалення поллютантів з водних систем. Вартість АВ в залежності від сировини, технології, країни виробника лежить у межах від 1,5 до 20 доларів за кг. В той же час інші сорбенти, такі як, летка зола, торф, фуллерові землі, оксиди мангану, бентоніти та інші мають вартість на рівні 0,03-0,12 доларів за кг [4]. Серед дешевих сорбентів глинисті мінерали займають одну з перших позицій [5]. З багатьох природних алюмосилікатів бентонітові (монтмориллонітові) глини знайшли переважне застосування. На території України виявлено близько 100 родовищ і проявів бентонітових глин усіх генетичних типів. Метою даної роботи було вивчення можливостей застосування бентонітової (сапонітової) глини Ташківського родовища Хмельницької області України в процесах водоочистки від поллютантів різної природи.

Матеріали і методи

В якості природного сорбенту в роботі використовували зразки бентонітової (сапонітової) породи Ташківського родовища Хмельницької області України [6]. Родовище відноситься до єдиного у світі з промисловими запасами понад 40 млн.т.

Хімічний склад породи визначали методом кількісного енергодисперсійного мікроаналізу на приставці INCA Energy SEM (Oxford Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy Detector). Рентгенофазовий аналіз сапонітової породи досліджували на дифрактометрі ДРОН-3 в Со-К α випромінюванні. Ідентифікацію мінерального складу проводили у відповідності з картотекою ASTM [7, 8].

Інфрачервоні спектри знімали на приладі Specord-75 (Німеччина) методом пресування таблеток з КВг. Віднесення полос проводили згідно [9].

Термічний аналіз проводили на термоаналізаторі Derivatograf Q-1500 в інтервалі температур 20 - 1300 °С в платиновому тиглі.

Активування природної глини проводили хлорводневою кислотою різних концентрацій, а також на ультразвуковому пристрої УЗДН-2Т при частоті коливань 22 кГц.

Дослідження впливу технологічних параметрів на процес сорбції купруму, нікелю та кобальту із забруднених водних систем, а саме таких як рН водного середовища, час контакту з адсорбентом, концентрація політанту у воді, доза адсорбенту проводили в статичних умовах методом окремих наважок. Робочий діапазон концентрацій солей в перерахунку на метал складав 20-150 мг/дм³. Кількість адсорбенту варіювали в межах 0,1...1 г/100 см³ досліджуваного розчину. Залишкову концентрацію металу в фільтраті визначають спектрофотометрично.

Дослідження процесу сорбції барвників (метиленового блакитного та активного яскраво-червоного 5СХ) також проводили в статичних умовах в залежності від рН розчину, вихідної концентрації барвника, тривалості процесу сорбції, співвідношення тверде : рідке в суспензії глини і 0,1 М розчину FeCl₃, дози суспензії та інших факторів.

Водні розчини солей важких металів (Cu(NO₃)₂, CoSO₄, NiSO₄) та барвника активного яскраво-червоного 5 СХ готували на бідистіляті.

Результати та їх обговорення

Склад сапонітової породи (мас.%) представлений наступними елементами: О 46,82...59,05; Mg 5,88...7,12; Al 6,58...7,86; Si 18,51...22,28; К(Na) 0,25...0,92; Са 0,76...2,19; Ті 0,37...0,55; Fe 6,71...17,02.

Основними складовими бентонітової глини є: кварц, анатаз, кальцит, гематит і смектит (сапоніт) з рядом базальних рефлексів 001 (1,487 нм), 002 (0,732 нм), 003 (0,483 нм), 004 (0,363 нм), 005 (0,292 нм). З кристалохімічної точки зору сапоніт вписується в рамки існуючої класифікації триоктаедричних магнеєво-залізистих монтморіллонітів.

ІЧ-спектр сапоніту характеризуються смугами поглинання: 3620 см⁻¹ (валентні коливання ОН); 3420 см⁻¹ і 1620 см⁻¹ (валентні і деформаційні коливання міжшарової Н₂О); 1080 см⁻¹ і 1030 см⁻¹ і плечем біля 1100 см⁻¹ (асиметричні коливання Si-O-Si); 640 см⁻¹ (симетричні коливання Si-O-Si); 460 см⁻¹ (деформаційні коливання -Si-O-Mg). В спектрі часто фіксується дуплет 810 - 790 см⁻¹ і смуга 705 см⁻¹, характерні для характеристичних смуг поглинання кварцу, валентні і деформаційні смуги поглинання якого 1084, 1150, 1050, 462 і 512 см⁻¹ накладаються на близькі по частоті смуги поглинання глинистого мінералу.

За даними диференціальних кривих нагріву глиниста порода може бути віднесена до сапонітів. Термоаналітичні криві глини відрізняються від кривих монтморіллонітів, тим, що більшість з них має додатковий слабкий ендотермічний ефект при високих температурах (700 -800 °С). На кривій ДТА виявлений складний ендоефект при температурі 200-250 °С, пов'язаний з втратою міжпакетної води. Процес плавлення сапонітової глини починається при температурі 1100 °С з максимум при температурі 1150 °С.

Питома поверхня зразків, що визначена по адсорбції метанолу, в залежності від концентрації НСІ, що використовувалася для активації, по мірі руйнування структури породи зменшувалася з 314 м²/г для природного сапоніту (фракція 1,25 < d ≤ 1,8 мм) до 240 м²/г при активації 25 %-ою соляною кислотою. В то й же час, питома поверхня, виміряна по адсорбції азоту, збільшувалась при цьому в 3 рази: зі значення 79 м²/г для природного сапоніту до 237 м²/г для зразка активованої глини. Відмінність в значеннях адсорбції при сорбції парів різних сорбатів пояснюється тим, що молекули метанолу сорбуються лише на активних центрах, а молекули азоту сорбуються у порах міжпакетного простору сорбенту.

Вплив рН середовища на сорбційну здатність сапоніту дещо відмінний для різних іонів. Так для кобальту в інтервалі рН 4-8 частка адсорбованих іонів майже не зростає і знаходиться на рівні 43-47 мас. %. Для нікелю та міді відбувається підвищення сорбційної здатності глини при підвищенні рН: для іонів міді майже у 1,5 разів, для нікелю з 45 до 58 мас. %. Це може бути пов'язано із різною стійкістю утворення гідроксоіонів відповідних металів. У більш лужному середовищі процес утворення гідроксидів та гідроксоіонів металів превалює над процесами іонного обміну-сорбції. Найбільш ефективна сорбція іонів металу відбувається при рН 7-8.

Ефективність адсорбції металів з водних розчинів при значеннях рН 7-8 зростає при збільшенні дози адсорбенту, що можна пояснити збільшенням поверхні, на якій проходить сорбція.

Підвищення дози сорбенту з 0,1 до 0,9 г у всіх випадках призведе до зростання абсолютних величин сорбції із 20-30 % до 59-73 % та відповідному зменшенню питомих значень сорбції вказаних іонів металів, що може свідчить про переважно поверхневий характер сорбції.

Так як приріст питомої адсорбції дещо відстає від приросту маси адсорбенту, то можна стверджувати, що сорбція має переважно поверхневий характер і розвивається за двома механізмами, розділеними в часі. В перші 20...30 хв іони металів займають вільні активні центри на поверхні сапонітової породи, після чого швидкість процесу знижується і починається адсорбція в порах сапоніту, де і проходить до встановлення сорбційної рівноваги, для чого достатньо 3 години. При малих рівноважних концентраціях металів адсорбція збільшується пропорційно концентрації, що знаходить своє відображення у прямолінійному ході ізотерми. При збільшенні концентрації іонів металу ефективність адсорбції зменшується, так як відбувається насичення (заповнення) поверхні мінералу адсорбатом, що ще раз підтверджує поверхневий характер сорбції. Розрахунки ізотерм адсорбції за механізмами Фрейндліха та Ленгмюра показали, що процеси сорбції протікають на поверхні сапоніту і носять фізичний мономолекулярний характер (ізотерма Ленгмюра справедлива для всіх вищезгаданих поллютантів).

Активація глинистого мінералу 20% хлорводневою кислотою призводить до значного зменшення ефективності сорбції важких металів (майже вдвічі). В той же час величина граничної адсорбції після кислотної активації сапоніту та переводу його в амонійну форму збільшується (для купруму і нікелю), або залишається незмінною. Найбільш оптимальною дозою глини є 5 г/дм^3 при концентрації забруднювача близько 100 мг/дм^3 . При використанні в якості сорбенту кислотного активованого сапоніту механізм взаємодії між поллютантом і глинистим мінералом змінюється на іонообмінний. Про це свідчить значне зниження рН водної фази, в яку внаслідок іонного обміну переходять іони водню.

Можливість застосування сапоніту для очистки стічних вод від органічних сполук досліджували на прикладі органічного барвника – активного яскраво-червоного 5СХ, якій широко застосовується у текстильних виробництвах.

Для збільшення сорбційних властивостей сорбенту обробку забрудненої води проводили щойноприготовленою суспензією сапоніту в 0,1 М розчині солянокислого заліза ($5 \text{ г сапоніту і } 50 \text{ см}^3 \text{ FeCl}_3$), що активувалася ультразвуком з частотою звукових коливань 22 кГц, при тривалості активації 3 хв. Ультразвукове диспергування застосовувалося для фізичного подрібнення глинистого мінералу. Розчин солянокислого заліза використовували як електроліт для адсорбційної пептизації. В розчині FeCl_3 іоно-пептизатором є іон Fe^{3+} , який може адсорбуватися на частинках глини, добудовуючи їх кристалічну решітку і утворюючи шар потенціал-утворюючих іонів. Результатом пептизації є відокремлення частинок сапоніту і розподіл їх в об'ємі, в результаті створення електростатичних сил відштовхування між частинками.

Ефективність сорбції барвника з розчину, як природною так і активованою глиною, збільшується з підвищенням рН розчину. Цей факт можна пояснити тим, що солі заліза краще проявляють коагулюючу дію при підвищеному рН 7 – 11. Для компенсації цього ефекту дослідження кінетики процесу сорбції барвника з модельних розчинів проводили при рН 7. Із збільшенням дози суспензії ступінь видалення барвника зростає внаслідок збільшення активної поверхні сорбції. Оптимальною дозою суспензії в даному випадку обрано 5 см^3 , оскільки подальше збільшення дози суспензії сапоніту суттєво не впливає на ступінь видалення барвника.

Для визначення залежності ефективності сорбції від тривалості ультразвукової обробки (УЗО) суспензію сапоніту і FeCl_3 піддавали дії ультразвукових коливань різної тривалості. Визначено, що оптимальною є 15-хвилинна тривалість дії ультразвукових коливань. Для дослідження залежності ступеня очищення від відношення об'єму 0,1 М розчину FeCl_3 до 1 г глини в суспензії до 100 см^3 розчину барвника з концентрацією 25 мг/дм^3 додавали по 5 см^3 свіжоприготовленої суспензії з різним співвідношенням в ній Т:Р. При співвідношенні 1: 15 досягається максимальний ступінь видалення барвника, котрий практично не залежить від подальшого зростання концентрації FeCl_3 .

Ефективність видалення барвника із розчину залежить також від концентрації самого барвника – активного яскраво-червоного. Оптимальна концентрація в даному випадку лежить в межах $50\text{-}100 \text{ мг/дм}^3$. Сорбція барвника з розчину відбувається переважно протягом 5 год.

Висновки

Досліджено деякі фізики-хімічні властивості нового дисперсного мінералу Ташківського родовища України – магнієво-залізного монтмориллоніту (сапоніту).

Встановлена принципова можливість вилучення важких та кольорових металів та органічних барвників (на прикладі активного яскраво-червоного 5СХ) із забруднених промислових стоків природним та активованим сапонітом. Завдяки низькій вартості і значним об'ємам покладів сапоніт може бути широко задіяним в процесах водоочистки після проведення додаткових промислових випробувань.

рН є одним із вирішальних факторів адсорбційного процесу, оптимальне значення якого для видалення іонів міді (II), нікелю (II) і кобальту (II) з водного розчину дорівнює 7-8. За рівняннями Ленгмюра та Фрейндліха одержані емпіричні величини процесу сорбції. Ці ізотермічні моделі дуже добре корелюють із практичними результатами.

Обраний спосіб очищення забруднених вод від органічного барвнику дозволяє досягти високого ступеня знебарвлення. Показано, що для видалення з водних розчинів органічних барвників, доцільно проводити попередню кислотну або кислотноосновну активацію глинистого мінералу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Запольський А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / Запольський А.К., Мішкова-Клименко Н.А., Астрелін І.М. та ін. // К.: Лібра, 2000. – 552 с.
2. dos Santos A.B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology / dos Santos A.B., Cervantes F.J., van Lier J.B. // *Bioresource Technology*, 2007. – V.98. - p. 2369–2385.
3. Gupta S.S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review [Текст] / S.S. Gupta, K.G. Bhattacharyya // *Advances in colloid and interface science*. - 2008.- V. 140. - p.114–131.
4. Gupta V.K. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review [Текст] / Gupta V.K., Suhas // *Journal of Environmental Management*. - 2009. - № 7. - p. 396-401.
5. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды [Текст] / Тарасевич Ю.И. – К.: Наукова думка, 1981. – 208 с.; ил.; 22 см.
6. Грицык В.Е. Новая бентонитовая (сапонитовая) провинция Украины и перспективы ее освоения / Грицык В.Е. // Сб. тр. респ. научн.-техн. совещания «Месторождения природных адсорбентов и перспективы их использования в народном хозяйстве УССР» - Киев, 1978. - С.38-41.
7. Powder Diffraction File/ International Centre For Diffraction Data. - Swartmore, Pennsylvania, USA. - 1977.
8. Власов В.С. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты) [Текст] / Власов В.С. Волкова С.А., Вяхирев И.П. и др. [Под ред. В.А. Франк-Каменецкого]. – Л.: Недра. Ленингр. отд-ние, 1983. – 359 с.; ил.; 22см.
9. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов [Текст] / Плюснина И.И. – М.: Изд-во МГУ, 1967. – 192 с.; ил.; 22 см.