

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

Хумарбекулы Ерасыл

Исследование сорбции ионов тяжелых металлов сорбентами на основе
модифицированных природных цеолитов из промышленных сточных вод

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

специальность 7М07204 – Металлургия

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология
специальных материалов»

УДК 669.334(043)

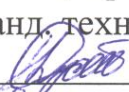
На правах рукописи

Хумарбекулы Ерасыл


МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ


Название диссертации «Исследование сорбции ионов тяжелых металлов сорбентами на основе модифицированных природных цеолитов из промышленных сточных вод»


Направление подготовки 7М07204 – Metallургия и обогащение полезных ископаемых

Научный руководитель
Ассоц. профессор,
канд. техн. наук
 Гусейнова Г.Д.
« 6 » июня 2022 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазНИТУ им.К.И.Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байконурова

Рецензент
д-р.техн.наук.
 Квятковский С.А.
« ___ » июня 2022 г.

Нормоконтроль
канд. техн. наук
 Коныратбекова С.С.
« 9 » июня 2022 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
Заведующая кафедрой МПТиТСМ
доктор PhD, д.т.н., ассоц. профессор
 Челуштанова Т.А.
« 9 » июня 2022 г.

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология
специальных материалов»

7М07204 – Metallurgy and enrichment of useful minerals

**УТВЕРЖДАЮ**
Заведующая кафедрой
МПИ ГСМ доктор PhD, д.т.н.,
ассоц. профессор
Чепуштанова Т.А.
«26» января 2021 г.

ЗАДАНИЕ на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Хумарбекулы Ерасылу

Тема: Исследование сорбции ионов тяжелых металлов сорбентами на основе модифицированных природных цеолитов из промышленных сточных вод

Утверждена приказом Ректора Университета № 2026 от «03» ноября 2020 г

Срок сдачи законченной диссертации: «05» июня 2022 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: патенты, литература по теме исследования – сорбция ионов тяжелых металлов сорбентами на основе модифицированных природных цеолитов из промышленных сточных вод, лабораторное оборудование.

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

а) современное состояние рассматриваемой проблемы переработки из промышленных сточных вод;

б) экспериментальная часть: фотоколориметрический метод определения концентрации ионов металлов в растворах сточной воды.

Перечень графического материала, (темы презентационных слайдов): демонстрационный материал с результатами исследований представлен на 17 слайдах.

Рекомендуемая основная литература:




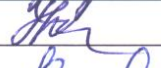

1 Макаров А.В. Адсорбционная очистка металлосодержащих сточных вод модифицированными цеолитами//Студенческий научный вестник Росии.– Краснодар: Изд-во «Пресс-Имидж», 2012.– №1–2012. С. 118–122.

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации


Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки предоставления научному руководителю и консультантам	Примечание
Введение	01.06.2021	
Критический анализ литературы по физико-химическим исследованиям сорбции ионов тяжелых металлов	20.09.2021	
Экспериментальная часть	20.04.2022	
Заключение	20.05.2022	

Подписи

консультанта и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименование раздела	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Введение	Г.Д. Гусейнова, ассоциированный профессор, канд.техн.наук	01.06.2021	
Аналитический обзор литературы		20.09.2021	
Экспериментальная часть		20.04.2022	
Заключение		20.05.2022	
Нормоконтролер	С.С.Коныратбекова, канд. техн. наук.,	08.06.2022	

Научный руководитель _____  Гусейнова Г.Д.

Задание принял к исполнению обучающийся _____  Хумарбекулы Е.

Дата

«26» января 2021 г.

АНДАТПА

Осы диссертациялық жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, әдебиеттерге аналитикалық шолудан, эксперименттік бөлімнен, қорытындыдан, әдебиеттер тізімінен тұрады. Диссертациялық жұмыс 59 бетте баяндалған, 30 суретті және 4 кестені қамтиды.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты—өнеркәсіптік ағынды сулардан модификацияланған табиғи цеолиттер негізінде ауыр металл иондарының сорбенттермен сорбциясын зерттеу.

Зерттеу объектісі: гексаметилдисилазан $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ (ГМС) және тетраэтоксисилан $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ (ТЭОС) модификацияланған клиноптилолит типті цеолит, сондай-ақ өнеркәсіптік өндірістің сарқынды суларынан алынған ерітінділер.

Жұмыста статикалық және динамикалық жағдайларда никель және мырыш иондарын сорбциялау нәтижелері алынды, десорбция процесі және сорбенттерді қайта пайдалану зерттелді. Модификацияланған алюмосиликаттарда ауыр металл иондарының адсорбция процесіне физикалық–химиялық зерттеулер жүргізілді.

АННОТАЦИЯ

Настоящая диссертационная работа состоит из задания, введения, аналитического обзора литературы, экспериментальной части, заключения, списка литературы. Диссертационная работа изложена на 59 страницах, содержит 30 рисунков и 4 таблицы.

Целью диссертационной работы является исследование сорбции ионов тяжелых металлов сорбентами на основе модифицированных природных цеолитов из промышленных сточных вод.

Объект исследования: цеолиты клиноптилолитового типа, модифицированные гексаметилдисалазаном $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ (ГМДС) и тетраэтоксисиланом $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ (ТЭОС), а также растворы, полученные из сточных вод промышленного производства.

В работе получены результаты сорбции ионов никеля и цинка в статических и динамических условиях, исследован процесс десорбции и повторное использование сорбентов. Проведены физико–химические исследования процесса адсорбции ионов тяжелых металлов на модифицированных алюмосиликатах.

ANNOTATION

This dissertation work consists of a task, an introduction, an analytical review of the literature, an experimental part, a conclusion, and a list of references. The dissertation work is presented on 59 pages, contains 30 figures and 4 tables.

The purpose of the dissertation is to study the sorption of heavy metal ions by sorbents based on modified natural zeolites from industrial wastewater.

Object of study: clinoptilolite type zeolite modified with hexamethyldisilazane $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ (HMS) and tetraethoxysilane $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ (TEOS), as well as solutions obtained from industrial wastewater.

The results of sorption of nickel and zinc ions under static and dynamic conditions are obtained, the process of desorption and reuse of sorbents is investigated. Physicochemical studies of the adsorption of heavy metal ions on modified aluminosilicates have been carried out.

СОДЕРЖАНИЕ

	Нормативные ссылки	8
	Обозначения и сокращения	8
	Введение	9
1	Современное состояние процессов очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов	13
1.2	Характеристика методов очистки металлсодержащих сточных вод	13
1.3	Адсорбционные технологии очистки металлсодержащих сточных вод	16
2	Экспериментальная часть	16
2.1	Объекты и методы исследований	23
2.1.1	Характеристика объектов исследования	23
2.1.2	Методы и методики проведения исследований	24
2.1.2.1	Фотоколориметрический метод определения концентрации ионов металлов в растворах	26
2.1.2.2	Метод ИК–спектроскопии	26
2.1.2.3	Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии	27
2.2	Исследование сорбции ионов тяжелых металлов сорбентами на основе модифицированных природных цеолитов из водных растворов	28
2.2.1	Сорбция ионов Ni^{2+} в статических условиях	28
2.2.2	Сорбция ионов Zn^{2+} в статических условиях	36
2.3	Десорбция и повторное использование сорбентов	41
2.3.1	Регенерация в статическом режиме	42
2.4	Физико–химические исследования процесса адсорбции ионов тяжелых металлов на модифицированных алюмосиликатах	43
	Заключение	51
	Список использованной литературы	52
	Приложение А	55

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 15.01 – 82 – Система разработки и постановки продукции на производство. Порядок проведения патентных исследований.

ГОСТ 8. 315–97 – Стандартные образцы состава и свойств вещества и материалов.

ГОСТ 8.417–81 Единицы физических величин.

СТ РК 2.3–97 Эталоны единиц физических величин. Основные положения. Порядок разработки, утверждения, регистрации, хранения и применения.

ГОСТ 8.417–81 Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин.

ГОСТ 16188–70 «Сорбенты. Метод определения прочности на истирание».

ГОСТ 16190–70 «Сорбенты. Методы определения насыпной плотности»

ГОСТ 20255.2–89 Иониты. Методы определения динамической обменной емкости.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ГМДС – гексаметилдисалазан;

ТЭОС – тетраэтоксисилан;

ПДК – предельно допустимая концентрация;

МФЭ – мембранный фильтроэлемент;

рН – водородный показатель.

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния решаемой научно-технологической проблемы. Многообразие промышленных производств, огромное число химических продуктов, применяемых и образующихся в технологических процессах, обуславливают образование сильно отличающихся по составу и объему сточных вод, загрязненных органическими и неорганическими веществами. Степень опасности сточных вод зависит от токсичности загрязняющих компонентов. Высокие концентрации таких примесей, как тяжелые металлы (Ni^{2+} , Zn^{2+}), обуславливают высокую токсичность сточных вод.

На основе данных производственной экологической лаборатории установлено, что содержание никеля в промышленных сточных водах превышает ПДК более, чем в 50 раз, также наблюдается и периодическое превышение ПДК цинка. Эти факторы обуславливают необходимость выплаты предприятием сверхлимитных платежей за превышение ПДК загрязняющих компонентов в стоках, направляемых в городские системы канализации, и далее на сооружения биологической очистки. Кроме того, существующие на промплощадках системы локальной очистки морально устарели и не позволяют добиваться требуемого качества очищенных сточных вод. Поэтому, поиск методов совершенствования технологических процессов обезвреживания металлосодержащих сточных вод до требований нормативов качества представляется актуальным направлением исследований.

Обоснование необходимости проведения научно-исследовательской работы. Необходимость выполнения настоящей научно-исследовательской работы продиктована Государственной Программой индустриально-инновационного развития Республики Казахстана. В частности, в Программе сказано, что в числе ключевых проблем сектора цветной металлургии находится "...истощение запасов богатых и легкодоступных руд цветных металлов и сложность обогащения из-за многокомпонентности минеральных составов...". В перечне задач Программы значатся: "...расширение существующего производства и освоение выпуска новой продукции из базовых металлов для смежных секторов; сокращение объемов импорта металлопродукции за счет развития отечественного конкурентоспособного производства...". В связи с этим расширяются возможности переработки труднообогатимых руд.

Актуальность работы. Одним из способов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов является адсорбционное извлечение. Несмотря на существующее разнообразие промышленных адсорбентов, изучение сорбционных процессов с исследованием новых сорбционных материалов представляет большой практический интерес.

Ранее были исследованы природные цеолиты клиноптилолитового типа, изучены процессы их химической модификации в целях получения новых сорбционных материалов. Доказана высокая сорбционная активность

модифицированных цеолитов по отношению к извлечению нефтепродуктов из промышленных сточных вод. Как свидетельствуют результаты исследований многих авторов, цеолиты, как сорбенты, обладают целым рядом уникальных свойств, в том числе избирательным действием по отношению к извлекаемым компонентам из растворов. Поэтому дальнейшее изучение сорбционной активности модифицированных цеолитов месторождения по отношению к извлекаемым из промышленных растворов и сточных вод ионам тяжелых металлов является актуальной научной задачей.

Диссертационная работа выполнялась в рамках проекта, финансируемого по Госбюджету.

Цель работы. Разработка технологического процесса адсорбционной доочистки промышленных сточных вод от ионов никеля и цинка на основе цеолитов клиноптилолитового типа, модифицированных кремнийорганическими соединениями, в адсорберах с псевдооживленным слоем.

Объект исследования. цеолиты клиноптилолитового типа, модифицированные гексаметилдисалазаном $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ (ГМДС) и тетраэтоксисиланом $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ (ТЭОС), а также промышленные сточные воды, содержащие повышенные, в сравнении с ПДК, концентрации ионов тяжелых металлов Ni^{2+} и Zn^{2+} . Далее по тексту цеолит, модифицированный ГМДС, обозначен как Цг, цеолит, модифицированный ТЭОС, обозначен как Цт.

Задачи исследований:

– изучение гетерогенных сорбционных процессов с участием ионов никеля, цинка и алюмосиликатных сорбентов на основе химически модифицированных цеолитов клиноптилолитового типа в статических и динамических условиях;

– исследование процессов десорбции и повторного использования сорбентов на основе химически модифицированных цеолитов клиноптилолитового типа;

– выявление механизма адсорбции ионов никеля и цинка на модифицированных цеолитах;

– проведение регрессионного анализа экспериментальных данных;

– разработка технологической схемы доочистки сточных вод, содержащих повышенные концентрации ионов никеля и цинка, обеспечивающей получение очищенных сточных вод, соответствующих установленным нормативным требованиям.

Научная новизна

– установлено, что модификация цеолита клиноптилолитового типа кремнийорганическими соединениями, приводящая к частичной гидрофобизации поверхности цеолита, облегчает доступ ионов никеля и цинка к активным центрам поверхности, что обеспечивает величину сорбции для никеля $1,46 \div 4 \cdot 10^{-5}$ моль/г, для цинка $0,06 \div 1,57 \cdot 10^{-5}$ моль/г. Эта величина примерно в 1,5 раза превышает значение предельной сорбции на не модифицированном цеолите. Получены регрессионные зависимости емкости

сорбентов от величины рН раствора соли металла, начальных концентраций ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} , подобраны множественные регрессионные модели, позволяющие прогнозировать значение сорбционной емкости сорбентов в зависимости от двух параметров одновременно – концентрации ионов металла и температуры сорбции.

– установлено, что в процессе адсорбции ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} на цеолитах, модифицированных гексаметилдисилазаном и тетраэтоксисиланом реализуется два механизма сорбции: донорно–акцепторный и ионообменный. Ионообменный механизм, помимо взаимодействия с обменными катионами цеолита, представлен замещением ионов H^+ в OH^- группах цеолита, что подтверждено данными инфракрасной спектроскопии. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показано присутствие ионов никеля и цинка на поверхности сорбентов и отсутствие следов металлов после их десорбции.

– установлено, что оптимальная концентрация элюента при десорбции соответствует разбавлению 1:5 (6 %-ный раствор соляной кислоты); оптимальное время десорбции 60 минут; при температуре 293 К десорбция тяжелых металлов протекает достаточно эффективно (десорбируется до 99,83 %); в этих условиях сорбент выдерживает 5–6 циклов «сорбция – десорбция».

Теоретическая и практическая значимость работы

1) Разработана и предложена технологическая схема доочистки металлсодержащих сточных вод, обеспечивающая очистку стоков до установленных нормативов.

2) Разработанная технологическая схема доочистки металлсодержащих сточных вод может быть рекомендована для предприятий других отраслей промышленности, имеющих аналогичные по составу промышленные растворы.

Методология и методы исследования. Ввиду большего воздействия случайных факторов при протекании процессов с малым содержанием целевых элементов и более высоким содержанием примесей использовали физико–химические, статистические и вероятностные методики получения и анализа экспериментальных результатов. Такие как Фотокolorиметрический метод, метод ИК–спектроскопии и метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Положения, выносимые на защиту:

1) Процессы адсорбции и десорбции ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} на природных цеолитах клиноптиллолитового типа, модифицированных гексаметилдисилазаном $[(CH_3)_3Si]_2NH$ (ГМДС) и тетраэтоксисиланом $(C_2H_5O)_4Si$ (ТЭОС).

2) Механизмы адсорбции ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} на цеолитах, модифицированных гексаметилдисилазаном и тетраэтоксисиланом.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием сертифицированных физико–химических методик исследования,

представительностью исходных данных, оценкой полученных результатов методом нелинейной множественной корреляции, удовлетворительной воспроизводимостью результатов лабораторных исследований и испытаний на опытно–промышленном участке.

Апробация работы: основные положения работы по теме диссертации изложены автором в работах: 1. «Исследование сорбции ионов тяжелых металлов сорбентами на основе модифицированных природных цеолитов из промышленных сточных вод», Международные Сатпаевские чтения, 2021 г.

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Современное состояние процессов очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов

В настоящее время главными источниками высокого уровня загрязнения водных объектов Казахстана являются недостаточно очищенные промышленные сточные воды. Среди приоритетных загрязнителей водных систем можно выделить: нефтепродукты, фенолы, взвешенные вещества. Особая роль принадлежит тяжелым металлам, основными «поставщиками» которых являются предприятия машиностроения и металлургии. Поэтому, представляется очевидной необходимость развития научных и практических работ, направленных на решение задачи минимизации загрязнения водных объектов промышленными сбросами, содержащими ионы тяжелых металлов, на основе разработки новых и совершенствования существующих процессов очистки сточных вод [1].

В процессах обезвреживания металлсодержащих сточных вод, образующихся при проведении различных технологических операций, используются методы такие, как: реагентные, безреагентные, электрохимические, гальванокоагуляционные, ионообменные, адсорбционные. Адсорбционным процессам в практике очистки сточных вод выделяется особое место. Несмотря на широкое распространение метода адсорбции и использование большого количества сорбентов, сорбционные процессы представляются перспективными для исследования.

1.2 Характеристика методов очистки металлсодержащих сточных вод

Метод реагентного осаждения позволяет извлекать из растворов примеси самого разнообразного состава и очищать сточные воды до требуемых нормативов. Широкие возможности применения и сравнительная технологическая простота очистки сточных вод обусловили широкое распространение вариаций реагентного метода как способа очистки металлсодержащих сточных вод. Однако следует отметить, что реагентный метод не лишен недостатков. Его ограничивают технологические возможности: безвозвратные потери реагентов и ценных компонентов, не извлекаемых из растворов; невозможность использования в оборотном цикле без дополнительной очистки сточных вод от вторичных загрязнений; необходимость наличия больших площадей для размещения помещений реагентного хозяйства и очистных сооружений [2].

Параллельно с развитием модификаций реагентного метода разрабатываются научные и технические принципы промышленного применения широкого спектра других методов и методик обезвреживания и глубокой очистки промышленных стоков предприятий

машиностроительной, транспортной и других отраслей промышленности, содержащих ионы цветных и тяжелых металлов.

Практика очистки промышленных сточных вод показывает, что в последнее время наиболее широко используются ионообменные, адсорбционные, электрохимические и мембранные методы. Эти методы более всего подходят для современных требований очистки сточных вод [3].

В практике очистки стоков от разнообразных растворимых и диспергированных примесей применяют методы анодного окисления и катодного восстановления. Эти процессы протекают на электродах, когда через сточную воду пропускается постоянный электрический ток. Электрохимические методы дают возможность извлекать из стоков ценные компоненты. Они относительно просты, автоматизируемы и не требуют использования химических реагентов [4].

Электрокоагуляционная очистка сточных вод от тяжелых металлов не провоцирует повышение солесодержания. Остаточная концентрация ионов тяжелых металлов при использовании этого метода обычно не выходит за пределы ПДК для водоемов общесанитарного пользования. Обработанные этим методом промышленные сточные воды, в большинстве случаев, могут быть использованы в системах оборотного водоснабжения предприятий [5].

Главным достоинством этого метода является возможность компоновки необходимой аппаратуры с другой очистной аппаратурой. Основным недостатком электрокоагуляционного метода является применение листовой стали для очистки воды; образование оксидных пленок и, как следствие, пассивация анодов и засорение электродного пространства извлекаемыми частицами; необходимость разбавления сточных вод перед очисткой [6].

Для очистки промышленных сточных вод от тяжелых металлов предложена гальванокоагуляционная установка, которая отличается от известных тем, что содержит систему электродов, контактирующих с загрузкой из неизолированных от загрузки стальных стержней, расположенных вокруг центрального анода, что позволяет уменьшить сопротивление системы при обработке асимметричным переменным током для регулирования амплитуд положительных и отрицательных полярностей. Корпус является катодом, он изолирован внутри и снаружи, при этом внутренняя изоляция выполнена из перфорированного диэлектрического материала [7].

Однако, активированный уголь, используемый в качестве катодной составляющей загрузки, имеет следующие недостатки: значительную стоимость и небольшую механическую прочность. Предложено очищать металлсодержащие сточные воды гальванокоагуляционным способом в непрерывном режиме с применением намагниченных соединений железа. Такие формы соединений железа получают из железного скрапа в тех же аппаратах, где протекает основной процесс восстановления металла. Обработка осуществляется в проточных аппаратах барабанного типа. Достоинством гальванокоагуляционного метода является: простота

обслуживания, высокая производительность оборудования; малые объемы осадков, отсутствие необходимости введения химреагентов; возможность обработки стоков, характеризующихся значительными колебаниями загрязняющих примесей; компактность оборудования. Главным недостатком метода является ненадежность системы автоматического контроля процесса; оксиды металлов, выпадающие в осадок, слеживаются, что затрудняет удаление их из отстойников. Так как гальванокоагуляция процесс непрерывный, для остановки между сменами необходимо опорожнение барабана, что вызывает пассивацию железного скрапа. Для удаления 2 граммов ионов тяжелых металлов требуется 10 – 14 граммов извлекающей металл стружки, что в 3 – 5 раз больше, чем в других методах [8].

Электроосаждение, в качестве метода очистки сточных вод, используют для удаления ионов металла из отработанных гальванических электролитов и травильных растворов. Для очистки сточных вод, содержащих малые количества металлов, этот метод применяют редко. Чаще используют метод гальвано коагуляции и некоторые другие методы. Однако, эти методы приводят к получению гидроксидов, а не металлических осадков. Недостатки очистки мало концентрированных растворов от ионов тяжелых металлов путем электроосаждения связаны с малой скоростью процесса и наличием побочных реакций [9].

Авторами предложена электрохимическая очистка промышленных сточных вод с оборотным циклом. Разработанная технология позволяет обеспечивать очистку сточных вод, в том числе, и от ионов тяжелых металлов. Рекомендован электрофлотокорректор рН, который предназначен для извлечения из сточных вод ионов металлов, органических примесей и изменения кислотно–основных свойств обрабатываемой воды. Установка работает в непрерывном режиме и обеспечивает извлечение из сточных вод ионов таких металлов, как Cu, Ni, Zn, Cd, Cr, Fe, Al, Sn и других, индивидуально или в смеси. Остаточная концентрация металлов в воде составляет 0,5–5 мг/л, что объясняется растворимостью гидроксидов [10].

Для глубокой очистки сточных вод предложен электрофлотатор–фильтр, который обеспечивает снижение жесткости воды до 0,05–0,1 мг–экв/л, снижение содержания тяжелых металлов до 0,05.–0,1 мг/л, органических примесей до 30...50 мг O₂/л. На этом этапе с целью повышения степени очистки и умягчения воды в очищаемую воду вводят раствор щелочного реагента, содержащий фосфат–ионы, что приводит к образованию нерастворимых соединений гидроксифосфатов металлов, растворимость которых меньше, чем соответствующих гидроксидов металлов [11].

При всех несомненных достоинствах, общим недостатком электрохимических методов является высокое энергопотребление.

Очистка сточных вод с помощью ионного обмена применяется для извлечения из стоков металлов (цинка, меди, хрома, кобальта, никеля, свинца, ртути, кадмия, ванадия и т.п.), а также соединений мышьяка, фосфора, цианидов и радиоактивных веществ. Метод позволяет извлекать

ценные компоненты при высокой степени очистки воды. К неорганическим природным ионитам относятся глинистые минералы, полевые шпаты, цеолиты, различные слюды и другие. Ионообменные свойства их обусловлены содержанием алюмосиликатов. Такие же свойства присущи также и фторапатиту. Неорганические синтетические иониты представлены силикагелями, пермутитами, труднорастворимые оксиды и гидроксиды различных металлов. Ионообменные качества, например силикагеля, объясняются обменом ионов водорода ОН-групп на катионы, проявляющиеся в щелочной среде. Катионообменными качествами обладают и пермутиты, которые получают плавкой соединений, содержащих алюминий и кремний. Ионообменные смолы с развитой поверхностью относятся к органическим искусственным ионитам [12].

Исследована возможность очистки сточных вод от металлов и цианидов.

Сточные воды фильтровали через щелочной анионит, на котором происходит сорбция комплексных и простых ионов. Для восстановления анионит обрабатывали H_2SO_4 . Подобные исследования были проведены для высококачественной очистки сточных вод от цинка с применением различных адсорбентов таких, как активные угли различного происхождения, ионообменные и хелатные смолы (амберлит, дауэкс и др.) и хитин. Установлено, что лучшей сорбционной способностью, высокой скоростью адсорбции и отсутствием влияния температуры отличается катионообменная смола амберлит IR-120В. При обработке сточных вод этой смолой содержание ионов цинка понизилось до концентрации менее 0,1 мг/л [13].

Недостаток ионообменного метода – дорогое сырье для ионитов. При увеличении температуры воды или воздуха выше определенного порога возможно разрушение зерен ионитов и отщепление активных групп, приводящее к снижению обменной емкости. В практике очистки сточных вод целесообразным считается использование ионитов для извлечения из растворов особо ценных компонентов: золота, платины, серебра, редкоземельных металлов, ртути [14].

1.3 Адсорбционные технологии очистки металлсодержащих сточных вод

Адсорбционные методы извлечения загрязнений различной химической природы из промышленных сточных вод находят все более широкое применение как завершающий этап очистки, предварительный этап, предшествующий другим методам очистки, так и самостоятельный метод очистки сточных вод различных отраслей промышленности [15].

Традиционно в технологии применяют адсорбенты с высоко развитой внутренней поверхностью. Увеличение объема пор в твердом теле достигается посредством создания особых условий в процессе его

производства или в результате модификации. Адсорбционная способность может присутствовать у любого твердого вещества, но в промышленности применяют только твердые сорбенты с высокоразвитой внутренней поверхностью, включающей микро-, мезо- и макропоры [16].

Аппараты для адсорбционной очистки сточных вод различаются по многим признакам:

- по гидродинамическому режиму: адсорберы вытеснения, смешения и промежуточного типа;
- по организации процесса: периодического действия и непрерывного;
- по состоянию слоя сорбента: с неподвижным слоем, движущимся слоем: перемешиваемым, циркулирующим и пульсирующим слоем;
- по способу контакта фаз: с противоточным, проточным и смешанным движением фаз;
- по конструкции: емкостные и колонные;
- по способу подвода энергии – без подвода энергии извне (гравитационное движение фаз) и с подводом энергии извне (принудительное движение раствора и сорбента).

Для очистки сточных вод чаще всего используют адсорберы с неподвижным и плотно движущимся слоем адсорбента (адсорбция в динамическом режиме), аппараты с псевдосжиженным слоем сорбента, а также аппараты, в которых обеспечивается интенсивное перемешивание очищаемой воды с мелкодисперсным сорбентом (адсорбционное извлечение в статических условиях) [17].

На рисунке 1 представлена конструкция ионитового фильтра с неподвижным слоем сорбционного материала. В процессах очистки сточных вод используются катионитовые и анионитовые фильтры различных типов, фильтры со смешанной загрузкой (катионитовые и анионитовые), адсорбционные угольные фильтры и многие другие типы адсорберов.

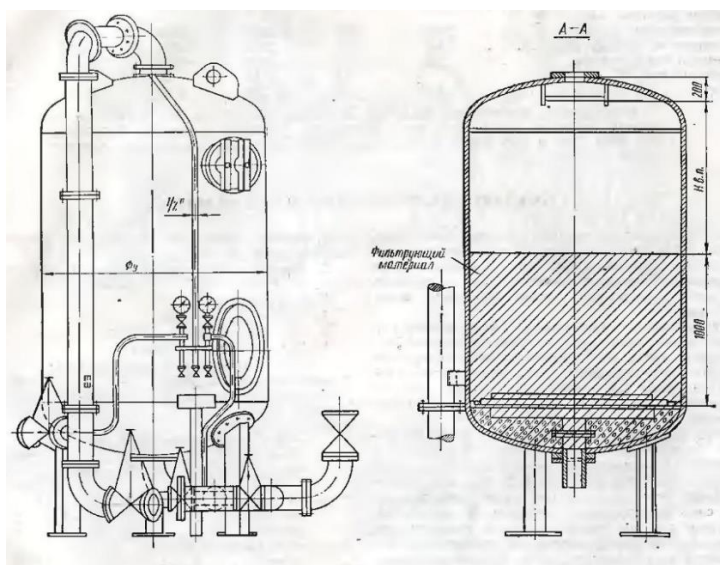
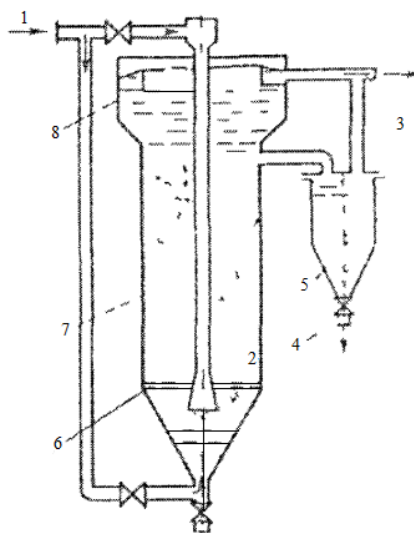


Рисунок 1 – Ионитовый вертикальный параллельно-проточный фильтр

Аппараты с псевдосжиженным слоем применяют при использовании мелкозернистого (0,20 – 0,7 мм) и пылевидного (до 70 мкм) адсорбента для сорбции из трудноочищаемых растворов и сточных вод, т.к. в псевдосжиженном слое площадь контакта сорбента и жидкой фазы значительно больше. Кроме того, время контакта фаз в таких адсорберах заметно выше. Эти преимущества обеспечивают повышение емкости сорбционного материала. На рисунке 2 представлен адсорбер с псевдосжиженным слоем адсорбента. Корпуса выполнен в виде расширяющегося конуса или пирамиды, что позволяет разделить фракционный состав сорбента по высоте [18].



1 – подвод воды на очистку; 2 – подвод сорбента; 3 – вывод очищенной воды, 4 – вывод угольной суспензии, 5 – сборник отработанного сорбента, 6 – решетка; 7 – корпус; 8 – отстойная зона

Рисунок 2 – Адсорбер непрерывного действия с псевдосжиженным слоем сорбента

Анализ литературных источников показывает, что очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов привлекает пристальное внимание многих исследователей, которые используют в своих работах большое количество разнообразных сорбционных материалов [19].

Изучены активные угли, полученные с помощью первоначальной обработки использованной матрицы соединениями щелочных металлов, таких как KCl и NaOH. А также соединений щелочноземельных металлов, таких как MgCl₂. Далее образцы подвергались карбонизации и активированию острым паром воды [20].

Выполнена оценка сорбционных свойств гранулированного торфа по отношению к компонентам реальных и модельных сточных вод, основных закономерностей процесса регенерации отработанного торфа и разработана технологическая схема очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

В ходе лабораторных испытаний достигнута рабочая емкость 220 г–экв/г, степень извлечения ионов тяжелых металлов составила 93–98 % [21].

Изучены условия удаления меди, никеля и цинка из городских сточных вод путем поглощения их торфом. Отмечается, что торф эффективен при удалении этих металлов. Параметры процесса, следующие: время достижения равновесия 2 часа, рН = 4,5–5,0; количество адсорбированных металлов увеличивается с повышением их концентрации, но процент адсорбции металлов уменьшается с увеличением их концентраций [22].

В качестве сорбентов исследованы угли, коксы и полукокс, как природного происхождения, так и полученные в результате термической обработки фитосорбентов (древесных опилок, коры, шлам–лигнина), а также сами фитосорбенты, КАД–йодный. Экспериментально определенные удельная сорбционная емкость и эффективность извлечения металлов испытанными сорбентами позволяют сделать вывод, что в условиях соизмеримых сорбционных характеристик, исходя из экономических соображений и экологической целесообразности, следует при выборе сорбционного материала отдать предпочтение древесным опилкам, как сорбенту имеющему соизмеримую с углями из опилок сорбционную емкость, низкую стоимость и доступность, а также дающему возможность утилизировать отработанный сорбент без регенерации [23].

Проведено сравнение различных видов сорбентов на основе отходов деревоперерабатывающей промышленности. За период длительных испытаний содержание основных тяжелых металлов в исходных гальваностоках изменялось в широком диапазоне, поэтому четких закономерностей по сорбции различных металлов выявлено не было. Однако большая часть сорбентов из отходов, а также некоторые карбонизаты обеспечивали высокую степень очистки гальваностоков. В большинстве случаев наибольшая степень очистки отмечалась в первый час работы сорбентов [24].

Изучена сорбция катионов никеля активными углями. Из отходов деревоперерабатывающей промышленности была изготовлена серия активных углей, содержащих различные добавки, и изучена сорбция ионов никеля на полученных образцах. Методом низкотемпературной адсорбции азота определены поверхности мезопор и суммарные объемы микропор. Исследования проводили на весовой высоковакуумной установке Gravimat при 77 К [25].

Изучена сорбционная способность активированных и модифицированных разными способами углеродных тканей (УТ) по отношению к ионам железа (III), некоторых цветных (меди, хрома, кобальта и никеля), и благородных (рутения и палладия) металлов при сорбции из одно– и многокомпонентных водных растворов. Показана возможность и определены условия избирательного извлечения этих компонентов из воды и водных (в том числе высокоминерализованных) растворов. Найдена значительная селективность окисленных углеродных тканей при поглощении ионов железа и цветных металлов в присутствии больших

количеств ионов щелочных металлов [26].

Различают два вида сорбционной очистки: регенеративная, т.е. с десорбцией вещества из сорбента и его утилизацией, и деструктивная, при которой извлеченные из сточных вод вещества уничтожаются вместе с адсорбентом. В зависимости от механизмов, проявляющихся при взаимодействии сорбента с извлекаемым веществом, различают физическую адсорбцию, являющуюся результатом проявления дисперсионных сил и сил электростатического характера, и адсорбцию, основанную на силах химического взаимодействия, или хемосорбцию. Хемосорбция сопровождается химической реакцией между сорбентом и сорбатом. Оба вида адсорбции часто протекают одновременно. Физическая сорбция определена силами молекулярного взаимодействия, в основном дисперсионными. Последние возникают при сближении молекул материала сорбента и сорбируемого вещества и проявляются в упорядочении движения частиц вследствие взаимного притяжения. В отличие от физической сорбции, носящей обратимый характер с сохранением индивидуальности сорбата и сорбента, хемосорбция скорее химический процесс на границе раздела фаз. Основные сведения о сорбционных свойствах материала и характере сорбции на нем определенных веществ могут быть получены из изотерм сорбции, характеризующих зависимость сорбционной емкости A от концентрации C сорбционного компонента при постоянной температуре: $A = f(C)$ [27].

Основными задачами исследователей, доказывающими возможности применения сорбента для извлечения загрязняющего компонента из сточных вод, является установление механизма сорбции ионов металлов на различных сорбентах. Одним из наиболее важных факторов определяющим течение и результат действия сорбционного процесса является скорость сорбции. Для того чтобы иметь более полное представление о механизме сорбции необходимо также получить и проанализировать кинетические зависимости сорбции. Наиболее полную информацию о скорости протекания процесса сорбции и сравнение активности одного компонента по отношению к другому получают путем расчета констант скорости сорбции [28].

Движущей силой, процесса сорбции из водных растворов, является градиент химического потенциала сорбата. По достижении равенства химических потенциалов последнего в объеме раствора и в сорбенте наступает химическое равновесие. Лимитирующее влияние на скорость сорбции оказывают подвод сорбируемого вещества к зерну сорбента (внешний массоперенос) и перемещение его молекул внутри зерна пористого сорбента (внутренняя диффузия). Акт сорбции – заполнение микропор происходит столь быстро, что не влияет на кинетику процесса в целом. Диффузия в транспортных порах прямо пропорциональна градиенту концентрации. В первоначальный момент времени скорость сорбции зависит от интенсивности внешнего массопереноса. Затем лимитирующей стадией становится внутренняя диффузия [29].

Изучение адсорбции при различных температурах может дать

полезную информацию о преобладающих факторах в процессе адсорбции. Поэтому расчет энергии активации и изостерических теплот сорбции является одним из основных моментов при выявлении механизма сорбции. Исследование сорбционных зависимостей и установление механизма протекания сорбционного процесса, один из важных факторов, который необходимо учитывать при обосновании применения того или иного сорбционного материала для очищаемых стоков.

Достоинством сорбционного метода является высокая эффективность, возможность очистки поликомпонентных стоков, а также возможность возвращения извлеченных веществ в производство. Эффективность сорбционного метода очистки может достигать 100 %. Эффективность зависит от химической природы сорбента, удельной сорбционной поверхности и ее доступности, от химического состава вещества и его состояния в растворе. Помимо этого, сорбция дает значительное снижение количества загрязняющих веществ в сточных водах, сорбент может быть несколько раз регенерирован и снова использован, что значительно повышает экономическую эффективность сорбционной очистки. Кроме решения проблемы очистки сточных вод до установленных требований качества, можно рекуперировать ценный компонент с поверхности сорбента. Таким образом, адсорбция представляется практически универсальным физико–химическим методом очистки сточных вод [30].

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что в качестве сорбентов могут быть использованы практически все мелкодисперсные вещества, которые имеют развитую поверхность: опилки, зола, торф, угли, активированный шлак, углеродосодержащие отходы электродных производств, отходы горнообогатительного производства, углеродно–волоконистые материалы, слоистые силикаты и другие [31].

Природные адсорбционные материалы по химическому составу, особенностям строения и пористости можно разделить на три группы [32].

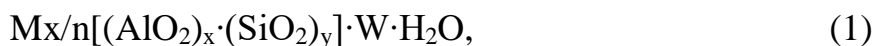
Слоистые минералы с расширяющейся кристаллической решеткой относятся к первой группе. К ним можно отнести, монтмориллонит и вермикулит. В структуре этих минералов наблюдается первичная и вторичная пористость. Кристаллическое строение минералов обуславливает первичную пористость, зазоры между контактирующими частицами образуют вторичные поры. Решетка первичных пор, при поглощении определенных веществ, расширяется и в пространство между плоскостями внедряется один или несколько слоев молекул адсорбируемого вещества. Удельная поверхность первичных пор выше и составляет 429 – 479 м²/кг.

Слоисто–ленточные минералы, представленные польгорскитом и сепиолитом, относятся ко второй группе. Первичные поры этих минералов имеют размеры 0,37·0,64 нм и 0,55·1,10 нм соответственно. В поры таких размеров способны проникать молекулы воды и металлов. Поверхность вторичных пор польгорскита и сепиолита хорошо развита, поэтому адсорбенты интенсивно поглощают высокомолекулярные вещества, в том числе и углеводороды. К третьей группе относятся слоистые минералы с

жесткой решеткой, такие как тальк и гидрослюда. Пористость этих минералов обусловлена пространством между контактирующими частицами, микропоры отсутствуют, удельная поверхность не превышает 150 м²/кг.

Кроме глинистых и опал-кristаболитовых пород, в качестве сорбентов применяют перлиты, а в последнее время – природные цеолиты.

Цеолиты относятся к группе кристаллических алюмосиликатов с составом элементарной ячейки:



где M – катион с валентностью n;

W – количество молекул воды.

Отношение y/x в зависимости от структуры может принимать значения 1–5.

Обменная емкость цеолитов определяется количеством ионов Al³⁺ в их структуре; на каждый ион Al³⁺ приходится один эквивалент обменных катионов.

Использование природных сорбентов при водоподготовке и очистке сточных вод, несмотря на кажущуюся простоту их использования, по сей день не получило широкого распространения. Это обусловлено сравнительно небольшой сорбционной активностью, и, следовательно, с большими расходами сорбента. Расход таких материалов может исчисляться тысячами тонн в сутки. Поэтому часто возникают непреодолимые препятствия, обусловленные добычей больших объемов сорбента, и подготовкой его к процессу очистки, а также складированием отработанного сорбента [33].

Слоистые силикаты характеризуются высокой емкостью катионного обмена, что делает перспективным их применение для очистки промышленных сточных вод от различных катионов. Сточные воды таких производств, как металлургические, машиностроительные, химические, цветной металлургии как правило загрязнены соединениями хрома, кобальта, меди, цинка, марганца, никеля, кадмия, свинца, ртути и других тяжелых металлов, представляющих собой экотоксиканты. В зависимости от водородного показателя среды, типа аниона и наличия органических примесей эти металлы существуют в виде ионов, комплексных соединений или гидроксоаквакомплексов [34].

В целом, приведённые данные говорят о перспективности использования цеолитов и других силикатов для очистки металлсодержащих сточных вод. Благодаря особенностям кристаллической структуры слоистых силикатов они обладают значительной сорбционной емкостью и селективностью.

Анализ современного состояния методов очистки металлсодержащих сточных вод, позволяет указать на большое число разнообразных способов их очистки. Одним из наиболее перспективных методов очистки сточных вод от тяжелых металлов, является адсорбция с применением в качестве фильтрующей загрузки неорганических сорбентов, из группы слоистых

силикатов. Адсорбционные методы с применением твердых сорбционных материалов осуществляют наиболее глубокую очистку промышленных сточных вод [35].

2 Экспериментальная часть

2.1 Объекты и методы исследований

2.1.1 Характеристика объектов исследования

В качестве сорбционных материалов в данной работе использованы природные цеолиты клиноптиллолитового типа, модифицированные гексаметилдисалазаном (ГМДС) и тетраэтоксисиланом (ТЭОС).

Цеолиты как сорбенты характеризуются такими физическими параметрами, как истинная и кажущаяся плотности, насыпная плотность и пористость. Цеолиты являются микропористыми сорбентами (размер микропор составляет 0,5–1,5 нм). Физико–химические характеристики природных цеолитов представлены в таблице 1. Структура цеолита представлена на рисунке 3.

Таблица 1 – Физико–химические характеристики природных цеолитов клиноптиллолитового типа

Свойства	Характеристика	Свойства	Характеристика
Минеральный тип	Клиноптиллолитовый	Удельная поверхность, см ³ /г	33
Среднее содержание цеолитов, %	85,0	Плотность, г/см ³	2,35
Температура разрушения структуры кристалла, t°С	750	Насыпная плотность, г/см ³	1,02
Внутрикристаллический объём, мг/см ³	45	Диагностический состав элементарной ячейки	(K,Na) ₂ CaAl ₆ Si ₄₆ O ₁₁₄ ·20H ₂ O
Пористость, %	42–48	Цеолитовый модуль, Z = Si/Al	6,5
Общий объём пор, см ³ /г	0,250	Предел прочности при сжатии, кг/см ²	440

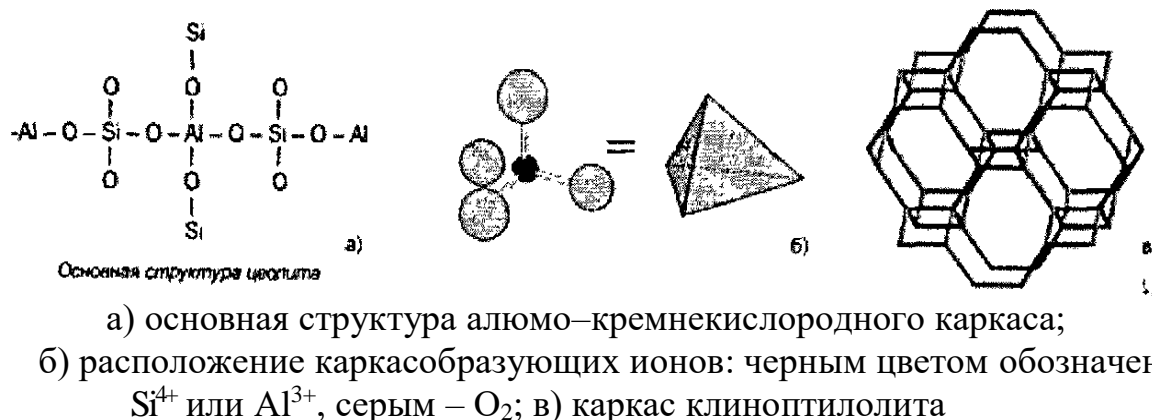


Рисунок 3 – Структура кристалла цеолита

Химический состав цеолитсодержащих туфо представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав цеолитсодержащих туфов

Компоненты	Среднее содержание компонентов, %	Компоненты	Среднее содержание компонентов, %
SiO ₂	65,72–70,89	K ₂ O	3,19–4,59
P ₂ O ₅	0,04 – 0,054	S _{общ.}	–
Al ₂ O ₃	11,52–13,18	MnO	0,05–0,18
TiO ₂	0,07–0,23	H ₂ O	–
Fe ₂ O ₃	0,44–1,97	Cs ₂ O	0,013
FeO	0,17–0,73	Rb ₂ O	0,045
CaO	1,17–1,89	SO	0,07
MgO	0,25–0,62	SO ₃	0,13
Na ₂ O	1,7–2,97	п.п.п.	–

В качестве модификаторов поверхности природного цеолита были выбраны гексаметилдисилазан [(CH₃)₃Si–]₂NH (ГМДС) и тетраэтоксисилан (C₂H₅O)₄Si (ТЭОС). Модификация природного цеолита проводилась следующим образом: 1 г гексаметилдисилазана [(CH₃)₃Si–]₂NH растворяли в 100 мл толуола. Затем полученный раствор смешивали со 100 г природного цеолита в течение 30 минут. Остатки толуола сливали, и полученный модифицированный цеолит высушивали в течение 3 суток на открытом воздухе и затем в течение 6 часов в муфельной печи при температуре 110 °С. Аналогичным образом получали сорбент, модифицированный ТЭОС – (C₂H₅O)₄Si. В экспериментальных исследованиях опытным образцам цеолитов, модифицированных ГМДС и ТЭОС, были присвоены названия Цг и Цт соответственно.

2.1.2 Методы и методики проведения исследований

Исследование адсорбционных свойств высокодисперсных тел немислимо без знания площади их поверхности. Этот показатель является наиболее важной характеристикой адсорбентов. Добавляли в растворы н– бутилового спирта таких концентраций, чтобы каждый последующий был разбавлен вдвое больше предыдущего, по 2 г цеолита, колбы закрывали, оставляли на 1,5 часа, изредка взбалтывали для установления адсорбционного равновесия. Определяли поверхностное натяжение исходных растворов и по истечении указанного времени. Удельная поверхность адсорбента представляет собой суммарную площадь поверхности его пор, приходящей на единицу массы сорбента.

Прочность цеолитов оценивали по истиранию стальным стержнями по ГОСТ 16188–70 «Сорбенты. Метод определения прочности на истирание». Сущность метода заключается в механическом истирании навески из представительной пробы сорбента при сжатии ее стальным стержнем во

вращающемся с определенной скоростью стальном барабане. По весу отсеянного сорбента до и после опыта определяется процентное содержание нераспыленного остатка, характеризующего прочность сорбента. Прочность сорбента П (%) вычисляли по формуле:

$$П = (b/a)*100, \quad (2)$$

где а – вес сорбента до опыта, г;

в – вес сорбента, отсеянного от пыли после опыта, г.

Насыпная плотность характеризует массу единицы объема слоя. Определение проводили по ГОСТ 16190–70 «Сорбенты. Методы определения насыпной плотности». Насыпная плотность зависит от размера гранул вещества, их формы пористости. Естественно, что чем больше размер гранул, тем меньше их содержание в единице объема, и наоборот.

Изучение адсорбционной способности сорбента по отношению к ионам тяжелых металлов проводили с помощью построения изотерм и кинетических кривых адсорбции. Получение изотерм при варьировании условий проведения экспериментов явилось основным методом изучения закономерностей адсорбции. Существует несколько методов снятия точек изотерм сорбции. В работе использовали метод постоянных навесок сорбента с переменными концентрациями ионов тяжелых металлов в модельных растворах. Адсорбцию из растворов выполняли в статических условиях.

Статический метод изучения адсорбции из растворов сводится к определению концентрации исходного раствора, встряхиванию навески адсорбента с раствором в течение времени, требуемого для установления адсорбционного равновесия, и определению концентрации вещества, оставшегося не адсорбированным. Изотермы адсорбции металлов при температурах, отличных от комнатной, снимали в термостатированной установке. опыты при комнатной температуре проводили на механическом шейкере.

Полную адсорбционную емкость определяли, насыщая адсорбент адсорбируемым веществом до тех пор, пока содержание металла в фильтрате не становилось равным содержанию в исходном растворе.

Процессы десорбции ионов металлов и регенерации насыщенных адсорбентов на основе природных цеолитов осуществляли совместно в статических и динамических условиях путем обработки разбавленными растворами соляной кислоты.

Концентрации ионов металлов в растворах контролировали фотоколориметрическим методом качественного и количественного анализов, для более глубокого изучения механизма процесса сорбции ионов тяжелых металлов на модифицированных алюмосиликатах был проведен комплекс физико–химических исследований с применением таких высокочувствительных методов анализа, как ИК–спектроскопия и

энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.

2.1.2.1 Фотоколориметрический метод определения концентрации ионов металлов в растворах

В данной работе для контроля концентрации ионов металлов в растворах использовали фотоколориметрический метод качественного и количественного анализа. Измерения проводились в лаборатории с использованием фотоэлектрического микроколориметра МКМФ – 02 (рабочий спектральный диапазон 420 – 650 нм).

Фотоколориметрический метод анализа основан на измерении поглощения света монохроматического излучения окрашенными соединениями в видимой области спектра. Если исследуемые соединения бесцветны, их переводят в окрашенные соединения путем взаимодействия с различными реактивами. В этом случае окрашенные соединения в большинстве своем являются комплексными или внутримолекулярными соединениями. Последние должны быть прочными, иметь постоянный состав, высокую интенсивность окраски.

В зависимости от способа измерения концентрации веществ в окрашенных растворах, от применяемой аппаратуры методы фотоколориметрического анализа подразделяются в основном на два вида: визуальные и фотоэлектрические.

2.1.2.2 Метод ИК–спектроскопии

Метод ИК–спектроскопии по своим возможностям считается универсальным. Образцы могут быть жидкими, твердыми и газообразными. Они могут быть органическими или неорганическими. Преимущества ИК–спектроскопии состоят в возможности непрерывного наблюдения за аморфными, плохо идентифицируемыми или вообще не фиксируемыми рентгеновским методом веществами. Этот метод занимает мало времени (измерение вместе с подготовкой пробы проводится в течение часа) и требует очень мало материала (около 1–2 мг).

Метод инфракрасной спектроскопии дает возможность получить сведения об относительных положениях молекул в течение очень коротких промежутков времени, а также оценить характер связи между ними, что является принципиально важным при изучении свойств различных веществ.

Инфракрасная спектроскопия (ИК спектроскопия), раздел молекулярной оптической спектроскопии, изучающий спектры поглощения и отражения электромагнитного излучения в инфракрасной области, т.е. в диапазоне длин волн от 10^{-6} до 10^{-3} м. В координатах интенсивность поглощенного излучения – длина волны (волновое число) инфракрасный спектр представляет собой сложную кривую с большим числом максимумов

и минимумов Полосы поглощения появляются в результате переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния изучаемой системы.

Спектральные характеристики (положения максимумов полос, их полуширина, интенсивность) индивидуальной молекулы зависят от масс составляющих ее атомов, геометрии строения, особенностей межатомных сил, распределения заряда и др. Поэтому инфракрасные спектры отличаются большой индивидуальностью, что и определяет их ценность при идентификации и изучении строения соединений.

2.1.2.3 Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Образование комплексов никеля и цинка на поверхности модифицированных цеолитов подтверждали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия — аналитическая методика элементного анализа твердого вещества, основанная на изучении энергии эмиссии её рентгеновского спектра. В электронных микроскопах (с помощью пучка электронов) или в рентгеновских флуоресцентных анализаторах (посредством рентгеновских лучей) частицы изучаемого образца возбуждаются, испуская строго определенное для каждого элемента рентгеновское излучение. Изучая энергетический спектр этого излучения, можно сделать выводы как о качественном, так и количественном составе образца.

Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии используется для изучения объектов в сканирующем или трансмиссионном электронном микроскопе, где осуществляется исследование объекта посредством сфокусированного энергетического электронного пучка. В камере микроскопа создают высокий вакуум чтобы минимизировать взаимодействия электронов с молекулами воздуха. Детектор рентгеновского излучения требует охлаждения, которое производится либо емкостью с жидким азотом, либо устройством, основанным на эффекте Пельтье.

При работе электронного микроскопа электронный пучок выходит из электронной пушки и ускоряется высоким напряжением. При взаимодействии с объектом часть электронов рассеивается в зависимости от порядкового номера элемента и его окружения в кристаллической структуре. Другая часть возбуждает атомы вещества, провоцируя при этом эмиссию характеристического излучения. Изучая энергетический спектр рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии пучка электронов и атомов вещества, с помощью детектора электронного микроскопа, изучают также и его состав.

2.2 Исследование сорбции ионов тяжелых металлов сорбентами на основе модифицированных природных цеолитов из водных растворов

2.2.1 Сорбция ионов никеля (II) в статических условиях

В экспериментальных исследованиях сорбции ионов тяжелых металлов, опытными образцами природных цеолитов, модифицированных гексаметилдисалазаном $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-}]_2\text{NH}$ (ГМДС) и тетраэтоксисиланом $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ (ТЭОС), были присвоены названия Цг и Цт соответственно.

Сорбция ионов никеля (II) сорбентом Цг

На величину адсорбции слабых электролитов величина рН растворов влияет постольку, поскольку от него зависит степень электролитической диссоциации молекул веществ в растворе. Поэтому для решения технологических задач необходимо выявить оптимальную величину рН, с помощью которой затем можно предварительно регулировать рН сточных вод, содержащих ионы металлов и существенно повысить процент извлечения последних адсорбционным методом.

Опыты по определению оптимального интервала рН проводили в статических условиях. Готовили стандартный раствор никеля концентрацией $C=0,1$ г/л (0,1 мг/мл). Для этого взвешивали на аналитических весах навеску химически чистого сульфата никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ массой 0,4786 г. Переносили навеску в мерную колбу на 1 л и растворяли в 300 мл дистиллированной воды. Подкисляли раствор 2–3 мл концентрированной серной кислоты и доводили до метки 1 л. Методом разбавления стандартного раствора до нужной концентрации готовили 6 модельных растворов (концентрация никеля (II) составляла 10 мг/л). Интервал значений рН = 1–6, при рН > 6 начинался гидролиз. В коническую колбу на 50 мл добавляли 20 мл модельного раствора с концентрацией 1 мг/л. Исходный модельный раствор имел значение рН=2. Для получения модельного раствора с рН=1 по каплям, постоянно измеряя рН с помощью рН-метра, добавляли водный раствор соляной кислоты с разбавлением 1:1. Для получения модельных растворов никеля (II) со значениями рН = 3–6, в исходный модельный раствор добавляли по каплям, постоянно измеряя рН с помощью рН-метра, 0,1 нормальный раствор NaOH. В полученные модельные растворы с нужными значениями рН помещали 0,2 г цеолита, модифицированного ГМДС (Цг) и оставляли на три часа на механическом шейкере. По истечении трех часов отфильтровывали раствор от сорбента и определяли остаточную концентрацию никеля по оптической плотности раствора на фотоэлектрическом микроколориметре МКМФ – 02 (рабочий спектральный диапазон 420–650 нм). Анализ проводили следующим образом: пипеткой брали пробу 10 мл и переносили в мерную колбу на 50 мл. Добавляли в пробу 5 мл 1 % – го щелочного раствора диметилглиоксима 5 мл 3 % – го раствора персульфата аммония. Для того, чтобы полностью прошла окислительно–восстановительная реакция и

раствор получил устойчивый цвет пробу встряхивали и оставляли на 15–20 минут. Далее разбавляли пробу дистиллированной водой до метки 50 мл и помещали в кювету микроколориметра МКМФ–02. По калибровочной прямой определяли концентрацию ионов никеля (II).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что оптимальное значение рН для ионов никеля, при котором сорбент Цг имеет наибольшую сорбционную емкость соответствует величине рН = 5,2–5,5.

Зависимость сорбции никеля сорбентом Цг (цеолитом, модифицированным ГМДС) от величины рН раствора представлены на рисунке 4.

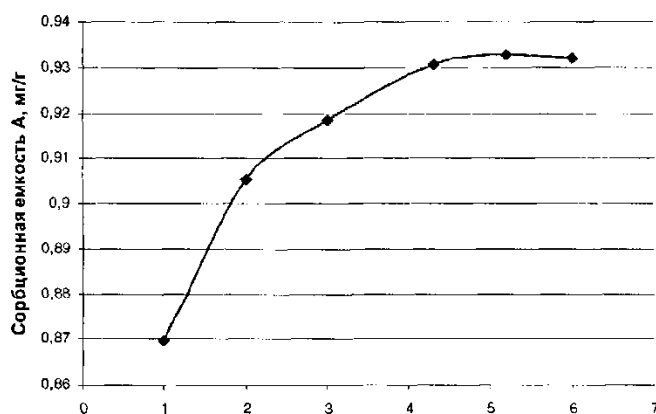


Рисунок 4 – Зависимость величины адсорбции ионов никеля (II) на сорбенте Цг от величины рН раствора

Важным фактором, определяющим адсорбционное равновесие, является температура. Нами были получены изотермы сорбции ионов никеля (II) сорбентом Цг на рисунке 5 при температурах 293 К, 313 К, 333 К (где С – исходная концентрация ионов металла в растворе, А – сорбционная емкость исследуемого сорбента). Для этого из стандартного раствора готовили модельные растворы никеля (II) (рН = 5,5) с концентрациями от 1 до 9 мг/л. Взвешивали на технических весах навеску сорбента $m = 0,2$ г. Брали 20 мл модельного раствора с нужной концентрацией, помещали туда навеску сорбента и перемешивали в течение трех часов. При комнатной температуре перемешивание производилось на шейкере, а для температур 313 К и 333 К модельную систему оставляли на водяной бане и периодически встряхивали. По истечении трех часов отфильтровывали раствор от сорбента и определяли остаточную концентрацию никеля по оптической плотности раствора на фотоэлектрическом микроколориметре МКМФ – 02.

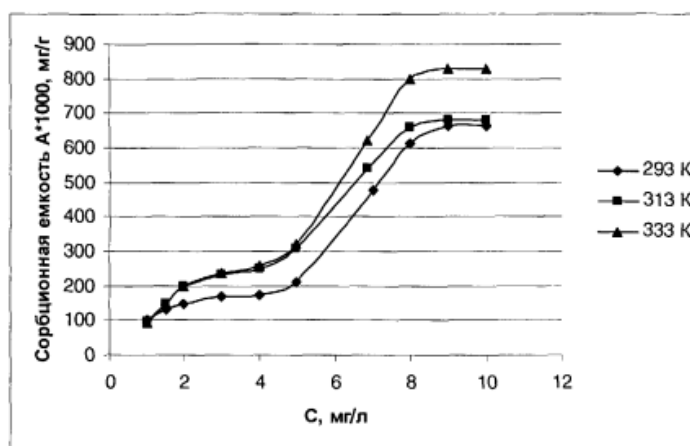


Рисунок 5 – Изотермы сорбции ионов никеля (II) на сорбенте Цг при различных температурах

Установлено, что процесс сорбции эндотермический, поскольку с увеличением температуры емкость сорбента по отношению к ионам никеля увеличивается.

В настоящее время единое уравнение для описания адсорбции из растворов отсутствует. Для обработки экспериментальных данных, соответствующих средней части изотермы адсорбции, широко используется уравнение Фрейндлиха:

$$A = K \cdot C^{1/n}, \quad (4)$$

где A – сорбционная емкость, моль/г;

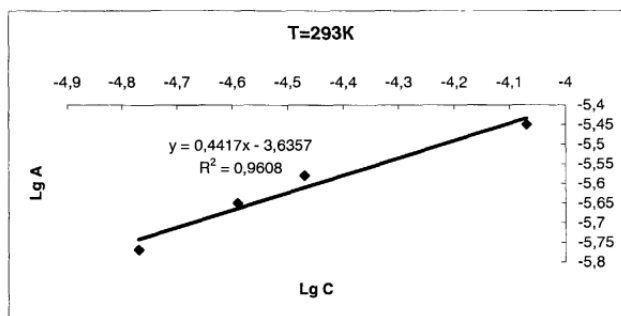
C – равновесная концентрация, моль/л;

K и n – константы, зависящие от природы растворенного вещества и температуры.

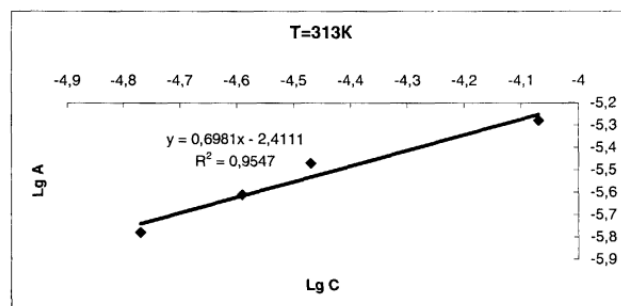
Постоянные Фрейндлиха находили графоаналитически на рисунке 6, представив уравнение в логарифмических координатах в виде прямолинейной зависимости:

$$\lg A = \lg K + (1/n) \cdot \lg C \quad (5)$$

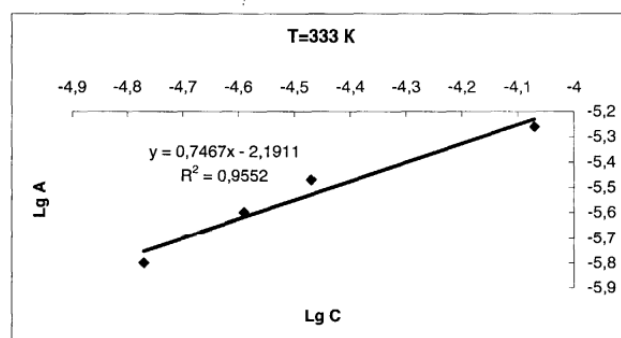
Очевидно, что величина $1/n$ равна тангенсу угла наклона изотермы в координатах уравнения Фрейндлиха, $\lg K$ равен отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат в соответствующих координатах.



а)



б)



в)

а) – 293 К; б) – 313 К; в) – 333 К

Рисунок 6 – Изотермы сорбции ионов никеля (II) на сорбенте Цг в координатах Фрейндлиха при температурах

Для большинства адсорбентов теплота сорбции по всей поверхности изменяется. Молекулы адсорбируются в первую очередь на самых активных местах поверхности, теплота сорбции при этом наибольшее значение. По мере заполнения самых активных точек в процесс вступают менее активные и теплота постепенно падает. По углу наклона изостеры на рисунке 7, на основании трех экспериментально полученных изотерм для температур 293 К, 313 К и 333 К в и рассчитали дифференциальную теплоту адсорбции никеля (II) сорбентом Цг. Она составляет $-3,116$ кДж/моль. Знак этой величины говорит о том, что реакция адсорбции никеля (II) на сорбенте Цг – эндотермическая.

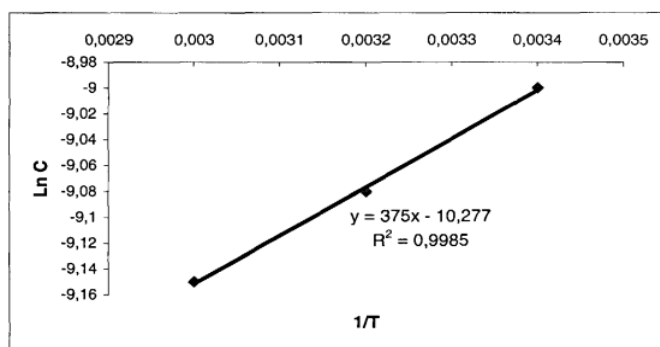


Рисунок 7 – Изостера сорбции ионов никеля (II) на сорбенте Цг, построенная на основании трех экспериментально полученных изотерм для температур 293 К, 313 К и 333 К

В целях уточнения механизма сорбции исследуемых материалов с металлами, изучены зависимости емкости модифицированных цеолитов от времени сорбции. Так как собственно акт сорбции протекает относительно быстро, то он не принимается во внимание при разграничении стадий массопереноса. Поэтому, общая скорость сорбции, как гетерогенного процесса, зависит от скорости внешнего и внутреннего массообмена и определяется наиболее медленной из них. Разграничение лимитирующих стадий и установление зависимости между границей перехода и степенью турбулизации потока оценивает кинетические свойства различных сорбентов. В данной работе в качестве основной кинетической зависимости получали кинетическую кривую, т.е. изменение величины сорбционной емкости во времени $A = f(t)$, где A – величина сорбционной емкости, достигнутая к моменту t . Для построения кинетических зависимостей брали 50 мл модельного раствора с соответствующей концентрацией, помещали туда навеску сорбента массой 0,5 г, через каждые 15 минут от общего объема брали аликвотную часть 5 мл и определяли остаточные концентрации ионов металла.

Были построены кинетические кривые адсорбции никеля (II) на сорбенте Цг при различных концентрациях металла в растворе на рисунке 8.

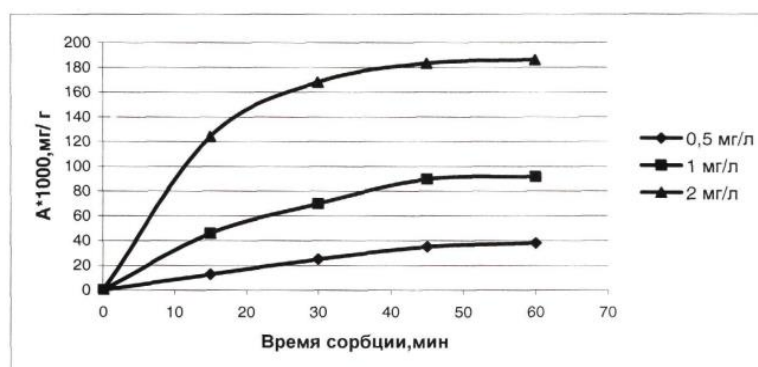


Рисунок 8 – Кинетические кривые сорбции ионов никеля (II) на сорбенте Цг при различных концентрациях

Скорость процесса сорбции зависит от концентрации, природы и структуры растворенных веществ, температуры раствора, вида и свойств сорбента.

Исследование обмена ионов тяжелых металлов на модифицированных цеолитах показало, что скорость велика в начальный период, затем следует замедленная стадия сорбции, которая соответствует обмену, протекающему на поверхности частиц сорбента, а третья – связана с проникновением катионов в поры частиц, т.е. с диффузией ионов внутри материала. Крутой подъем кинетических кривых в начальной области подтверждает наше предположение о том, что модифицированный ГМДС природный цеолит обладает высокой избирательностью к ионам никеля. Кинетические исследования показали, что сорбционное взаимодействие протекает достаточно интенсивно. Время сорбционного равновесия составляет 1 час.

Диапазон температур 293–333 К соответствует реальным значениям температур образующихся промышленных сточных вод. Вид кинетических кривых сорбции ионов никеля (II) на сорбенте Цг при различных температурах представлен на рисунке 9.

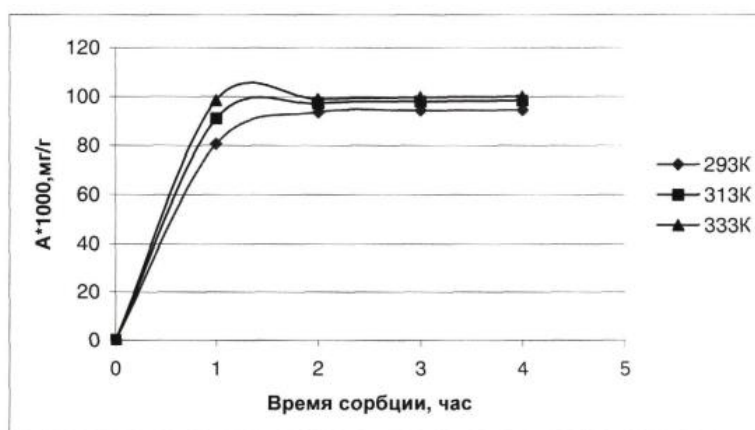


Рисунок 9 – Кинетические кривые сорбции ионов никеля (II) на сорбенте Цг при различных температурах

Сорбция ионов никеля (II) сорбентом Цт

Экспериментальные исследования процесса сорбции никеля (II) сорбентом Цт проводили по методике, аналогичной методике исследования процесса сорбции никеля (II) сорбентом Цг.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что оптимальное значение рН для ионов никеля, при котором сорбент Цт имеет наибольшую сорбционную емкость, соответствует величине рН = 5,2 – 5,5. Зависимость сорбции никеля сорбентом Цт (цеолитом, модифицированным ТЭОС) от величины рН раствора представлены на рисунке 10.

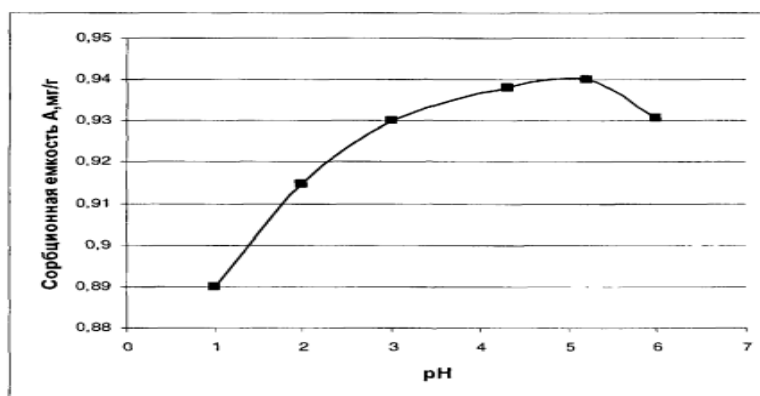
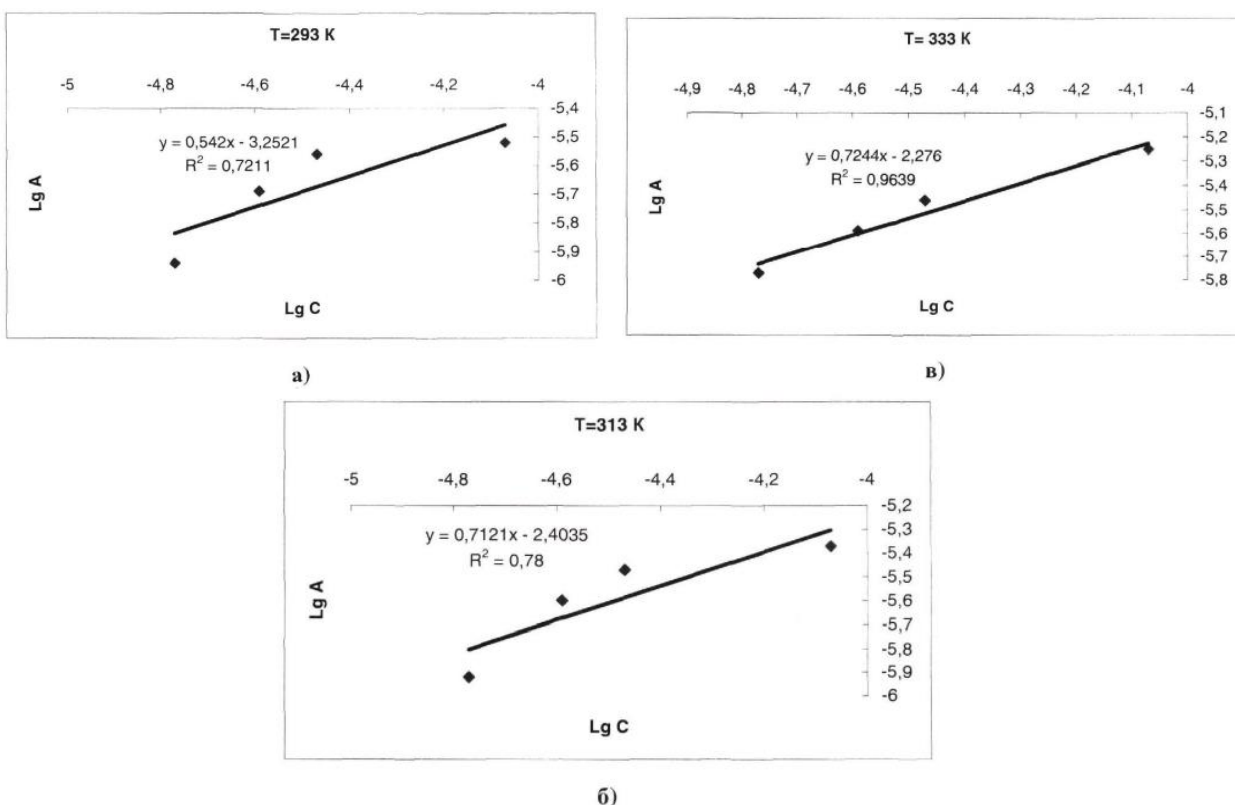


Рисунок 10 – Зависимость величины адсорбции ионов никеля (II) на сорбенте ЦТ от величины pH раствора

Установлено, что процесс сорбции эндотермический, поскольку с увеличением температуры емкость сорбента по отношению к ионам никеля увеличивается.

Постоянные Фрейндлиха находили графоаналитически на рисунке 11, представив уравнение в логарифмических координатах в виде прямолинейной зависимости $\lg A = f(\ln C)$.



а) – 293 К; б) – 313 К; в) – 333 К

Рисунок 11 – Изотермы сорбции ионов никеля (II) на сорбенте ЦТ в координатах Фрейндлиха при температурах

В целях уточнения механизма сорбции исследуемых материалов, были построены кинетические кривые адсорбции никеля (II) на сорбенте Цт при различных концентрациях металла в растворе на рисунке 12. Крутой подъем кинетических кривых в начальной области подтверждает наше предположение о том, что, природный цеолит, модифицированный ТЭОС обладает высокой избирательностью к ионам никеля. Кинетические исследования показали, что сорбционное взаимодействие протекает достаточно интенсивно. Время сорбционного равновесия составляет 1 час.

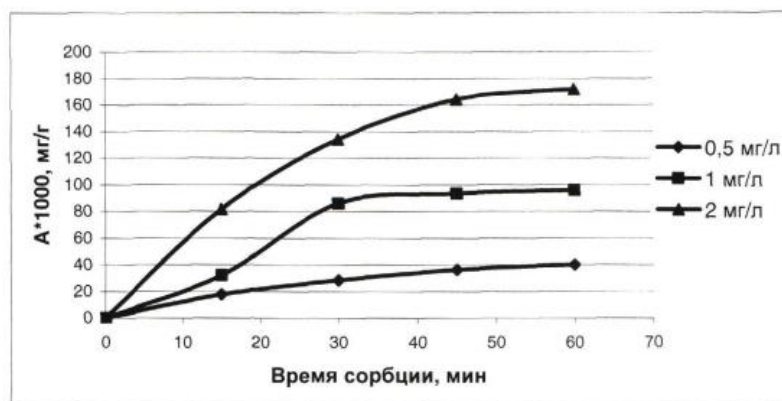


Рисунок 12 – Кинетические кривые сорбции ионов никеля (II) на сорбенте Цт при различных концентрациях

Константу скорости адсорбции K_c находили по углу наклона касательной к кинетической кривой к положительному направлению оси x . Результаты расчета константы скорости адсорбции представлены в таблице 4. Диапазон температур 293–333 К соответствует реальным значениям температур образующихся промышленных сточных вод. Вид кинетических кривых сорбции ионов никеля (II) на сорбенте Цт при различных температурах представлен на рисунке 13.

Табличные данные свидетельствуют об увеличении скорости адсорбции K_c с увеличением температуры. Это объясняется тем, что движение молекул с ростом температуры увеличивается и они быстрее взаимодействуют с поверхностью адсорбента, т.е. увеличивается скорость внешней диффузии. Вид кинетических кривых зависимости сорбции ионов никеля цеолитом, модифицированным ТЭОС, свидетельствует об увеличении скорости адсорбции с повышением температуры. Кривые, полученные при более высоких температурах, лежат выше кривых, полученных при низких температурах. Таким образом, процесс является активированным.

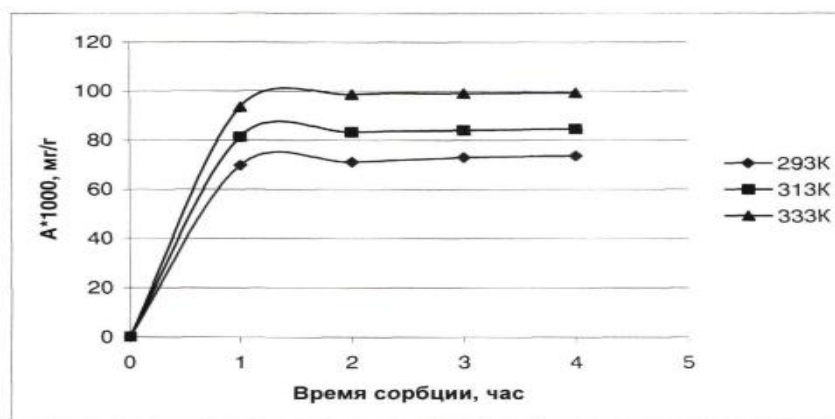


Рисунок 13 – Кинетические кривые сорбции ионов никеля (II) на сорбенте ЦТ при различных температурах

По графической зависимости $\lg K_c = f(1/T)$ определили энергию активации на рисунке 14. Энергия активации сорбции ионов никеля (II) на сорбенте ЦТ составляет 6,7 кДж/моль.

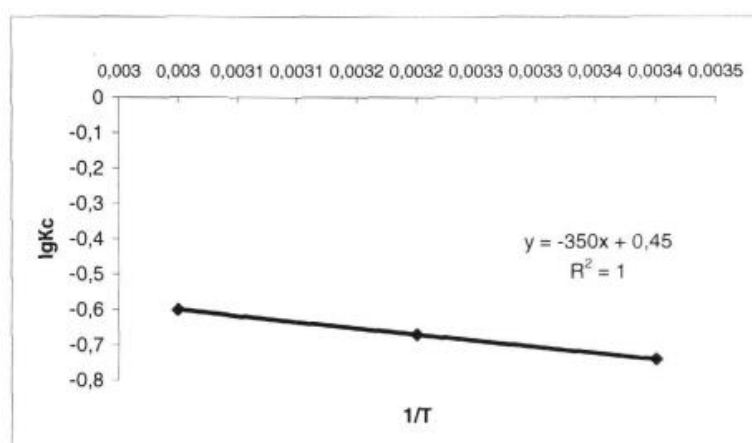


Рисунок 14 – Расчет энергии активации сорбции ионов никеля (II) на сорбенте ЦТ

2.2.2 Сорбция ионов цинка (II) в статических условиях

Сорбция ионов цинка (II) сорбентом Цз

На величину адсорбции слабых электролитов рН растворов влияет постольку, поскольку от него зависит степень электролитической диссоциации молекул веществ в растворе. Поэтому для решения технологических задач необходимо выявить оптимальную величину рН, с помощью которой затем можно предварительно регулировать рН сточных вод, содержащих ионы металлов и существенно повысить процент извлечения последних адсорбционным методом.

Опыты по определению оптимального интервала рН проводили в

статических условиях. Готовили стандартный раствор цинка концентрацией $C = 1$ г/л (1 мг/мл). Для этого взвешивали на аналитических весах 1 г цинковой пыли и переносили навеску в мерную колбу на 1 л. Затем добавляли 15 мл соляной кислоты (1:1) для того, чтобы растворить цинк и подавить гидролиз. Далее разбавляли дистиллированной водой до метки 1 л. Методом разбавления стандартного раствора до нужной концентрации готовили 6 модельных растворов (концентрация цинка (II) составляла 0,4 мг/л). Интервал значений $pH = 1-10$. В коническую колбу на 50 мл добавляли 20 мл модельного раствора с концентрацией 0,4 мг/л. Исходный модельный раствор имел значение $pH=2$. Для получения модельного раствора с $pH=1$ по каплям, постоянно измеряя pH с помощью pH -метра, добавляли водный раствор соляной кислоты с разбавлением 1:1. Для получения модельных растворов цинка (II) со значениями $pH = 3-6$, в исходный модельный раствор добавляли по каплям, постоянно измеряя pH с помощью pH -метра, 0,1 нормальный раствор $NaOH$. В полученные модельные растворы с нужными значениями pH помещали 0,2 г цеолита, модифицированного ГМДС (Цг) и оставляли на три часа на механическом шейкере. По истечении трех часов отфильтровывали раствор от сорбента и определяли остаточную концентрацию цинка по оптической плотности раствора на фотоэлектрическом микроколориметре МКМФ – 02 (рабочий спектральный диапазон 420 – 650 нм). Анализ проводили следующим образом: пипеткой брали пробу 1 мл и переносили в делительную воронку. Добавляли 1–2 мл 0,01 %-го раствора дитизона в 4-х хлористом углероде (CCl_4) и экстрагировали. Для того чтоб экстракция шла, в раствор добавляли ацетатно-буферный раствор. После расслоения жидкостей, нижний (более тяжелый) слой дитизона отливали во вторую делительную воронку. В раствор цинка (в первую делительную воронку) снова добавляли 1–2 мл 0,01 %-го раствора дитизона в 4-х хлористом углероде (CCl_4), экстрагировали и сливали слой дитизона во вторую делительную воронку. Эти манипуляции повторяли до тех пор, пока дитизон не получит устойчивую зеленую окраску. Во вторую делительную воронку (с собранными порциями дитизона) добавляли 10–15 мл 0,01 молярного раствора $NaOH$ и встряхивали. Жидкости расслаивались, слой дитизона сливали в пробирки с делениями и добавляли CCl_4 до метки 10 мл. Далее пробу помещали в кювету микроколориметра МКМФ–02. По калибровочной прямой определяли концентрацию ионов цинка(II).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что оптимальное значение pH для ионов цинка, при котором сорбент Цг имеет наибольшую сорбционную емкость, соответствует величине $pH = 5$. Зависимость сорбции цинка сорбентом Цг (цеолитом, модифицированным ГМДС) от величины pH раствора представлены на рисунке 15.

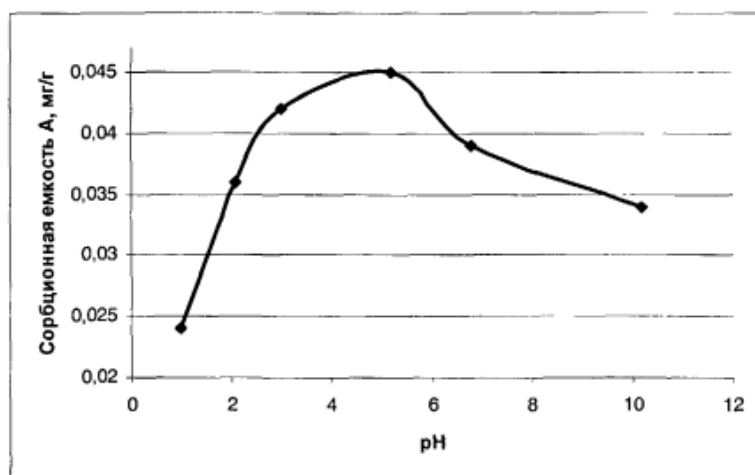
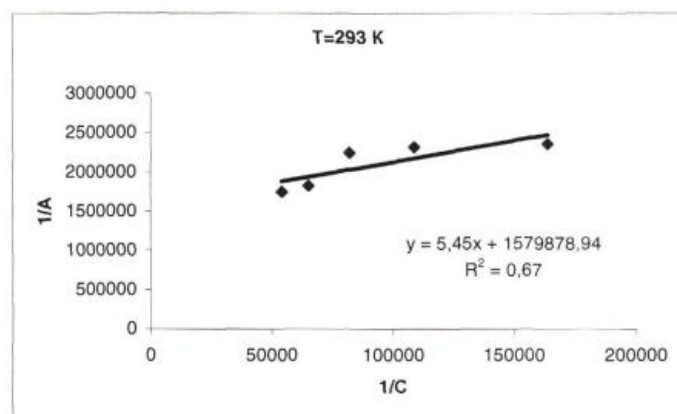


Рисунок 15 – Зависимость ионов цинка(II) на сорбенте Цг от величины pH растворов

Установлено, что процесс сорбции эндотермический, поскольку с увеличением температуры емкость сорбента по отношению к ионам цинка увеличивается.

Полученные в результате эксперимента изотермы адсорбции далее описывали уравнением адсорбции Ленгмюра, которое адекватно для описания процесса достижения предельного значения сорбции на рисунке 16.



а)

Рисунок 16 – Изотермы сорбции ионов цинка (II) на сорбенте Цг в координатах Ленгмюра при температуре 293 К

В целях уточнения механизма сорбции исследуемых материалов, были построены кинетические кривые адсорбции цинка (II) на сорбенте Цг при различных концентрациях металла в растворе на рисунке 17. Крутой подъем кинетических кривых в начальной области подтверждает наше предположение о том, что, природный цеолит, модифицированный ГМДС обладает избирательностью к ионам цинка. Кинетические исследования показали, что сорбционное взаимодействие протекает достаточно

интенсивно. Время сорбционного равновесия составляет 1 – 3 часа в зависимости от соотношения «масса сорбента – раствор».

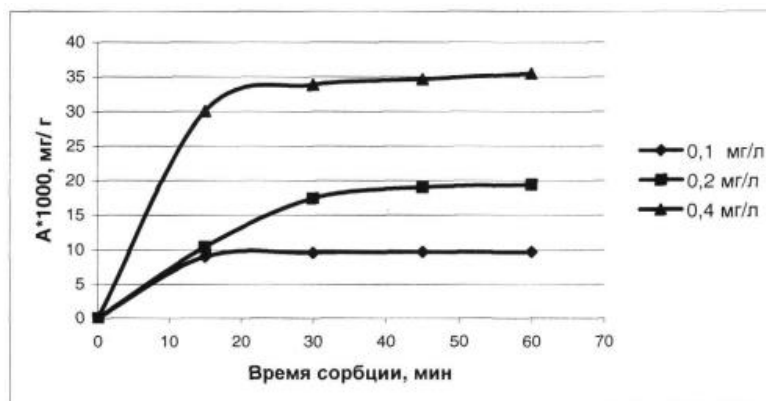


Рисунок 17 – Кинетические кривые сорбции ионов цинка (II) на сорбенте Цг при различных концентрациях

Диапазон температур 293–333 К соответствует реальным значениям температур образующихся промышленных сточных вод. Вид кинетических кривых сорбции ионов цинка (II) на сорбенте Цг при различных температурах представлен на рисунке 18.

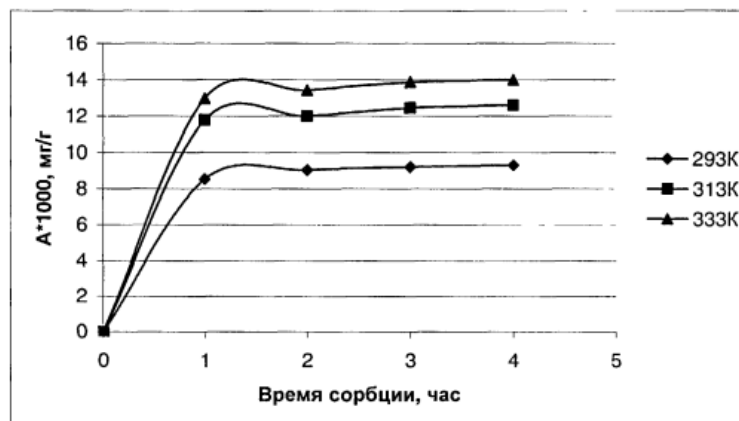


Рисунок 18 – Кинетические кривые сорбции ионов цинка (II) на сорбенте Цг при различных температурах

Сорбция ионов цинка (II) сорбентом Цт

Экспериментальные исследования процесса сорбции ионов цинка (II) сорбентом Цт проводили по методикею.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что оптимальное значение рН для ионов цинка, при котором сорбент Цт имеет наибольшую сорбционную емкость, соответствует величине рН = 3. Зависимость сорбции цинка сорбентом Цт (цеолитом, модифицированным ТЭОС) от величины рН раствора представлены на рисунке 19.

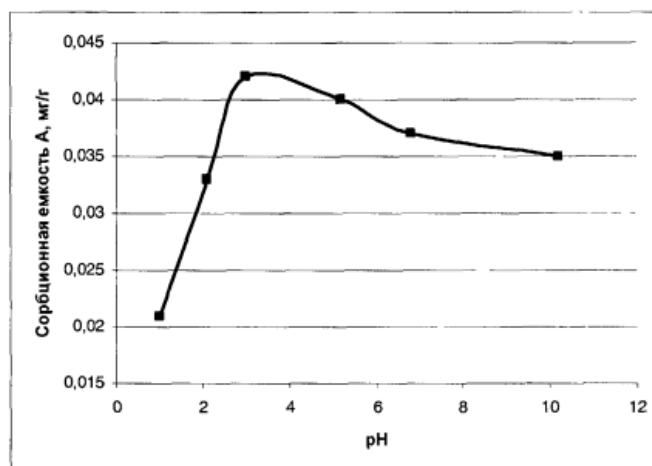


Рисунок 19 – Зависимость сорбции ионов цинка (II) на сорбенте Цт от величины рН раствора

Установлено, что процесс сорбции эндотермический, поскольку с увеличением температуры емкость сорбента по отношению к ионам никеля увеличивается.

По углу наклона изостеры на рисунке 20 на основании трех экспериментально полученных изотерм для температур 293 К, 313 К и 333 К и рассчитали дифференциальную теплоту адсорбции цинка (II) сорбентом Цт. Она составляет $-5,402$ кДж/моль. Знак этой величины говорит о том, что реакция адсорбции цинка (II) на сорбенте Цт – эндотермическая.

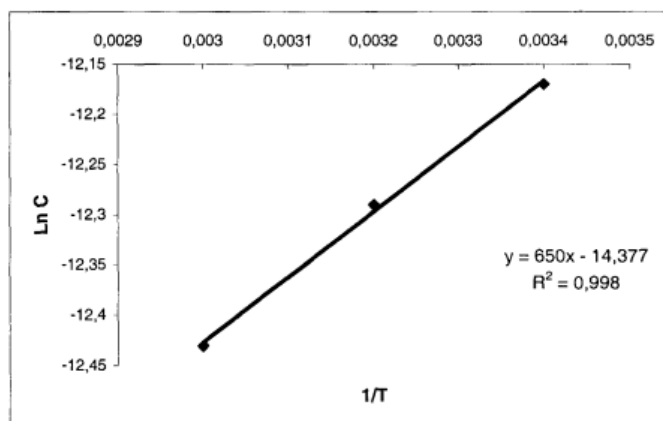


Рисунок 20 – Изостера сорбции ионов цинка (II) на сорбенте Цт, построенная на основании трех экспериментально полученных изотерм для температур 293 К, 313 К и 333 К

В целях уточнения механизма сорбции исследуемых материалов, были построены кинетические кривые адсорбции цинка (II) на сорбенте Цт при различных концентрациях металла в растворе на рисунке 21, Крутой подъем кинетических кривых в начальной области подтверждает наше предположение о том, что, природный цеолит, модифицированный ТЭОС обладает избирательностью к ионам цинка. Кинетические исследования

показали, что сорбционное взаимодействие протекает достаточно интенсивно. Время сорбционного равновесия составляет 1–3 часа в зависимости от соотношения «масса сорбента – раствор».

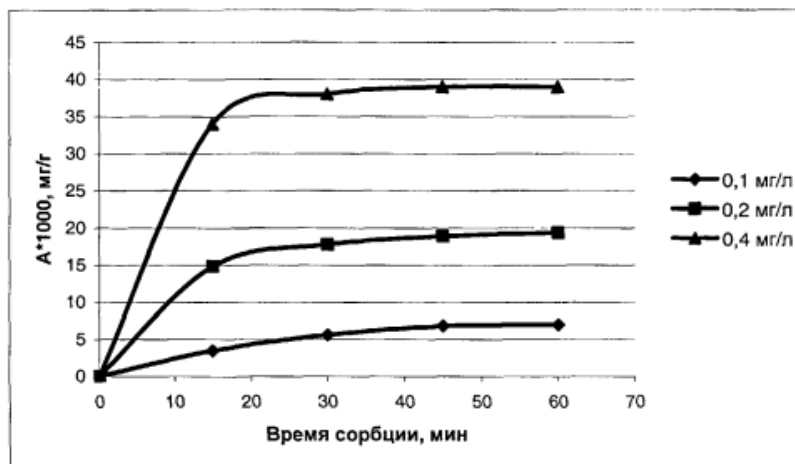


Рисунок 21 – Кинетические кривые сорбции ионов цинка (II) на сорбенте Цт при различных концентрациях

2.3 Десорбция и повторное использование сорбентов

Необходимым элементом любой технологической схемы адсорбционной очистки сточных вод является регенерация сорбента после насыщения его веществами, извлеченными из сточных вод.

Различают несколько методов регенерации сорбентов: экстракция органическими растворителями, низкотемпературная и высокотемпературная термическая регенерации, биохимическая и химическая регенерации. В большинстве случаев любая регенерация состоит из нескольких стадий: основной и вспомогательных. При этом под основной стадией понимают собственно десорбцию адсорбата, а вспомогательные стадии состоят из сушки адсорбента после десорбции и охлаждения адсорбента до температуры очищаемого потока. Полная десорбция вещества происходит с большим трудом и в сорбенте всегда остается некоторое количество сорбата, который в последующих циклах снижает сорбционную емкость адсорбента.

В представленных исследованиях изучен процесс регенерации адсорбентов – модифицированных гексаметилдисалазаном (ГМДС) и тетраэтоксисиланом (ТЭОС) природных алюмосиликатов (цеолитов). Цеолит, модифицированный ГМДС (Цг) и цеолит, модифицированный ТЭОС (Цт) методом химической обработки насыщали ионами цинка(II) и никеля(II) из модельных растворов NiSO_4 и ZnCl_2 . Свойства таких сорбентов позволяют десорбировать металлы разбавленными растворами кислот. Для повторного использования адсорбента желательно обеспечить глубокую десорбцию металла – более чем на 99 %.

С целью выбора оптимальных параметров процесса исследовали закономерности кислотной десорбции ионов никеля (II) и цинка(II) с насыщенных сорбентов Цг и Цт.

Степень десорбции металлов (Е) рассчитывали по формуле, согласно:

$$E = \frac{C_i \cdot V_i}{m \cdot A} * 100 \%, \quad (7)$$

где C_i – концентрация ионов металла в пропущенном объеме, мг/л;

V_i – пропущенный объем, л;

m – навеска адсорбента, г;

A – емкость адсорбента, мг/г.

2.3.1 Регенерация в статическом режиме

Применение соляной кислоты для десорбции адсорбированных веществ позволяет добиться высокой степени регенерации изучаемых минералов.

Экспериментальные исследования проводили в следующих условиях: в качестве элюентов использовали водные растворы соляной кислоты следующего разбавления: 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8, 1:9. Ставили две серии параллельных опытов на каждый десорбируемый металл. В первой серии опытов использовали разбавленные растворы соляной кислоты для десорбции металлов с сорбента Цг, во второй – с сорбента Цт. Температура проведения опытов – 293 К. Навески насыщенных адсорбентов Цг и Цт – 2г, объем элюента – 140 мл, время десорбции – 3 ч. Отбор проб проводили через каждые 10, 20, 30, 60, 120, 180 минут. Емкость насыщенного адсорбента Цг по никелю(II) составила 0,115 мг/г, по цинку(II) – 0,006 мг/г; для Цт – по никелю(II) – 0,09 мг/г; по цинку(II) – 0,01 мг/г. Концентрацию десорбируемых металлов в элюате определяли фотоколориметрическим методом. Результаты регенерации сорбентов Цг и Цт, насыщенных ионами цинка(II) и никеля(II), представлены в таблице 29 при оптимальном времени регенерации 60 минут. Увеличение времени десорбции позволяет снизить количество раствора для регенерации. Так, например, за 10 часов десорбции, тот же уровень десорбции достигается при использовании 20 мл раствора HCl (1:5).

Табличные данные свидетельствуют о том, что в исследуемом интервале концентраций элюента оптимальными являются 7,2–5,1 % (масс), соответствующие разбавлению 1:4 – 1:6. Это объясняется тем, что, с точки зрения теории Аррениуса, в более концентрированных растворах кислот ионы водорода менее активны, так как диссоциация кислот идет менее интенсивно и, следовательно, ионов H^+ не хватает для вытеснения ионов металла с сорбента. В менее концентрированных растворах кислот все

молекулы диссоциированы, но количество ионов H^+ недостаточно, для полного вытеснения ионов металла с адсорбента.

Растворы с указанными концентрациями были использованы при проведении регенерации в динамическом режиме

Таблица 3 – Результаты регенерации сорбентов Цг и Цт разбавленной соляной кислотой

Кислота	Разбавление	Концентрация, %	Концентрация ионов в элюате · 10 ⁶ , моль/л			
			Цг		Цт	
			Ni(II)	Zn(II)	Ni(II)	Zn(II)
HCl	1:1	18,0	17,83	0,61	15,27	1,05
	1:2	12,0	18,45	0,64	15,41	1,08
	1:3	9,0	18,45	0,69	15,44	1,10
	1:4	7,2	27,90	1,49	24,00	2,68
	1:5	6,0	27,94	1,51	24,02	2,72
	1:6	5,1	27,89	1,53	23,99	2,71
	1:7	4,5	18,21	0,64	15,61	1,07
	1:8	4,0	18,12	0,58	15,44	1,07
	1:9	3,6	17,83	0,47	15,32	0,98

2.4 Физико–химические исследования процесса адсорбции ионов никеля и цинка на модифицированных алюмосиликатах

Для установления возможных механизмов сорбции и закономерностей протекающих процессов в данной работе были проведены физико–химические исследования процесса адсорбции ионов тяжелых металлов на модифицированных алюмосиликатах.

Ранее проведенные нами исследования позволили сделать вывод о возможности использования сорбентов на основе химической модификации природных алюмосиликатных минералов – цеолитов, эффективных по отношению к ионам тяжелых металлов Zn(II) и Ni(II)). Природные цеолиты клиноптиллолитового типа были модифицированы гексаметилдисалазаном $[(CH_3)_3Si-]_2NH$ (ГМДС) и тетраэтоксисиланом $(C_2H_5O)_4Si$ (ТЭОС) стандартным приемом пропитки и последующей сушки образцов до постоянного веса. В ходе изучения сорбционной активности новых материалов по отношению к ионам цинка и никеля установлено, что процесс сорбции данных ионов более предпочтительно протекает на цеолите, модифицированном ГМДС (Цг). Поэтому наши дальнейшие исследования были направлены на более глубокое изучение механизма процесса сорбции ионов Zn(II) и Ni(II) на сорбенте Цг. В связи с этим был проведен комплекс

физико–химических исследований, в том числе и с применением таких высокочувствительных методов анализа, как ИК–спектроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.

В ходе протекания вышеописанного эксперимента по адсорбции и после наступления равновесия измеряли рН раствора. Установлено, что за время эксперимента водородный показатель исследуемого раствора снизился с рН = 5,5 до рН = 5,0. Данный факт позволяет предположить, что процесс адсорбции протекает также и за счет замещения иона H^+ в ОН группах цеолита. Расчеты по изменению молярной концентрации ионов H^+ в растворе показывают, что адсорбция ионов металла за счет ионного обмена с участием групп ОН протекает максимум на 5 – 10 % от общей величины адсорбции. Это предполагает наличие дополнительных механизмов адсорбции.

Для более глубокого изучения механизмов адсорбции определяли наличие функциональных групп на поверхности сорбента, которые ответственны за образование активных центров адсорбции. В ИК–спектре немодифицированного природного цеолита валентные колебания О–Н–связей проявляются при 3436 см^{-1} , а деформационные при 1632 см^{-1} . Поглощение валентных колебаний Si–O–связей представлено интенсивной уширенной полосой с максимумом при 1062 и плечом при 1202 см^{-1} . Полоса поглощения при 795 см^{-1} с плечом при 702 см^{-1} связана с деформационными колебаниями Si–O–Si–связей кремнекислородного тетраэдра SiO_4 . К деформационным колебаниям Si–O–Al, O–Si–O, Si–O–H групп относятся следующие полосы поглощения (см^{-1}): очень слабая при 672, при 607 и средней интенсивности при 469 с плечом при 524 на рисунке 22. При модификации природного цеолита ГМДС происходит гидрофобизация поверхности сорбента и увеличивается его сорбционная активность по отношению к ионам Ni(II) и Zn(II). Группы Si–O–H, Si–O–Al, а также атомы кислорода, находящиеся на поверхности модифицированного цеолита, могут быть вовлечены в процессы образования поверхностных соединений в результате межмолекулярных взаимодействий с катионами Ni и неорганических солей. Эти адсорбируемые ионы, взаимодействуя со структурной решеткой, закрепляются в полостях или на поверхности сорбента. Таким образом, при сорбции ионов металлов Ni(II) и Zn(II) с поверхностными группами цеолита образуются связи Me–O. Для доказательства этих взаимодействий были проанализированы ИК–спектры образцов сорбента с поглощенным металлом, представленные на рисунке 23 и на рисунке 24.

В ИК спектрах модифицированного цеолита, наряду с полосами поглощения самого цеолита, наблюдаются очень слабые полосы поглощения в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям C–H–связей фрагментов модификатора– ГМДС. Это подтверждает закрепление модификатора на поверхности природного цеолита.

Полоса поглощения при 1062 см^{-1} природного цеолита на рисунке 22 смещается в высокочастотную область на 26 см^{-1} и появляется при

1088 cm^{-1} в спектрах модифицированного цеолита после сорбции на рисунке 23 и на рисунке 24, что может предполагать донорно–акцепторный механизм сорбции. При адсорбции ионов металлов появляются новые полосы поглощения при 915 cm^{-1} и при 945 cm^{-1} , вероятно, обусловленные колебанием связей Ni–O и Zn–O на рисунке 23 и на рисунке 24, соответственно, что свидетельствует об ионообменном механизме сорбции ионов Ni(II) и Zn(II).

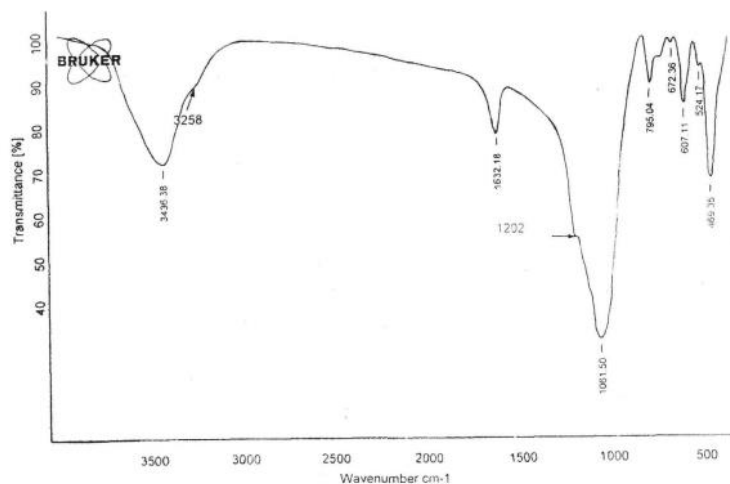


Рисунок 22 – ИК–спектр природного цеолитсодержащего туфа

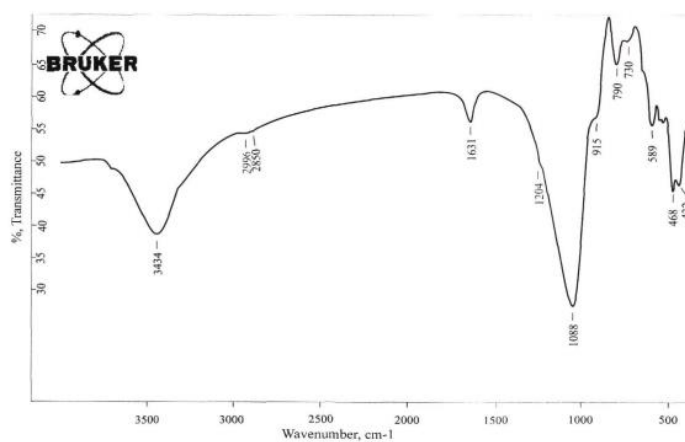


Рисунок 23 – ИК–спектр природного цеолита, модифицированного ГМДС, после сорбции ионов Ni(II) из модельного раствора с концентрацией 2 мг/л в течение 3 часов

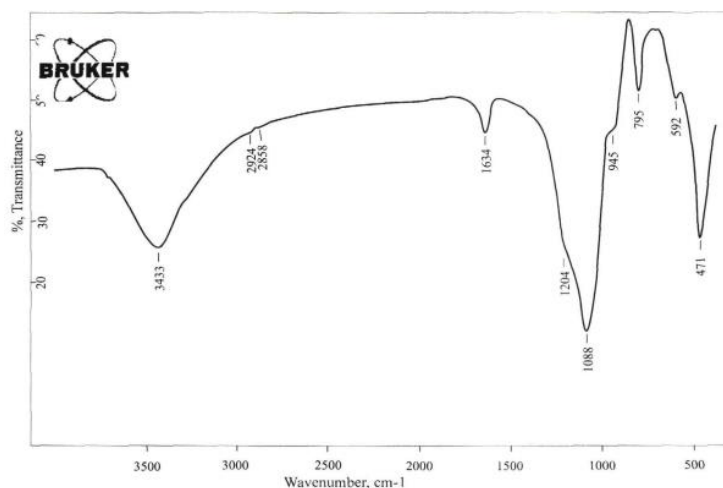


Рисунок 24 – ИК–спектр природного цеолита, модифицированного ГМДС, после сорбции ионов $Zn(II)$ из модельного раствора с концентрацией 0,4 мг/л в течение 3 часов

Значительные изменения испытывают деформационные колебания O–Si–O групп в области 607 см^{-1} . Так, в ИК спектре модифицированного цеолита после сорбции катиона Ni^{2+} полоса поглощения с максимумом при 589 см^{-1} смещена на 18 см^{-1} в низкочастотную область на рисунке 23, после сорбции катиона Zn^{2+} полоса поглощения при 592 см^{-1} оказалась также смещенной в низкочастотную область на 15 см^{-1} относительно таковой полосы немодифицированного цеолита (607 см^{-1}) на рисунке 24, что может предполагать комплексно–координационный (донорно–акцепторный) механизм сорбции. Помимо этого, в спектре модифицированного цеолита после сорбции катиона Ni^{2+} появилась новая полоса при 432 см^{-1} , а после сорбции катиона полоса при 471 см^{-1} является уширенной. Таким образом, наблюдаемые изменения в спектрах модифицированных цеолитов в области $600\text{--}400\text{ см}^{-1}$ также свидетельствуют о взаимодействии катионов Ni^{2+} и Zn^{2+} с сорбентом Цг, что может предполагать ионообменный механизм сорбции.

Исходя из механизма сорбции, можно ожидать экзотермический характер реакции, так как при этом процессе образуются достаточно прочные связи ионов металла с неподеленной электронной парой атомов сорбента, однако, как было показано в работе, с ростом температуры емкость сорбента Цг по отношению к ионам $Ni(II)$ и $Zn(II)$ увеличивается, что говорит об эндотермичности реакции сорбции. Это может быть обусловлено следующей причиной. Ионы металла в растворе гидратированы и процесс сорбции проходит в два этапа: дегидратация ионов, затем собственно процесс сорбции. Когда ион металла, окруженный гидратной оболочкой, садится на поверхность сорбента, происходит его дегидратация. Процесс дегидратации носит эндотермический характер. Собственно процесс сорбции – экзотермичен. Общая эндотермичность процесса, в случае сорбции ионов $Ni(II)$ и $Zn(II)$ на сорбенте Цг, может быть объяснена тем, что энергетический эффект дегидратации превалирует над энергетическим эффектом сорбции.

При десорбции модифицированных цеолитов связи с катионами Ni^{2+} и Zn^{2+} ($Ni-O$ и $Zn-O$) разрушаются, что подтверждается ИК спектрами на рисунке 25 и на рисунке 26. Как видно из спектров, полосы при 915 и 945 cm^{-1} , обусловленные колебаниями в группах $Ni-O$ и $Zn-O$, исчезают, а остальные наблюдаемые полосы поглощения аналогичны полосам в спектре исходного цеолита. Интенсивная уширенная полоса валентных колебаний SiO -связей проявляется, как и в природном цеолите, при 1060 cm^{-1} .

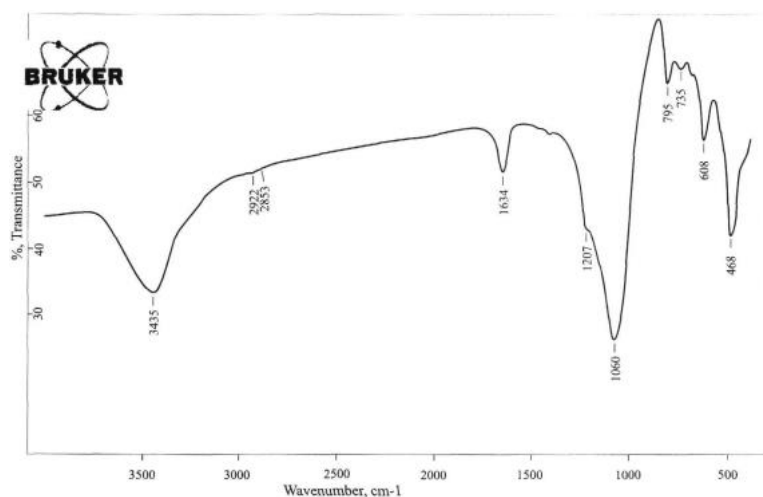


Рисунок 25 – ИК–спектр природного цеолита, модифицированного ГМДС. после десорбции ионов $Ni(II)$

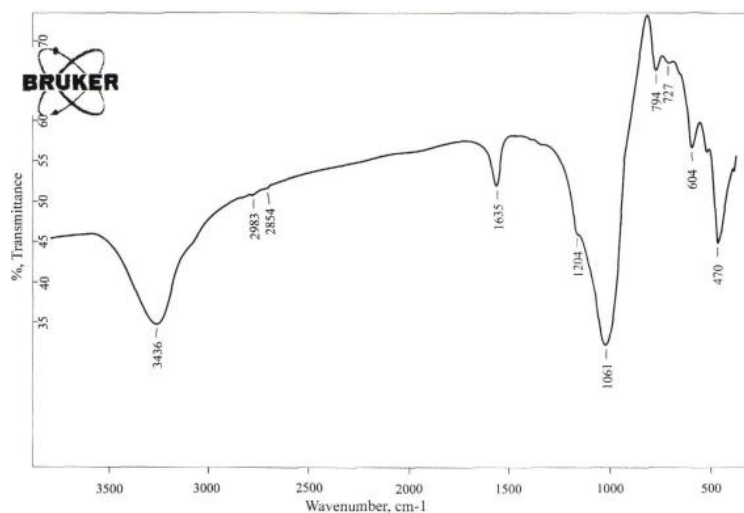


Рисунок 26 – ИК–спектр природного цеолита, модифицированного ГМДС. после десорбции ионов $Zn(II)$

Закрепление ионов никеля и цинка на поверхности модифицированного ГМДС цеолита подтверждено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Энергодисперсионные спектры исследуемых образцов, приведенные на рисунках 27 – 30. Как видно из данных спектров, модифицированные цеолиты содержат следующие химические элементы: К, С, Са, О, Al, Si. При сорбции металлов

Ni(II) и Zn(II) на поверхности модифицированных цеолитов в спектрах присутствуют незначительные пики этих металлов на рисунке 27 и на рисунке 28. Содержание последних 7,71 % и 5,14 % , соответственно. При десорбции модифицированных цеолитов пики, относящиеся к Ni(II) и Zn(II), не обнаруживаются на рисунке 29 на рисунке 30, что свидетельствует о разрушении связей Ni–O и Zn–O на поверхности модифицированных цеолитов.

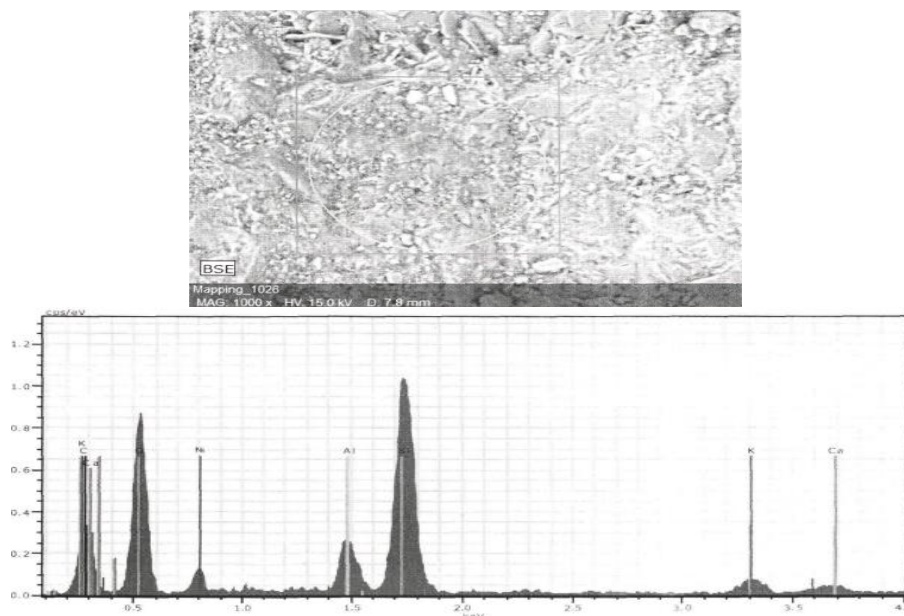


Рисунок 27 – Энергодисперсионный рентгеновский спектр природного цеолита, модифицированного ГМДС, после сорбции ионов Ni(II) из модельного раствора с концентрацией 2 мг/л в течение 3 часов

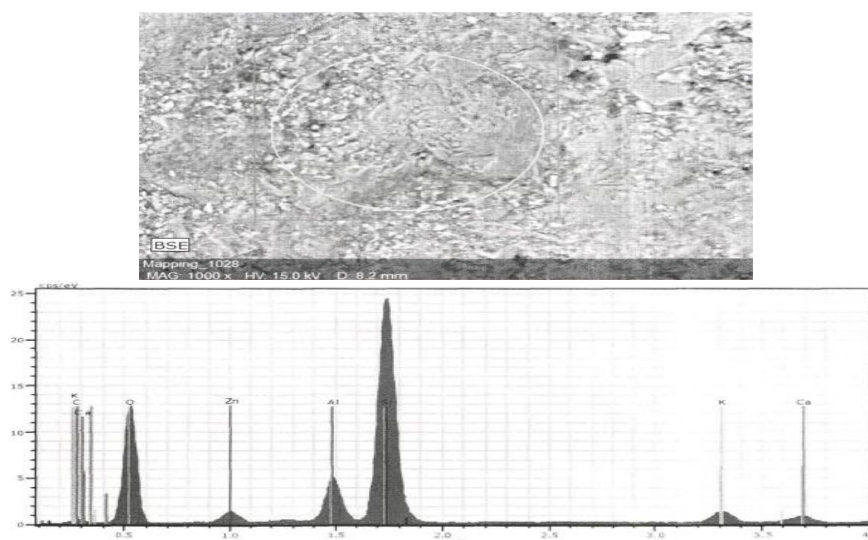


Рисунок 28 – Энергодисперсионный рентгеновский спектр природного цеолита, модифицированного ГМДС, после сорбции ионов Zn(II) из модельного раствора с концентрацией 0,4 мг/л в течение 3 часов

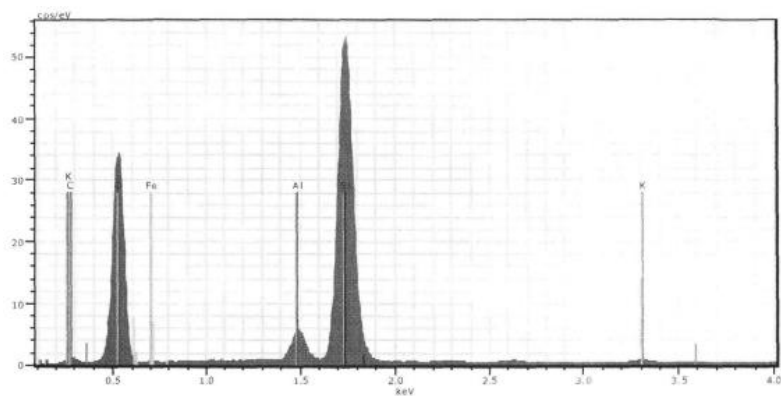


Рисунок 29 – Энергодисперсионный рентгеновский спектр природного цеолита, модифицированного ГМДС, после десорбции ионов Ni(II)

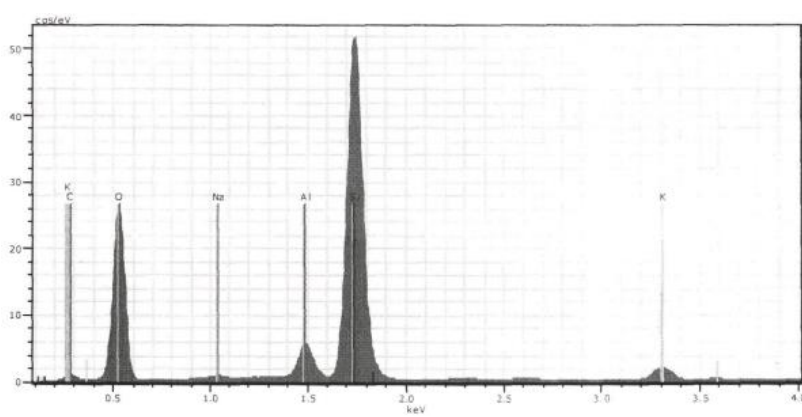


Рисунок 30 – Энергодисперсионный рентгеновский спектр природного цеолита, модифицированного ГМДС, после десорбции ионов Zn(II)

Таблица 4 – Сводная таблица значений уравнений Фрейндлиха, Ленгмюра, значений теплоты сорбции, энергии активации, константы скорости адсорбции, энергии Гиббса

Тяжелый металл	Цеолит, модифицированный ГМДС (ЦГ)								Цеолит, модифицированный ТЭОС (ЦГ)												
	Постоянные уравнения Фрейндлиха		Постоянные уравнения Ленгмюра		Q, кДж/моль	E _a , кДж/моль	K _c , с ⁻¹	ΔG, кДж/моль	Постоянные уравнения Фрейндлиха		Постоянные уравнения Ленгмюра		Q, кДж/моль	E _a , кДж/моль	K _c , с ⁻¹	ΔG, кДж/моль					
	K	n	A _∞ ·10 ⁻⁵ , моль/г	K					K	n	A _∞ ·10 ⁻⁵ , моль/г	K									
Никель (II)	293К	0.0002	2.26	1,8	2 662	-3,1	4,1	0,21	-19,21	0.0006	1,85	1,46	3 878	-3,1	6,7	0,18	-20,13				
	313К	0.004	1.43	2,7	3 902					0,24	-21,52	0.004	1.4					1,84	6 115	0,21	-22,69
	333К	0.006	1.34	4	5 181					0,26	-23,68	0.005	1.38					3	6 185	0,25	-24,17
Цинк(II)	293К	5,13	0,73	0.06	5 545	-5,6	8,1	0,023	-20.99	21,19	0,67	0,066	15 935	-5,4	8,6	0,029	-23,57				
	313К	1,81	0,79	0.51	18 164					0,030	-25.52	18,87	0,69					0,53	18 774	0,034	-25,61
	333К	0,66	0,85	1.57	289886					0,034	-34.82	0,026	1,11					0,62	302906	0,044	-34,94

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных экспериментальных исследований разработан технологический процесс адсорбционной доочистки промышленных сточных вод от ионов никеля и цинка на основе цеолитов клиноптилолитового типа, модифицированных кремнийорганическими соединениями, в адсорберах с псевдоожиженным слоем. Проведенные исследования позволяют сделать следующие основные выводы:

– Исследования закономерностей адсорбционной доочистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов цеолитами, модифицированными кремнийорганическими соединениями, свидетельствуют, что оптимальные интервалы значений рН раствора соли металла в статических условиях: для сорбции Ni^{2+} цеолитом, модифицированным гексаметилдисилазаном и тетраэтоксисиланом – рН = 5,2 – 5,5; для сорбции Zn^{2+} – рН = 5 и рН = 3, соответственно. Такой интервал значений водородного показателя обусловлен высокой концентрацией ионов H^+ при низких значениях рН, которые способствуют десорбции ионов металлов. При высоких значениях рН идет образование комплексов $Me(OH)_2$.

– Модифицированные цеолиты характеризуются следующими значениями параметров адсорбции: значения предельных величин адсорбции $A_{\infty} = 1,46 \div 4 \cdot 10^{-5}$ моль/г для никеля и $A_{\infty} = 0,06 \div 1,57 \cdot 10^{-5}$ моль/г для цинка, что в 1,5 раза выше чем для не модифицированного цеолита; энергия активации $E_a = 4,1 \div 6,7$ кДж/моль для никеля и $E_a = 8,1 \div 8,6$ кДж/моль для цинка; теплота сорбции $Q = -3,1$ для никеля и $Q = -5,6 \div -5,4$ кДж/моль для цинка; изменение стандартной энергии Гиббса $\Delta G = -24,17 \div -19,21$ для никеля и $\Delta G = -34,94 \div -20,99$ кДж/моль для цинка.

– В процессе адсорбции ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} на цеолитах, модифицированных гексаметилдисилазаном и тетраэтоксисиланом реализуются 2 механизма сорбции: донорно–акцепторный и ионообменный. Ионообменный механизм, помимо взаимодействия с обменными катионами цеолита, представлен замещением ионов H^+ в ОН группах цеолита, что подтверждено данными инфракрасной спектроскопии. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показано присутствие ионов никеля и цинка на поверхности сорбентов и отсутствие следов металлов после их десорбции.

– Экспериментально определенная оптимальная концентрация элюента при десорбции соответствует разбавлению 1:5 (6 %-ный раствор соляной кислоты); оптимальное время регенерации 60 минут; при температуре 293 К десорбция тяжелых металлов протекает достаточно эффективно (десорбируется до 99,83 %); цеолит, модифицированный гексаметилдисилазаном выдерживает 6 циклов «сорбция – десорбция» при насыщении ионами Ni^{2+} и Zn^{2+} , цеолит, модифицированный тетраэтоксисиланом выдерживает 5 циклов «сорбция – десорбция».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Gustaytis M.A., Myagkaya I.N., Scherbov B.L., Lazareva E.V. Environmental Mercury Contamination in Post–Exploration Period (Novo–Ursk Gold Deposit, Kemerovo Region) // The Bulletin of Irkutsk State University, 2016. Vol. 18, pp. 14–24.
- 2 Bortnikova S., Gaskova O., Bessonova E., Geochemistry of technogenic system. Novosibirsk: Academic publishing house “Geo”, 2006. – 170 p.
- 3 Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Gustaytis M.A., Zhmodik, S.M. Gold and silver in a system of sulfide tailings. Part 2: reprecipitation on natural peat // Journal of Geochemical Exploration, 2016. Vol. 165, pp 8–22.
- 4 Kumar K.V., Sivanesan S. Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: Comparison of linear and non–linear method // Journal of Hazardous Materials, 2006. Vol. 129, pp. 147–150.
- 5 Makarova M.A., Abrosimova N.A., Rybkina E.O., Fiaizullina R.V., Nikolaeva I.Yu. Experimental investigation of sorption of microelements from drainage zeolite and clay // SGEM2017 Conference Proceedings. Bulgaria, 2017. In the press.
- 6 Mukhamadiyarova R.V., Smirnova A.S. Study of the mercury content in solid natural samples // Moscow University Geology Bulletin, 2014. Vol. 69. No. 1, pp. 36–40.
- 7 Malkin P. Wastewater treatment from heavy metal ions using nanoactivated complexes of natural zeolite and diatomite. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2018, Vol. 10, no. 2, pp. 21–41. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075–8545–2018–10–2–21–41.
- 8 Курилина Т.А. Повышение эффективности гальванокоагуляционного обезвреживания медьсодержащих сточных вод: Дис... канд. техн. наук. – Новосибирск, 2010. – 178 с.
- 9 Makarov A., Rush E. The perspective approach to the treatment of metal containing wastewaters of the rail transport enterprises // Problems and Prospects of Survey, Design, Construction and Maintenance of Northeast Asia Transport Systems: Proceedings of the 4th International Student and Postgraduate Research and Practice Conference. Irkutsk, May 30, 2012. – Irkutsk: Irkutsk State Transport University, 2012. – P. 48–52
- 10 Обуздина М.В., Руш Е.А. Исследование закономерностей сорбционного извлечения органических загрязнителей из промышленных сточных вод цеолитами // Современные технологии, системный анализ и моделирование.– 2011.– №1 (29). – С. 142–145
- 11 Обуздина М.В. Термодинамические закономерности сорбционных процессов извлечения нефтепродуктов из промышленных сточных вод //Современные технологии, системный анализ и моделирование.– 2011.– №2 (30). – С. 142–145

12 Обуздина М.В. Процессы очистки сточных вод от нефтепродуктов с использованием модифицированных цеолитов: Дис... канд. техн. наук. – Томск, 2011.–187 с.

13 Макаров А.В., Обуздина М.В., Руш Е.А., Халиуллин А.К. Способ очистки сточных вод от тяжелых металлов методом адсорбции с применением нового фильтрующего материала (сорбента). – Заявка на патент РФ №2012100223. Дата поступления 10.01.2012.

14 Макаров А.В., Руш Е.А. Изучение адсорбционной способности модифицированных цеолитов по отношению к ионам никеля(II)// Безопасность регионов – основа устойчивого развития: Материалы третьей международной научно–практической конференции, 12–15 сентября 2012. Иркутск: Изд–во ИрГУПС, 2012.–с. 131–135.

15 Макаров А.В. Изучение термодинамических параметров сорбции ионов никеля(II) на модифицированных цеолитах// Безопасность регионов – основа устойчивого развития: Материалы третьей международной научно–практической конференции, 12–15 сентября 2012. Иркутск: Изд–во ИрГУПС, 2012. – С. 167–171.

16 Макаров А.В. Адсорбционная очистка металлсодержащих сточных вод модифицированными цеолитами// Студенческий научный вестник России.– Краснодар: Изд–во «Пресс–Имидж», 2012.– №1–2012. С. 118–122

17 S.V. Chuppina, V.A. Jabrev, Organosilicate materials (Liteo Publishing House, St. Petersburg, 2016)

18 Dr. Inamuddin, L. Mohammad, Ion Theory and Exchange Technology (Dordrecht. Heidelberg, New York, London, 2012)

19 K. Anoop Krishnan, K.G. Sreejalekshmi, V. Vimexen, V. Dev Vinu, Ecotoxicology and Environmental Safety 124 (2016)

20 Бикулова В.Ж., Латыпова Ф.М., Мухаметдинова Л.Х. Адсорбционная очистка промышленных сточных вод от ионов цинка, Вода, химия и экология. 2013, 3. [Bikulova V.Zh., Latypova F.M., Muhametdinova L.H. Adsorption treatment of industrial waste water from zinc ions, Water, chemistry and ecology, 2013, 3.

21 Андрышев А.К., Колпаков В.П., Лопухов Ю.И., Даумова Г.К. Об эффективной технологии очистки хромсодержащих сточных вод с применением модифицированных сорбентов, Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение, 2014, 9. [Andryshev A.K., Kolpakov V.P., Lopuhov Y.I., Daumova G.K. An effective cleaning technology of chromium–containing wastewater with modified sorbents, Water Treatment. Water production. Water supply, 2014, 9. (in Russian)]

22 Щербачков А.В. Очистка стоков от солей тяжелых металлов, Энергосбережение и водоподготовка, 2013, 3. [Shcherbakov A.V. Wastewater treatment of heavy metals salts, Energy saving and water treatment, 2013, 3. (in Russian)]

23 V.K. Gupta, S. Agarawal, T.A. Saleh, Synthesis and characterization of alumina–coated nanotubes and their application for lead removal, J. Hazard. Mat., 185, 2011, 17–23.

24 X. Zhao, Q. Jia, N. Song, W. Zhou, Y. Li, Adsorption of Pb(II) from an aqueous solution by titanium dioxide/carbon nanotube nanocomposites: Kinetics, thermodynamics and isotherms, *J. Chem. & Eng. Data*, 55, 2010, 4428–4433.

25 S.A. Kosa, G. Al-Zhrani, M. Abdel Salam, Removal of heavy metals from aqueous solution by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline, *Chem. Engin. J.*, 181–182, 2012, 159–168

26 W. Hou, Y. Xingzhong, W. Yan, H. Huajun, Z. Guangming, L. Yan, W. Xueli, L. Ningbo, Q. Yu, Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn(II) removal from aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.*, 279, 2013, 432–440.

27 Zhao G, Li J, Ren X, Chen C, Wang X (2011) Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. *Environ Sci Technol* 45: 10454–10462.

28 Zamboulis D, Peleka EN, Lazaridis NK, Matis KA (2011) Metal ion separation and recovery from environmental sources using various flotation and sorption techniques. *J Chem Technol Biotechnol* 86: 335–344.

29 Solodovnik, T. V., Kurylenko, Y. M.. Natural biopolymers for sewage// Abstracts of VI Ukrainian Polish scientific conference "Polymers of special application" – Dnipropetrovsk. – 2010. –52 p.

30 Xie, J.; Li, C.; Chi, L.; Wu, D. Chitosan modified zeolite as a versatile adsorbent for the removal of different pollutants from water. *Fuel* 2013, 103, pp. 480–485

31 Recovery of metals from wastewater./AVerris Thomas M., Jones Donuz B., Shang Ann, Berkenbil Laura, Logsdon Guy.//EPD Congr. 1992,- с. 155-163

32 Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. - Киев: Наукова Думка, 1988. - 321 с.

33 Яковлев С.В., Карелин Я.А., Ласков Ю.М. и др. Очистка производственных сточных вод.//Учеб. пособие для вузов. - М.: Стройиздат, 1985. - С.335.

34 Очистка промышленных сточных вод от цветных металлов с помощью биосорбентов / В.И. Захарова [и др.] // Прикладная биохимия и биология. - 2001. - № 4. - С. 405-412.

35 Makarov A., Rush E. The perspective approach to the treatment of metal containing wastewaters of the rail transport enterprises // Problems and Prospects of Survey, Design, Construction and Maintenance of Northeast Asia Transport Systems: Proceedings of the 4th International Student and Postgraduate Research and Practice Conference. Irkutsk, May 30, 2012. - Irkutsk: Irkutsk State Transport University, 2012. - P. 48-52.

36 Обуздина М.В., Руш Е.А. Исследование закономерностей сорбционного извлечения органических загрязнителей из промышленных сточных вод цеолитами// Современные технологии, системный анализ и моделирование,- 2011.- №1 (29). - С. 142-145

Приложение А

УДК 669.334(043)

Хумарбекулы Е., Г.Д. Гусейнова, А.Ж. Алтмышбаева

Научный руководитель – Г.Д. Гусейнова, ассоциированный профессор, кандидат технических наук, доцент

Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева,

Казахстан, г. Алматы

k.era98@mail.ru

Исследование сорбции ионов тяжелых металлов сорбентами на основе модифицированных природных цеолитов из промышленных сточных вод

Аннотация

Высокие концентрации таких примесей, как тяжелые металлы (Ni^{2+} , Zn^{2+}), обуславливают высокую токсичность сточных вод. Одним из способов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов является адсорбционное извлечение. Несмотря на существующее разнообразие промышленных адсорбентов, изучение сорбционных процессов с исследованием новых сорбционных материалов представляет большой практический интерес. В статье приведены эксперименты и их результаты по извлечению ионов тяжелых металлов с использованием модифицированных цеолитов из промышленных сточных вод сорбционным методом. Как свидетельствуют результаты исследований многих авторов, цеолиты, как сорбенты, обладают целым рядом уникальных свойств, в том числе избирательным действием по отношению к извлекаемым компонентам из растворов. Поэтому дальнейшее изучение сорбционной активности модифицированных цеолитов по отношению к извлекаемым из промышленных растворов и сточных вод ионам тяжелых металлов является актуальной научной задачей. Проведенные опыты подтверждаются методами ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: адсорбция, цеолит, ИК-спектроскопия.

Текст статьи:

Практика очистки промышленных сточных вод показывает, что в последнее время наиболее широко используются ионообменные, адсорбционные, электрохимические и мембранные методы. Эти методы более всего подходят для современных требований очистки сточных вод.

Очистка сточных вод с помощью ионного обмена применяется для извлечения из стоков металлов (цинка, меди, хрома, кобальта, никеля, свинца, ртути, кадмия, ванадия и т.п.), а также соединений мышьяка, фосфора, цианидов и радиоактивных веществ. Метод позволяет извлекать ценные компоненты при высокой степени очистки воды [1].

Традиционно в технологии применяют адсорбенты с высоко развитой внутренней поверхностью. Увеличение объема пор в твердом теле достигается посредством создания особых условий в процессе его производства или в результате модификации. Адсорбционная способность может присутствовать у любого твердого вещества, но в промышленности применяют только твердые сорбенты с высокоразвитой внутренней поверхностью, включающей микро-, мезо- и макропоры [2].

В качестве сорбционных материалов в данной работе использованы природные цеолиты клиноптиллолитового типа, модифицированные гексаметилдисалазаном (ГМДС) и тетраэтоксисиланом (ТЭОС) [3].

Цеолиты как сорбенты характеризуются такими физическими параметрами, как истинная и кажущаяся плотности, насыпная плотность и пористость. Цеолиты являются микропористыми сорбентами.

Сорбция велась из растворов объемом 25 мл, содержащих 0,025 мг элемента и 25 мг сорбента, с нейтральным или слабокислым. При комнатной температуре изучаемые

элементы полностью сорбируются в течение 10-15 минут. Десорбция тяжелых металлов изучена с помощью растворов неорганических кислот и осуществляется 2-6М раствором соляной кислоты.

На рисунке 1 приведены результаты процесса сорбции сточных вод от ионов никеля и цинка, используя модифицированный природный цеолит. Диапазон температур, при которой проводился процесс, составляет 20-50°C. Этот диапазон соответствует реальным значениям температур, образующихся в промышленных сточных водах. Необходимость постановки экспериментальных исследований в таких условиях обусловлена поиском оптимальных режимов сорбции для промышленного внедрения.

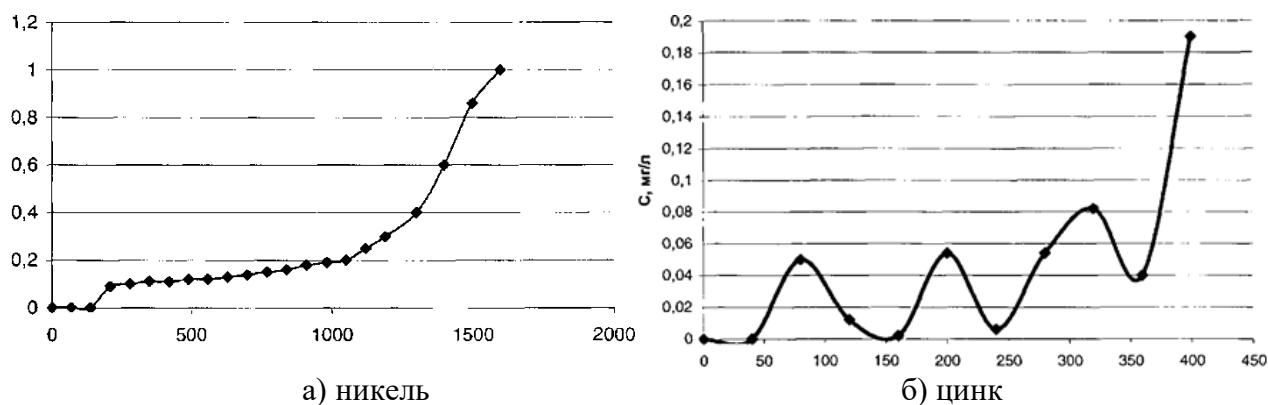


Рисунок-1 Выходные кривые сорбции в динамическом режиме: а) – никель (II) на сорбенте цеолит, б) – цинк (II) на сорбенте цеолит

Результаты полученных образцов анализировались с помощью ИК-спектроскопии. Принцип работы ИК-спектроскопии, следующий: в интервале длин волн от 2,5 до 50 мкм, происходит возбуждение колебательных движений атомов в молекуле и вращательного движения молекулы в целом. Спектры, записанные в этой области, которая называется средней ИК-областью, дают информацию о строении молекул исследуемого вещества. Таким образом, когда инфракрасное излучение с широким спектром частот проходит через пробу, то некоторые частоты поглощаются, в то время как прочие пропускаются без поглощения. Поглощенные частоты соответствуют собственным (резонансным) частотам молекулы либо целочисленному кратному этих частот. Полученные данные при помощи ИК-спектроскопии приведены ниже в виде графиков.

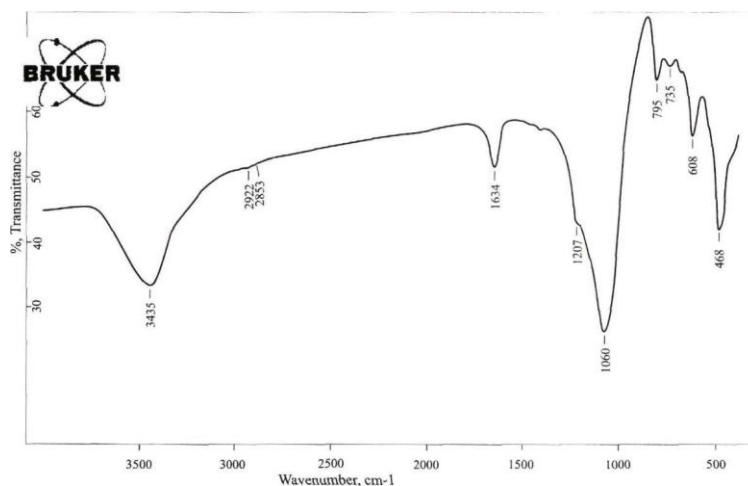


Рисунок - 2. ИК-спектр природного цеолитсодержащего туфа

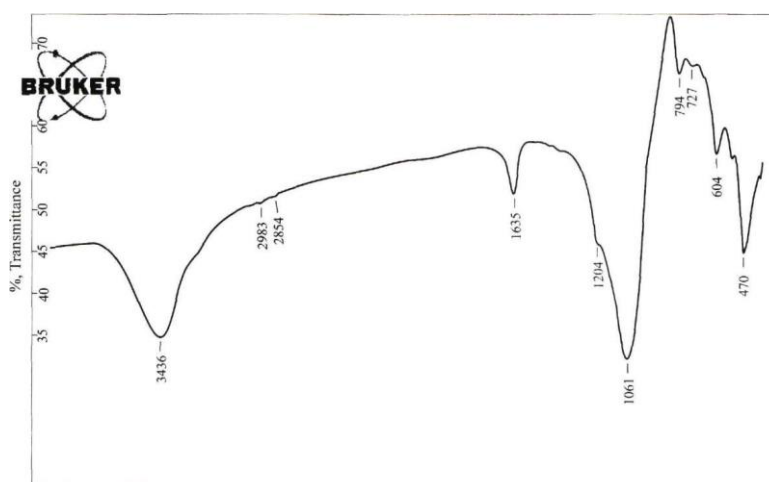


Рисунок - 3. ИК-спектр природного цеолита, модифицированного ГМДС, полученный после сорбции ионов Ni(II)

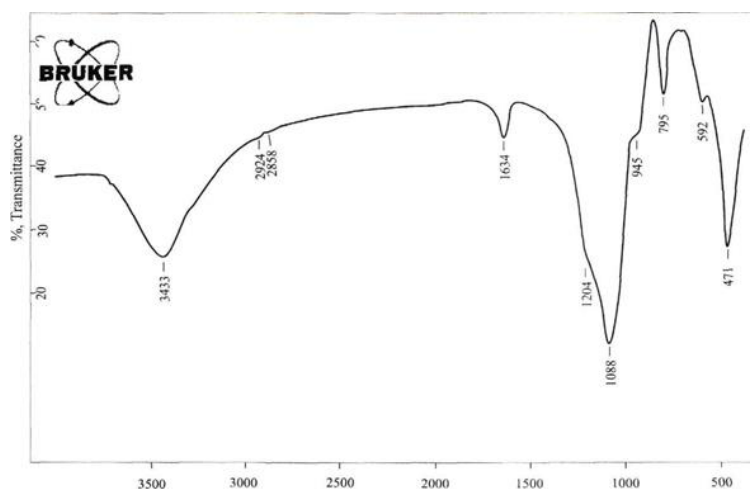


Рисунок -4. ИК-спектр природного цеолита, модифицированного ГМДС. после десорбции ионов Zn(II)

В ИК спектрах модифицированного цеолита, наряду с полосами поглощения самого цеолита, наблюдаются очень слабые полосы поглощения в области $3000-2800\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям С-Н-связей фрагментов модификатора- ГМДС. Это подтверждает закрепление модификатора на поверхности природного цеолита. Полоса поглощения при 1062 см^{-1} природного цеолита на рисунке 2 смещается в высокочастотную область на 26 см^{-1} и появляется при 1088 см^{-1} в спектрах модифицированного цеолита после сорбции на рисунке 3, а также на рисунке 4, что может предполагать донорно-акцепторный механизм сорбции. При адсорбции ионов металлов появляются новые полосы поглощения при 915 см^{-1} и при 945 см^{-1} , вероятно, обусловленные колебанием связей Ni и Zn, что свидетельствует об ионообменном механизме сорбции ионов Ni(II) и Zn(II) [4].

При рассмотрении образцов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на рисунке 5 показано присутствие ионов никеля и цинка на поверхности сорбентов и отсутствие следов металлов после их десорбции.

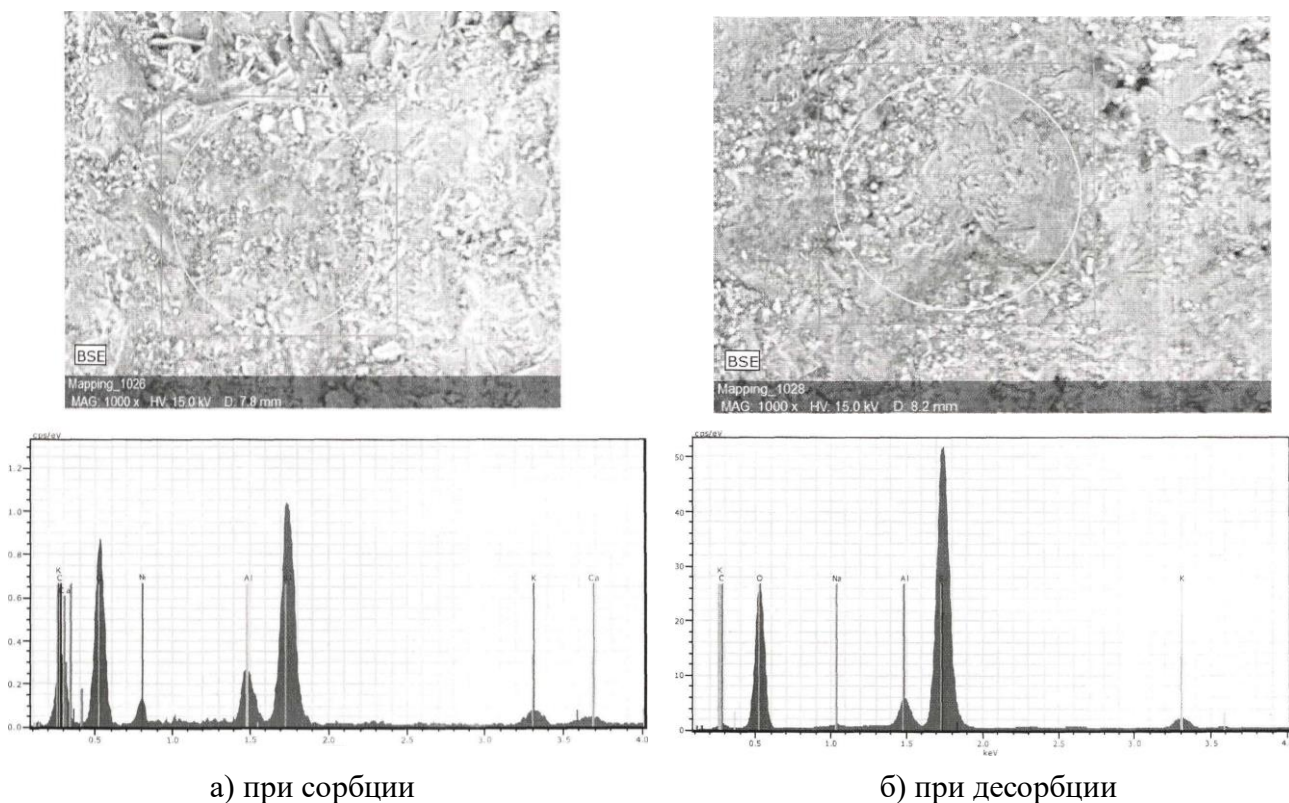


Рисунок - 5. Энергодисперсионный рентгеновский спектр природного цеолита

Таким образом, использование модифицированного цеолита для очистки сточных вод и получения ионов тяжелых металлов является осуществимой, показывая положительный эффект на окружающую среду.

Литература:

1. Электронная справочная энциклопедия «Википедия» https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D1%87%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%BA%D0%B0_%D1%81%D1%82%D0%BE%D1%87%D0%BD%D1%8B%D1%85_%D0%B2%D0%BE%D0%B4
Электронный справочный ресурс «Академик» <https://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/1851812#.D0.9F.D1.80.D0.B8.D0.BC.D0.B5.D0.BD.D0.B5.D0.BD.D0.B8.D0.B5>
2. Макарова А.В. Адсорбционная очистка металлсодержащих сточных вод модифицированными цеолитами // Студенческий научный вестник России. - Краснодар: Изд-во «Пресс-Имидж», 2012. - №1-2012. С. 118-122
3. Макарова А.В., Руш Е.А. Изучение адсорбционной способности модифицированных цеолитов по отношению к ионам никеля(II) // Безопасность регионов - основа устойчивого развития: Материалы третьей международной научно-практической конференции, 12-15 сентября 2012. Иркутск: Изд-во ИргУПС, 2012. - с. 131-135.
4. К. Накамото. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. - М.: Мир, 2014 г. - 505 с.

Авторлардың толық аты: Хумарбекұлы Ерасыл, Гусейнова Гюльнара Джалалқызы, А.Ж. Алтмышбаева

Атауы: Өнеркәсіптік ағынды сулардан модификацияланған табиғи цеолиттер негізінде ауыр металл иондарының сорбциясын сорбенттермен зерттеу

Резюме: Ауыр металдар (Ni^{2+} , Zn^{2+}) сияқты қоспалардың жоғары концентрациясы ағынды сулардың жоғары уыттылығын тудырады. Ағынды суларды ауыр металл иондарынан тазартудың бір

әдісі – адсорбциялық экстракция. Өнеркәсіптік адсорбенттердің алуан түрлілігіне қарамастан, жаңа сорбциялық материалдарды зерттеумен сорбциялық процестерді зерттеу үлкен практикалық қызығушылық тудырады. Мақалада сорбциялық әдіспен өнеркәсіптік ағынды сулардан модификацияланған цеолиттерді қолдана отырып, ауыр металл иондарын алу бойынша тәжірибелер мен олардың нәтижелері келтірілген. Көптеген авторлардың зерттеу нәтижелері көрсеткендей, цеолиттер сорбенттер ретінде бірқатар ерекше қасиеттерге ие, соның ішінде ерітінділерден алынатын компоненттерге қатысты таңдамалы әсері көрсетуге болады. Сондықтан өнеркәсіптік ерітінділер мен ағынды сулардан алынған ауыр металл иондарына қатысты модификацияланған цеолиттердің сорбциялық белсенділігін одан әрі зерттеу өзекті ғылыми міндет болып табылады. Жүргізілген тәжірибелер ИҚ-спектроскопия әдісімен расталады.

Түйінді сөздер: адсорбция, цеолит, ИҚ-спектроскопия.

Authors full name: Khumarbekuly Yerassyl, Gusseinova Gyulnara, A.Zh. Altmyshbayeva

Name: Investigation of sorption of heavy metal ions by sorbents based on modified natural zeolites from industrial wastewater.

Summary: High concentrations of impurities such as heavy metals (Ni^{2+} , Zn^{2+}) cause high toxicity of wastewater. One of the methods of wastewater treatment from heavy metal ions is adsorption extraction. Despite the existing variety of industrial adsorbents, the study of sorption processes with the study of new sorption materials still holds a great practical interest. This article presents experiments and their results on the extraction of heavy metal ions using modified zeolites from industrial wastewater by using a sorption method. As evidenced by the research results of many authors, zeolites, as sorbents, have a number of unique properties, including a selective effect on the extracted components from solutions. Therefore, further study of the sorption activity of modified zeolites in relation to heavy metal ions extracted from industrial solutions and wastewater is an urgent scientific task. The experiments are confirmed by the methods of IR spectroscopy.

Keywords: adsorption, zeolite, IR spectroscopy.