

Проведено дослідження сорбційних властивостей природної бентонітової глини Язівського родовища (Львівська обл., Україна) відносно міді. Визначено ємнісні та кінетичні характеристики та інтервал рН для ефективного очищення води. Здійснено моделювання кінетики адсорбції та встановлено ймовірний механізм. Експериментальна адсорбційна ємність становить 31 мг/г. Сорбент проявляє селективність щодо вилучення міді в присутності конкуруючих іонів

Ключові слова: стоки, очищення, мідь, адсорбція, хемосорбція, монтморилоніт, бентоніт, ємність, селективність, кінетика

Проведено исследование сорбционных свойств природной бентонитовой глины Язовского месторождения (Львовская обл., Украина) относительно меди. Определены емкостные и кинетические характеристики адсорбента и интервал рН для эффективной очистки воды. Осуществлено моделирование кинетики адсорбции и установлен вероятный механизм процесса. Экспериментальная адсорбционная емкость составляет 31 мг/г. Сорбент проявляет селективность при извлечении меди в присутствии конкурирующих ионов

Ключевые слова: стоки, очистка, медь, адсорбция, хемосорбция, монтмориллонит, бентонит, емкость, селективность, кинетика

УДК 544.72, 504.06
DOI: 10.15587/1729-4061.2014.27345

АДСОРБЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ МІДЕВМІСНИХ СТОКІВ НА БЕНТОНІТІ ЯЗІВСЬКОГО РОДОВИЩА СІРКИ

М. А. Петрова

Кандидат технічних наук*

E-mail: marianna.petrova@gmail.com

М. О. Войтович*

E-mail: voitovitch1225@gmail.com

*Кафедра екологічної безпеки

Львівський державний університет

безпеки життєдіяльності

вул. Клепарівська, 35, м. Львів, Україна, 79000

1. Вступ

Якість води є однією з важливих складових сталого функціонування суспільства. Якість водних ресурсів України щороку погіршується. В основному показники якості води не відповідають нормативам за вмістом органічних речовин, нафтопродуктів та важких металів [1]. Особливу небезпеку становить забруднення поверхневих та підземних вод важкими металами через їх токсичність та нездатність до біодеградації. Одноразове забруднення водних джерел важкими металами чинить тривалий хронічний вплив на водні екосистеми та знижує якість питної води. Офіційно визнано [1], що якість води джерел водопостачання не може вважатися задовільною. Забруднення водних об'єктів внаслідок антропогенної діяльності підтверджено численними публікаціями. Наприклад, авторами [2] здійснено дослідження якості води річки Дністер на території Львівської області протягом 2000–2009 рр. В усіх досліджених створах наявні марганець, мідь, свинець, кадмій, кобальт та нікель, в деяких випадках спостерігаються перевищення гранично-допустимих концентрацій. Встановлено, що забруднення має антропогенне походження. Важкі метали виявлені у джерелах питного водопостачання м. Львова та Києва [3, 4] та в зоні впливу підприємств цивільної авіації (м. Київ) [5]. Забруднення водних об'єктів здебільшого здійснюється через скид неочищених або недостатньо очищених стічних вод [1]. Тому ефективне очищення стічних вод є умовою сталого функціонування джерел водопостачання.

2. Аналіз літературних даних

Мідь надходить до природних водойм зі стоками гальванічних, приладобудівних та хімічних виробництв, гірничо-збагачувальних комбінатів [6] та теплоелектростанцій [7]. У стічних водах мідь знаходиться у іонній та комплексній формах [8, 9], норми їх утворення коливаються в межах 0,04–49 м³/1 т продукції. В основному стоки мають рН 8,3–11,5 [6].

Ефективне знешкодження мідєвмісних стічних вод забезпечується комплексними технологіями. На першій стадії застосовують реагентні та флотаційні методи, доочищення здійснюють сорбційними, іонообмінними або мембранними методами [10]. Адсорбцію та іонний обмін застосовують для очищення низькоконцентрованих СВ від міді до нормативно встановлених значень. Перспективним напрямом є пошук недорогих адсорбентів з високими ємнісними та експлуатаційними характеристиками.

В процесах адсорбційного очищення від іонів міді апробовано велику кількість синтетичних та природних адсорбентів. Зокрема, високу ефективність показали гідрофобні волокнисті матеріали на основі термопластичних полімерів [11] та полімерів, що містять функціональні групи диетилентриамінтетраоцтової кислоти [12], гідроксиду заліза [13]. Синтетичні сорбенти, як правило, використовують для концентрування металів для аналітичних цілей. Їх застосування у технологіях водоочищення недоцільне через досить високу вартість і складність операцій їх одержання.

Очевидно, тому в розробках зарубіжних вчених спостерігається інтерес до природних адсорбентів, зокрема до глинистих мінералів. Завдяки високій питомій поверхні глини легко диспергуються і проявляють високу сорбційну ємність. Як правило, сорбція максимальна в нейтральному середовищі (рН=6–8), і зменшується до 10 % у кислому середовищі. Адсорбція міді на глині задовільно описується ізотермою Ленгмюра [14, 15]. Поверхня глини розкриває можливість вдосконалення сорбційних властивостей механічною активацією [16] або хімічною модифікацією [17]. Після механічної активації матеріал може бути використаний у динамічних умовах. В результаті хімічного модифікування, як правило, спостерігається підвищення ефективності матеріалу. Робота [16] більшою мірою присвячена опису структурних змін внаслідок активації, і не включає вивчення механізму адсорбції. Автори [17] встановили, що збільшення ефективності адсорбції на модифікованому поліакриламідними композитами бентоніті в основному пов'язане зі збільшенням питомої поверхні, тобто адсорбція зворотна і неселективна. Відтак, доцільність такої обробки сумнівна. Ємність Al-піларованого бентоніту [18] сягає 30 мг/г глини, при чому адсорбція відбувається внаслідок поверхневого комплексотворення та іонного обміну. Нажаль, селективність модифікату не досліджено. Суттєвою перевагою природних сорбентів є їх доступність та простота утилізації відпрацьованих матеріалів у будівельній промисловості [19].

3. Мета дослідження та постановка задачі

Метою роботи є вивчення адсорбційного очищення розчинів від іонів міді на природній бентонітовій глині Язівського родовища сірки та встановлення можливості її застосування у адсорбційних технологіях очищення стоків.

Для досягнення цієї мети вирішувались наступні задачі:

- визначення сорбційних, ємнісних та кінетичних характеристик,
- оцінка поведінки адсорбенту в умовах конкурентної адсорбції та встановлення ймовірного механізму процесу.

4. Методика експериментальних досліджень адсорбції міді

Для очищення розчинів, що імітують мідєвмісні стоки, використовували природну бентонітову глину Язівського родовища (Україна). Застосовували фракцію природного мінералу з крупністю зерен 0,5 мм. Доза адсорбенту – 1 г/100 мл. Адсорбційну ємність оцінювали за результатами адсорбції міді з модельних розчинів міді сульфату: наважки 0,5 г глини приводили в контакт з 50 мл розчину з концентраціями Cu^{2+} 0,6; 3; 6; 30; 50; 150; 300; мг/л і залишали на 24 год. при кімнатній температурі. Після цього визначали іони міді фотометричним методом.

Вивчення кінетики здійснювали методом обмеженого об'єму на концентраціях Cu^{2+} 30 мг/л. Для цього

0,5 г бентонітової глини приводили в контакт з 50 мл розчину міді, перемішували та залишали на 0,5; 1; 1,5; 2; 4; 8; 24 год. Визначення впливу кислотності розчину здійснювали проведенням адсорбції з розчинів з концентраціями Cu^{2+} 30 мг/л та значеннями рН 1,7; 2; 3,6; 4; 6. Необхідне значення рН створювали 0,1 М розчинном хлоридної кислоти. Для дослідження поведінки адсорбенту в умовах конкурентної адсорбції використовували розчини калію хлориду з концентраціями K^+ 39,5; 79; 158; 395 мг/л. Всі експерименти проводили у трьох повтореннях.

Ступінь сорбції (S, %) та сорбційну ємність (q_t , мг/г) розраховували за зменшенням концентрації міді у водному розчині за формулами:

$$S = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$q_t = (C_i - C_t) \frac{V}{m}, \quad (2)$$

де C_i – початкова концентрація міді в розчині, мг/дм³; C_e – концентрація після адсорбції, мг/дм³; C_t – концентрація у момент часу t, мг/дм³; V – об'єм розчину, см³; m – маса сухого сорбенту, г.

5. Результати експериментальних досліджень адсорбційного очищення розчинів від іонів міді та їх обговорення

Для оцінки ефективності застосування адсорбенту для видалення міді проведено дослідження адсорбційної ємності при вилученні міді з розчинів з концентраціями 0,6–300 мг/л. Як правило, значення граничної адсорбційної ємності знаходять за результатами аналізу ізотерм адсорбції. Для бентоніту Язівського родовища сірки виявлено, що адсорбція не описується класичними ізотермами (Ленгмюра, Фрейндліха, тощо), тобто зі збільшенням концентрації (в межах, характерних для стічних вод) не відбувається насичення адсорбенту іонами міді. Натомість, відбувається вилучення міді в широкому діапазоні концентрацій (табл. 1), і вилучення з розчину 300 мг/л проходить на 99,9 %, при чому ємність становить 31 мг/г глини. В практиці адсорбції важких металів такі випадки є досить рідкісними, хоча зустрічаються для сорбції іонів перехідних металів міді на макропористих іонообмінних матеріалах [12]. Таким чином, матеріал виявляє високі ємнісні характеристики. Слід зазначити, що адсорбент проявляє високу селективність при концентраціях міді вище 3 мг/л, тоді як при низьких концентраціях адсорбція менш ефективна. Це відбувається внаслідок низької ймовірності підведення адсорбтиву до поверхні адсорбенту або внаслідок низької швидкості реакції при малому градієнті концентрацій.

Кінетичні залежності дають можливість визначити час, необхідний для досягнення рівноваги в системі «адсорбент – іони міді». На рис. 1 зображена кінетична крива адсорбції міді на природному бентоніті. Очевидно, що рівновага досягається за дві години.

Таблиця 1

Адсорбція міді на бентоніті Язівського родовища сірки

Концентрація Cu ²⁺ , мг/л		S, %
Початкова	Залишкова	
0,6	0,20	66,7
3,0	0,28	90,7
6,0	0,28	95,3
12,0	0,42	96,5
30,0	0,99	96,7
60,0	0,77	98,7
150,0	1,36	99,1
300,0	1,4	99,5

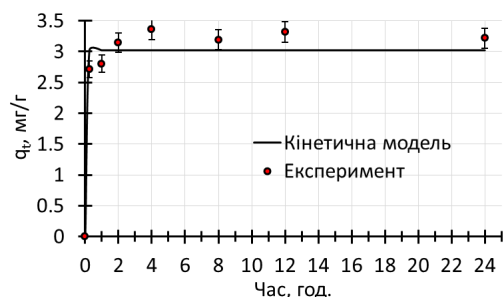


Рис. 1. Кінетика адсорбції міді на бентоніті Язівського родовища сірки

Позитивним є те, що адсорбція починається з перших годин процесу. На противагу, у роботі [14] спостерігали плато «нульової сорбції» у перші години процесу внаслідок утворення інертних комплексів важких металів, які з часом руйнувалися.

Оцінюючи кінетику процесу з точки зору технологічної реалізації адсорбційного очищення, ефективний час досягнення максимально можливого ступеня сорбції міді для досліджуваного сорбенту не перевищує 2 год.

Теоретична обробка кінетичних кривих за моделями дифузійної та хімічної кінетики дозволяють встановити механізм адсорбції та виявити лімітуючу стадію процесу. Кінетичні моделі також надають інформацію про вклад хемосорбції у загальний хід процесу. До експериментальних даних застосовано моделі псевдо-першого, псевдо-другого порядку, внутрішньодифузійну, Бангама та Річі [20]. Для встановлення моделі, яка описує процес, застосовували коефіцієнти детермінації (R²). Результати представлено у табл. 2.

Кінетика адсорбції міді описується рівнянням псевдо-другого порядку. Це дозволяє стверджувати, що дифузія не лімітує процес адсорбції. Натомість, адсорбція лімітується швидкістю хімічної реакції. Відповідно, реакція між міддю та функціональними групами бентоніту є реакцією другого порядку і вони взаємодіють між собою у співвідношенні 1:1. Окрім цього, кінетична модель дає можливість розрахувати ємність матеріалу у будь-який момент за значенням максимальної сорбційної ємності (q_e). Встановлено, що розрахована ємність є близькою до експериментальної.

Таблиця 2

Параметри кінетичних моделей адсорбції міді на бентоніті Язівського родовища сірки

Кінетична модель	Лінеаризована інтегральна форма [20]	Параметри моделі	Значення параметрів
Псевдо-першого порядку	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	q _e , мг/г	1,91
		k ₁ , год ⁻¹	0,36
		R ²	0,68
Псевдо-другого порядку	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	q _e , мг/г	3,04
		K _s , г/(мг·год)	37,12
		R ²	0,99
Внутрішньодифузійна	$q_t = k_1 q_e t^{0.5} + I$	q _e , мг/г	0,07
		k ₁ , г/(мг·год)	2,91
		R ²	0,21
Бангама	$\log \log \left(\frac{C_0}{C_0 - q_{t,m}} \right) = \log \left(\frac{k_0 m}{2.303 V} \right) + \alpha \log t$	k ₀ , мг	0,04
		a	0,005
		R ²	0,48
Річі	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{k_R q_e t}$	q _e , мг/г	3,22
		K _R , год ⁻¹	20,67
		R ²	0,61

Ефективність сорбційного очищення значною мірою залежить від кислотності розчину. Як правило, найбільший ступінь очищення спостерігається у лужному середовищі, він і різко падає при переході до кислого. Це пов'язано з поведінкою різних форм міді у розчинах [9].

Відповідно механізму зв'язування іонів міді, характер залежності від рН та від іонної сили розчину значно різниться. Адсорбція може відбуватися внаслідок іонного обміну (обмін з катіонами, що перебувають в міжпакетних просторах монтморилоніту) або внаслідок утворення комплексних сполук з поверхневими функціональними ОН-групами.

Оскільки у реальних технологічних процесах утворюються розчини з різною кислотністю, необхідно визначити інтервал рН, при яких очищення від іонів міді буде ефективним. На рис. 2 представлені результати видалення міді з розчинів при різних рН.

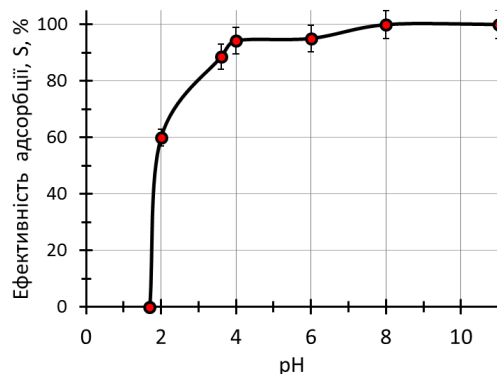


Рис. 2. Залежність адсорбції міді від рН на бентоніті Язівського родовища сірки

У сильнокислому середовищі (при $\text{pH} < 2$) адсорбція не відбувається внаслідок протонації поверхневих ОН-груп. При підвищенні pH ступінь адсорбції різко зростає і сягає 100 % вже при $\text{pH} = 4$. У лужному середовищі (при $\text{pH} > 8$) проходить осадження міді, і в такому випадку неможливо виокремити адсорбційну складову. Подібна залежність була виявлена у роботі [14] для адсорбції міді на Na-бентоніті. Проте, максимальне вилучення міді становило 70 %, тоді як на даному матеріалі сорбція сягає 99 %.

Стічні води та технологічні розчини, окрім іонів міді, містять іони фонових електролітів, концентрація яких може перевищувати концентрацію міді в кілька разів. При виборі іонів, які могли би показати селективність адсорбенту та його поведінку в умовах конкурентної адсорбції, керувалися принципом поширеності в стічних водах. На основі цього був обраний калію хлорид як конкурент міді за адсорбційні центри. Процес представлений на рис. 3.

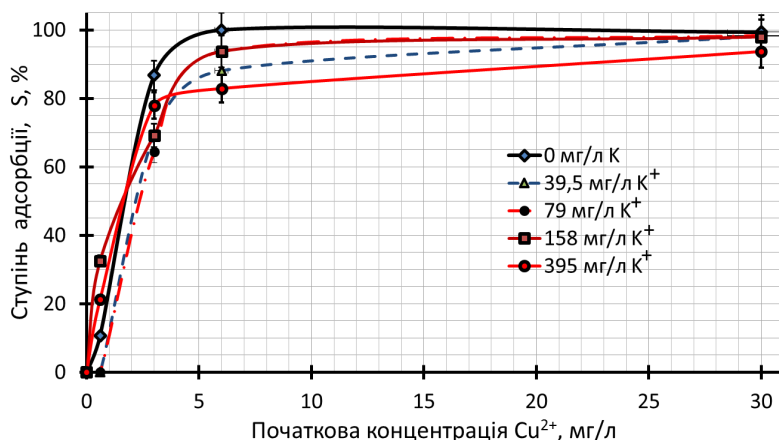


Рис. 3. Адсорбція міді на бентоніті Язівського родовища сірки в присутності калію хлориду

Очевидно, що адсорбція в присутності до 158 мг/л K^+ відбувається зі зниженням ефективності лише на 5–7 % у порівнянні з чистими розчинами. При переході до концентрації 395 мг/л K^+ спостерігається інгібування адсорбції на 10–20 %. Проте, такий рівень

інгібування несуттєво впливає на загальну ефективність процесу. Наприклад, модифікований поліакриламідом бентоніт [17] при адсорбції з розчинів з іонною силою 0,1 М виявляє ємність 10 мг/г. Як правило, суттєве пригнічення адсорбційної активності відбувається, коли процес відбувається за механізмом неселективної фізичної адсорбції, коли внаслідок великої кількості конкуруючих іонів ускладнений транспорт адсорбтиву до активних центрів адсорбенту. Для досліджуваного бентоніту, очевидно, наявні специфічні сорбційні центри, які проявляють селективність щодо міді в присутності конкуруючих іонів.

Адсорбційні характеристики природної бентонітової глини Язівського родовища сірки не поступаються хімічно активованим аналогам, описаним у [15, 17–18], а за селективністю перевищують матеріал, представлений у [18].

5. Висновки

Вивчено процеси адсорбційного очищення мідевмісних розчинів із застосуванням природної бентонітової глини Язівського родовища сірки. Виявлено, що процес ефективний у широкому діапазоні концентрацій міді. Адсорбент проявляє високі сорбційні та ємнісні характеристики: адсорбційна рівновага досягається за 1–2 години, експериментальна гранична адсорбційна ємність сягає 31 мг/г глини. Встановлено, що процес доцільно проводити при $\text{pH} > 4$. На прикладі вилучення міді з розчинів з концентраціями калію до 395 мг/л показано, що ефективність адсорбції зменшується незначно. Відповідно, матеріал може застосовуватися у технологіях очищення стічних вод та технологічних

розчинів. Для встановлення механізму процесу проведено моделювання кінетики адсорбції за моделями дифузійної та хімічної кінетики. Виявлено, що процес лімітується хімічною реакцією, яка відбувається між адсорбентом та адсорбатом.

Література

1. Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні у 2012 році [Текст] / Міністерство регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України. – К., 2013. – 450 с.
2. Станько, О. М. Важкі метали у воді: забруднення річки Дністер за останні 10 років (територія Львівської області) [Текст] / О. М. Станько // Екологічна токсикологія. – 2012. – С. 58–63.
3. Лотоцька-Дудик, У. Б. Гігієнічна оцінка якості води джерел м. Львова [Текст] / У. Б. Лотоцька-Дудик, Н. О. Крупка, О. А. Галай, О. М. Станько // Довкілля та здоров'я. – 2013. – № 2. – С. 60–62.
4. Андрусишина, І. М. Застосування методу АЕС – ІЗП у визначенні хімічних елементів у водах м. Києва та області [Текст] / І. М. Андрусишина, О. Г. Лампека, І. О. Голуб // Довкілля та здоров'я. – 2010. – № 2. – С. 14–18.
5. Маджа, С. М. Оцінка ступеня забруднення ґрунтових вод важкими металами поблизу підприємств цивільної авіації [Текст] / С. М. Маджа, Т. І. Дмитруха, М. М. Радомська, І. Л. Трофімов // Екологічна безпека. – 2014. – № 1. – С. 69–73.
6. Лихачев, Н. И. Канализация населенных мест и промышленных предприятий [Текст] / Н. И. Лихачев, И. И. Ларин, С. А. Хаскин и др. – М.: Стройиздат, 1981. – 639 с.
7. Шаблій, Т. О. Вилучення іонів міді з води теплообмінних циркуляційних систем [Текст] / Т. О. Шаблій // Восточно-Европейський журнал передових технологій. – 2010. – Т. 3., № 8 (45). – С. 10–13.

8. Линник, П. Н. Содержание и особенности распределения алюминия, железа и меди среди их форм нахождения в воде некоторых Шацких озер [Текст] / П. Н. Линник, В. А. Жежеря, Р. Н. Линник, Я. С. Иванченко // Экологическая химия. – 2012. – Т. 21, № 2. – С. 98–111.
9. Ермаков, Д. В. Извлечение катионов меди (II) с помощью коллоидных сорбентов [Текст] / Д. В. Ермаков, А. В. Свиридов, Ю. Р. Ибатулина // Известия Челябинского научного центра. – 2004. – № 1. – С. 165–167.
10. Виноградов, С. С. Экологически безопасное гальваническое производство [Текст] / С. С. Виноградов. – М.: Глобус, 1998. – 302 с.
11. Петрова, Е. В. Исследование перспектив использования гидрофобных волокнистых сорбентов для очистки вод от ионов металлов [Текст] / Е. В. Петрова, А. П. Асташкина, Д. А. Филоненко, В. И. Отмахов, Т. И. Изаак // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310, № 2. – С. 136–141.
12. Ковалев, И. А. Выбор эффективного сорбента для динамического концентрирования тяжелых металлов из растворов [Текст] / И. А. Ковалев, Н. М. Сорокина, Г. И. Цизин // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2000. – Т. 41, № 5. – С. 309–314.
13. Марков, В. Ф. Извлечение меди (II) из промышленных стоков с помощью композиционного сорбента сильнокислотный катион – гидроксид железа [Текст] / В. Ф. Марков, Н. И. Формазюк, Л. Н. Маскаева, Ю. Н. Макурин, Е. И. Степановских // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 3 (47). – С. 144–149.
14. Liu, Z. Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite [Text] / Zhi-rong Liu, Shao-qi Zhou // Process Safety and Environmental Protection. – 2010. – Vol. 88, Issue 1. – P. 62–66. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2009.09.001>
15. Futalan, C. M. Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite [Text] / C. M. Futalan, C.-C. Kan, Maria Lourdes Dalida, Kuo-Jung Hsien, Chelo Pascua, Meng-Wei Wan // Carbohydrate Polymers. – 2011. – Vol. 83, Issue 2. – P. 528–536. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.013>
16. Bertagnolli, C. Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds [Text] / Caroline Bertagnolli, Sirlei Jaiana Kleinübing, Meuris Gurgel Carlos da Silva // Applied Clay Science. – 2011. – Vol. 53, Issue 1. – P. 73–79. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2011.05.002>
17. Zhao, G. Sorption of copper(II) onto super-adsorbent of bentonite–polyacrylamide composites [Text] / G. Zhao, H. Zhang, Q. Fan, X. Ren, J. Li, Y. Chen, X. Wang // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 173, Issue 1–3. – P. 661–668. doi: [10.1016/j.jhazmat.2009.08.135](http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.135)
18. Karamanis, D. Efficiency of aluminum-pillared montmorillonite on the removal of cesium and copper from aqueous solutions [Text] / D. Karamanis, P.A. Assimakopoulos // Water Research. – 2007. – Vol. 41, Issue 9. – P. 1897–1906. doi: [10.1016/j.watres.2007.01.053](http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.053)
19. Петрушка, І. М. Використання відпрацьованих сорбентів для виробництва будівельних матеріалів [Текст] / І. М. Петрушка, О. Д. Тарасович // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія: Теорія і практика будівництва. – 2013. – № 755. – С. 305–308.
20. El-Kamash, A. Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs⁺ and Sr²⁺ ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations [Text] / A. El-Kamash // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – Vol. 151, Issue 2-3. – P. 432–445. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.009>