

Розроблена методика синтезу та модифікації композитного сорбенту на основі іоніту КУ-2-8, осажденням на його поверхні синтетичного магнетиту без та в присутності тіокарбаміду. Сорбційні властивості матеріалів вивчалися в динаміці при видаленні іонів Си(II) з води. Було побудовано модель Томаса, а дифрограмметрією визначено відносний розподіл міді, заліза та сірки в структурі сорбенту

Ключові слова: сорбція, КУ-2-8, тіокарбамід, іони важких металів, модифікація, дифрограмметричний аналіз

Разработана методика синтеза и модификации композитного сорбента на основе ионита КУ-2-8, осаждением на его поверхности синтетического магнетита без и в присутствии тиокарбамида. Сорбционные свойства материалов изучались в динамике при извлечении ионов Си(II) из воды. Была построена модель Томаса, а дифрограмметрией определено относительное распределение меди, железа и серы в структуре сорбента

Ключевые слова: сорбция, КУ-2-8, тиокарбамид, ионы тяжелых металлов, модификация, дифрограмметрический анализ

УДК 628.31

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.46497

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННОГО СОРБЕНТА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Ю. И. Аветисян

Аспирант*

E-mail: avet.yulia@gmail.com

А. П. Хохотва

Кандидат технических наук, доцент*

E-mail: khokhotva@bigmir.net

*Кафедра экологии и

технологии растительных полимеров

Национальный технический университет Украины

"Киевский политехнический институт"

пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056

1. Введение

Несмотря на индустриальный спад, экологическая ситуация в Украине в последние годы усугубляется. Остаются без должного внимания множество проблем загрязнения окружающей среды, например седиментации и накопления ионов тяжелых металлов в экосистемах, в частности в водных объектах. Работа предприятий цветной металлургии, горно-обогатительной промышленности, машиностроения, гальванических предприятий, предприятий энергетического комплекса, лако-красочных предприятий из-за несовершенства существующих систем очистки сточных вод являются основными причинами загрязнения тяжелыми металлами поверхностных источников [1].

Масштабы описанной проблемы, в комбинации со строгими лимитами действующих нормативных документов по сбросу отработанных вод в водные объекты и системы централизованной канализации [2], подчеркивают необходимость доочистки большинства промышленных стоков от ионов тяжелых металлов.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Принимая во внимание весь спектр существующих источников загрязнения поверхностных водных ресурсов, возникает острая необходимость в интенсификации исследовательских работ по разработке новых способов очистки промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод, с разработкой техно-

логий сбора отдельных загрязняющих веществ и их утилизации [3].

В частности, в цехах водоподготовки предприятий теплоэнергетики, очень остро стоит вопрос удаления ионов тяжелых металлов, образовавшихся вследствие коррозии оборудования изготовленного из цветных металлов, из оборотных вод. Решение этой проблемы также осложняется наличием значительных концентраций солей жесткости в водах этих предприятий [4], что подчеркивает необходимость разработки именно селективного сорбента для извлечения ионов тяжелых металлов из такого рода растворов.

Наиболее распространенным методом очистки таких вод на сегодняшний день является адсорбция [5] из-за относительной простоты, невзирая на высокую стоимость адсорбентов. Следует отметить также использование для адсорбции активированного угля [6], углеродных нанотрубок [7] и магнетита [8]. Однако, необходимость регенерации сорбента (либо его утилизации, в случае невозможности восстановления) составляет основной и весомый недостаток этого метода.

Широкого применения достигли методы ионного обмена [9], из которых отдельно следует упомянуть применение клиноптилолита [10] благодаря его селективности к тяжелым металлам. Тем не менее, обозначенный метод подвергается критике из-за образования больших объемов элюата и острой проблемы его переработки. На сегодняшний день также достаточно часто можно встретить публикации о модификации магнитных сорбентов полимерными агентами для интенсификации процессов сорбции [11, 12].

Одним из альтернативных способов решения указанной проблемы является синтез композиционного сорбента на основе существующих высокопористых носителей, обрабатывая его тем или иным модификатором с целью придания высокого сродства поверхности к извлекаемым загрязнителям.

3. Цель и задачи исследования

Целью данной работы является разработка и исследование свойств селективного сорбента на основе катионита КУ-2-8 – продукта крупнотоннажного производства, для извлечения ионов меди (II) из водных растворов в присутствии солей кальция и магния.

Для достижения заданных целей были определены следующие задачи:

- разработка методики синтеза нового композиционного сорбента на основе катионита КУ-2-8;
- исследование свойств поверхности синтезированного материала;
- исследование сорбционных свойств композиционным материалом ионов меди (II) в динамических условиях.

4. Методики проведения эксперимента

4.1. Методика синтеза композиционного сорбента

К навеске 10 г катионита КУ-2-8 в H^+ форме, отмытого до нейтрального pH, приливают раствор $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (6 г соли, растворенной в 50 см³ дистиллированной воды). Раствор перемешивают 5 минут, после чего добавляют раствор навеску $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (2,9 г соли, растворенной в 50 см³ дистиллированной воды) и продолжают перемешивание. Мольное соотношение ионов Fe^{2+} : Fe^{3+} в смеси составляет 2:1. Затем смесь оставляют на 30 минут, после чего, стакан помещают на магнитную мешалку и постепенно добавляют NaOH 20 %, контролируя pH на pH-метре, доводя его до значения 9...10. Раствору дают постоять, периодически размешивая его стеклянной палочкой. Жидкость осторожно декантируют, а синтезированный сорбент промывают дистиллированной водой до нейтрального pH. Синтезированный сорбент маркирован КУ2-8-М.

Получение второго образца сорбента проводили по описанной выше методике, где дополнительно после контакта ионита со смесью солей железа в раствор доливали 50 см³ тиомочевины с концентрацией 5 %. Полученный сорбент обозначен КУ2-8-М-Т. Следует так же отметить, что магнитные свойства КУ2-8-М проявлялись сразу после его синтеза, а КУ2-8-М-Т – через 24 часа.

4.2. Методика изучения свойств синтезированных сорбентов

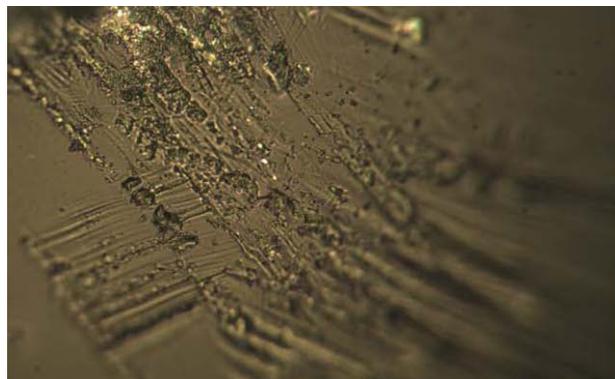
Для изучения сорбционных свойств синтезированных сорбентов были проведены опыты по извлечению ионов Cu^{2+} из модельных растворов в динамических условиях. С этой целью навеска ионита 10 г была загружена в колонку диаметром 1,8 см, высота слоя составила 7,5 см, через которые пропускался раствор $CuSO_4$ с концентрацией по ионам Cu^{2+} 100 мг/дм³, со средней скоростью фильтрования 10 см³/мин (2,5 м/ч).

Концентрация меди выходящего раствора определялась фотоколориметрическим методом с диэтилдитиокарбаматом натрия (НаДДК): к 10 см³ фильтра помещали в мерную колбу емкостью 25 см³, к нему доливали 0,5 см³ хлоридно-аммиачный буфер, 0,5 см³ 5 % раствора Трилон Б, и 0,1 см³ 5 % раствора диэтилдитиокарбамата натрия. Окрашенные растворы фотометрировали через 10 минут на длине волны 440 нм в кюветах с толщиной слоя 1 см относительно холостого раствора. Полученные данные оптической плотности интерпретировали через градуировочный график и определяли остаточные концентрации меди.

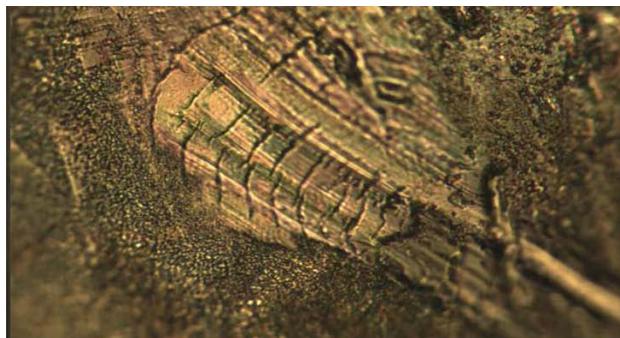
Для определения изменений в структуре и составе катионита КУ2-8 до и после синтеза на нем магнетита, а также после насыщения его ионами меди были проведены исследования на оптическом микроскопе MEIJI MT8500 Series и магнитном растворовом электронном микроскопе РЭМ106И.

5. Результаты исследований химических и физических свойств композиционного сорбента и их обсуждение

После осаждения магнетита изначально желтый катионит окрашивается в черный цвет. Фотографии поверхности КУ-2-8 и КУ2-8-М с увеличением в 50 раз представлены на рис. 1, а, б. Изменяется также структура и зернистость поверхности.



а



б

Рис. 1. Поверхности сорбентов на оптическом микроскопе MEIJI MT8500 Series с 50-ти кратным увеличением: а – ионит КУ-2-8; б – синтезированный композиционный сорбент КУ2-8-М

Более детально был изучен элементный состав КУ2-8-М. Диффогрaммeтpичeский анализ способен определить соотношения выбранных элементов, по атомной массе начиная с магния, поэтому анализ распределения элементов в исходном КУ2-8 не проводили ввиду малой информативности результатов.

Точки проведения рентгеновского микроанализа микронзондом площадью 2 мкм² указаны на рис. 2, относительное содержание элементов в указанных точках представлены в табл. 1. Железо осаждается в порах по всему объему ионита, а в крупных зернах преимущественно на глубину до 20 мкм. По химическому составу КУ2-8 является сополимером стирола и дивинилбензола, а сера принадлежит сульфогруппам – активным ионообменным центрам, поскольку КУ2-8 – сильнокислотный катионит.

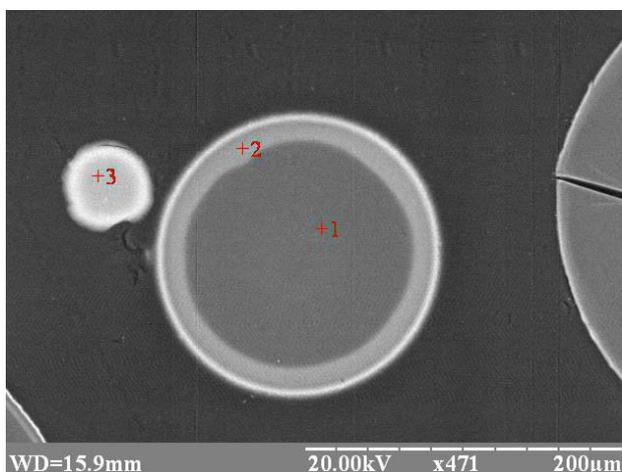


Рис. 2. Сорбент КУ2-8-М, зафиксированный в эпоксидной смоле, на растровом электронном микроскопе Selmi РЭМ-106И с показанными точками, для которых проводился диффогрaммeтpичeский анализ (увеличение в 471 раз)

Таблица 1
Результаты диффогрaммeтpичeского анализа для КУ2-8-М

Элемент	Точка №1		Точка №2		Точка №3	
	Концентрация С, %	Погрешность, %	Концентрация С, %	Погрешность, %	Концентрация С, %	Погрешность, %
S	67,33	2,23	23,83	2,38	15,59	1,8
Fe	32,67	3,66	76,17	2,79	84,41	3,15

При изучении динамики сорбции ионов Cu²⁺ обший пропущенный через колонку с КУ2-8-М объем модельного раствора до полного насыщения сорбента составил 18 дм³, что составляет 1150 объемов фильтрующей загрузки. При этом полное удаление ионов меди наблюдалось до объема 4 дм³. Общая эффективность сорбции (процент меди, удержанной сорбентом, от общего количества, пропущенного через колонку), составила 81,3 %, а удельная сорбционная емкость – 151 мг/г.

КУ2-8-М-Т за счет присутствия сульфидной серы более эффективно извлекал ионы меди из раствора. Объем пропущенного раствора до проскока составил 7,5 дм³. До 10 дм³ концентрация Cu²⁺ в элюате

колебалась в пределах 1±0,5 мг/дм³. Объем пропущенного модельного раствора составил 22 дм³, общая эффективность – 85,5 %, а удельная сорбционная емкость – 186 мг/г. Экспериментальные кривые сорбции меди представлены на рис. 3.

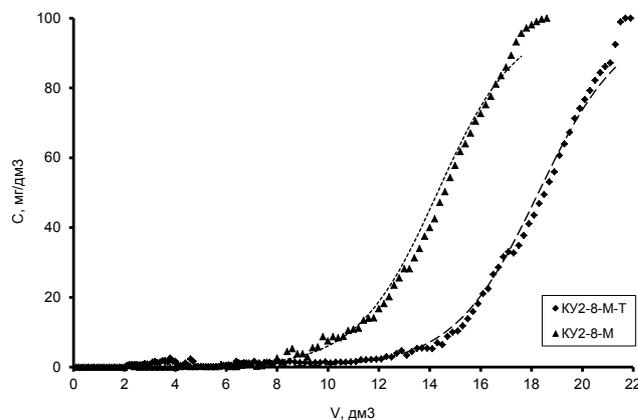


Рис. 3. Кривые сорбции меди на КУ2-8-М, КУ2-8-М-Т и кривые, рассчитанные согласно модели Томаса

Для математического выражения зависимости между концентрацией вещества в элюате и временем сорбции при заданной скорости пропускания раствора через колонку чаще всего используют модель Томаса, как самую простую и удобную.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(k_{Th} \left(\frac{Q_0 M}{v} - C_0 t\right)\right)}, \tag{1}$$

где k_{Th} – константа модели Томаса, дм³/(мг·час); Q₀ – максимальная концентрация растворенного вещества в твердой фазе, мг/г; v – объемная скорость пропускания раствора через колонку, дм³/час; M – масса сорбента, г; t – время, час.

Кинетический коэффициент k_{Th} и сорбционную ёмкость загрузки колонки можно определить по линейной зависимости ln(C₀/C – 1) от t:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{Th} Q_0 M}{v} - k_{Th} C_0 t. \tag{2}$$

Модель Томаса связывает концентрацию на выходе из колонки со скоростью пропускания раствора. И хотя в линейной зависимости объемная скорость непосредственно не присутствует, она выражается через время сорбции, которое равно пропущенному объему раствора, который приходится на объемную скорость. Модель применяется для диапазона исходных концентраций (0,08–0,93)·C₀ и достаточно корректно описывает процесс сорбции, для которой справедлива изотерма Ленгмюра и кинетика которой соответствует уравнению второго порядка. Модель также предусматривает, что процесс сорбции контролируется массообменными процессами между твердой и жидкой фазами.

Линейное выражение модели Томаса для сорбции на КУ2-8-М имеет вид y = –0,1911x + 9,1085 (коэффициент

детерминации $R^2 = 0,9775$); для сорбции на КУ2-8-М-Т модель Томаса в линейной форме имеет вид $y = -0,1795x + 10,932$ (коэффициент детерминации $R^2 = 0,9883$), т. е. зависимость $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right)$ от времени фильтрования линейна. Расчетные кривые практически соответствуют полученным экспериментально (рис. 3). Это говорит о том, что реальные условия сорбции соответствуют условиям выполнимости модели Томаса в отношении типа изотермы и кинетической зависимости.

Насыщенный ионами Cu^{2+} КУ2-8-М был проанализирован на электронном микроскопе на относительное содержание Cu, Fe и S. Глубина анализа составила 250 мкм вдоль прямой, показанной на рис. 4, а шаг – 27 мкм. Кривые распределения указанных элементов представлены на рис. 5.

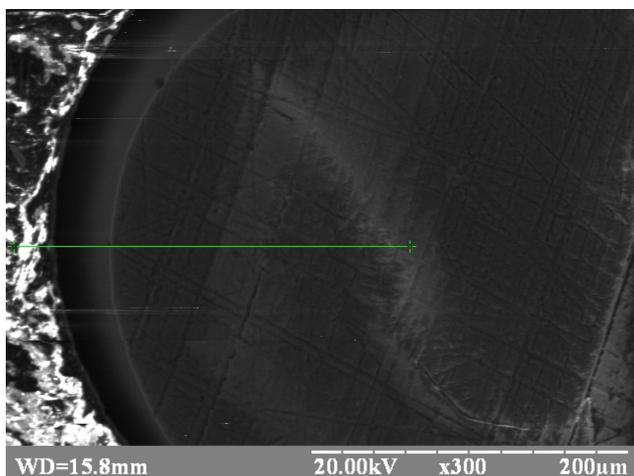


Рис. 4. Зерно КУ2-8-М под растровым электронным микроскопом Selmi РЭМ-106И с указанной прямой, вдоль которой с шагом 27 мкм проводился диффрактометрический анализ (увеличение в 300 раз)

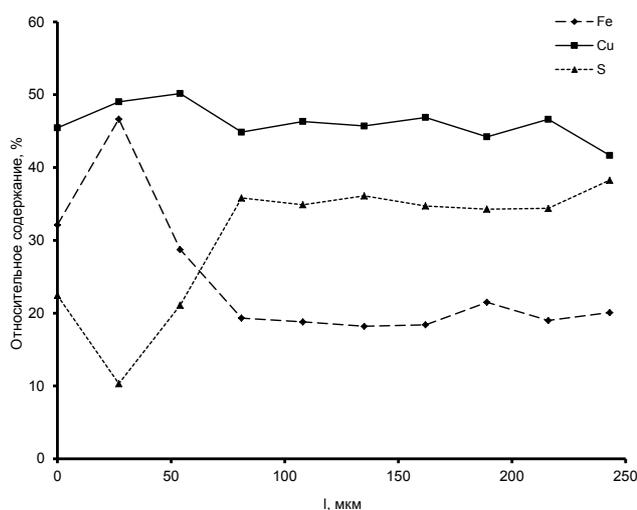


Рис. 5. Относительное распределение элементов Cu, Fe и S по глубине зерна КУ2-8-М

В слоях зерна ионита, близких к поверхности, наблюдалось относительно высокое содержание железа и

низкое содержание серы, что объясняется осаждением зерен синтетического магнетита преимущественно на малую глубину. Медь распределялась на всю глубину зерна ионита, т. е. в процесс извлечения ионов Cu^{2+} вовлечен весь объем сорбционного материала, а не только приповерхностные слои. Начиная с глубины 80 мкм относительное содержание Cu, Fe и S оставалось практически неизменным.

6. Выводы

Описана методика синтеза композиционного сорбента на основе катионита КУ-2-8 путем осаждения в его порах синтетического магнетита в чистом виде и в присутствии тиокарбамида, являющегося источником сульфидной серы – дополнительным активным центром сорбции ионов Cu^{2+} .

Был проведен элементный анализ полученного сорбента на растровом электронном микроскопе Selmi РЭМ-106И, по результатам которого была построена графическая зависимость относительного распределения элементов Cu, Fe и S в глубине зерна композитного материала, показывающая, что ионы меди извлекаются из раствора всем объемом гранул сорбента.

Были изучены сорбционные свойства синтезированного сорбента в динамических условиях. Построенные теоретические модели сорбции (модель Томаса) подтвердили адекватность кривых сорбции, полученных эмпирически. По условиям построения модели Томаса, соответствие экспериментальных данных расчетным значениям подтверждает преимущественно физическую сорбцию в монослое (модель Ленгмюра), а извлечение ионов меди описывается кинетическим уравнением псевдо-второго порядка.

Литература

1. Экология города [Текст] / сост. Ф. В. Стольберг. – Киев: Либра, 2000. – 183 с.
2. Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України [Текст]. – Держбуд України, 2002.
3. Національна екологічна політика України: оцінка і стратегія розвитку [Текст]. – Київ, 2007. – 100 с.
4. Боженко, О. М. Отримання високоселективних сорбентів для вилучення міді із вод систем охолодження АЕС [Текст] / О. М. Боженко, Ю. А. Омельчук, М. Д. Гомеля // Збірник наукових праць ШУЧЕтаП. – 2009 – Вип. 4 (32). – С. 148–154.
5. Charerntanyarak, L. Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation [Text] / L. Charerntanyarak // Water Science and Technology. – 1999. – Vol. 39, Issue 10-11. – P. 135–138. doi: 10.1016/s0273-1223(99)00304-2
6. Ahn, C. K. Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants [Text] / C. K. Ahn, D. Park, S. H. Woo, J. M. Park // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – Vol. 164, Issue 2-3. – P. 1130–1136. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.036
7. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon [Text] / S. Iijima // Nature. – 1991. – Vol. 354, Issue 6348. – P. 56–58. doi: 10.1038/354056a0

8. Топкин, Ю. В. Удаление ионов тяжелых металлов из растворов ферритным методом [Текст] / Ю. В. Топкин, И. Г. Рода, Н. В. Афиногенов, Н. Н. Прищеп // Химия и технология воды. – 1990. – № 10. – С. 895–897.
9. Alyüz, B. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins [Text] / B. Alyüz, S. Veli // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – Vol. 167, Issue 1-3. – P. 482–488. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.006
10. Doula, M. K. Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form [Text] / M. K. Doula // Water Research. – 2009. – Vol. 43, Issue 15. – P. 3659–3672. doi: 10.1016/j.watres.2009.05.037
11. Pan, B. Highly efficient removal of heavy metals by polymer-supported nanosized hydrated Fe(III) oxides: Behavior and XPS study [Text] / B. Pan, H. Qiu, B. Pan, G. Nie, L. Xiao, L. Lv et. al. // Water Research. – 2010. – Vol. 44, Issue 3. – P. 815–824. doi: 10.1016/j.watres.2009.10.027
12. Ghosh, S. Adsorptive removal of emerging contaminants from water using superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles bearing aminated b-cyclodextrin [Текст] / S. Ghosh, A. Z. M. Badruddoza, K. Hidajat, M. S. Uddin // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2013. – Vol. 1, Issue 3. – P. 122–130. doi: 10.1016/j.jece.2013.04.004

Окиснення органічних сполук протягом озвучування відбувається за реакцією першого порядку. Дисперсія мікроорганізмів є гетерогенною системою і окиснення відбувається за реакцією псевдо другого порядку. Після ультразвукової обробки води спостерігається пост-ефект дії акустичної кавітації, який полягає в зменшенні кількості мікроорганізмів та хімічного споживання кисню (ХСК). В обробленій ультразвуком воді ріст мікроорганізмів починається через 24 години

Ключові слова: акустична кавітація, водоочищення, кінетика реакції, біологічне забруднення, хімічне споживання кисню

Окисление органических соединений в течение озвучивания происходит по реакции первого порядка. Дисперсия микроорганизмов является гетерогенной системой и окисления происходит по реакции псевдо второго порядка. После ультразвуковой обработки воды наблюдается пост-эффект действия акустической кавитации, который заключается в уменьшении количества микроорганизмов и химического потребления кислорода (ХПК). В обработанной ультразвуком воде рост микроорганизмов начинается через 24 часа

Ключевые слова: акустическая кавитация, водоочистка, кинетика реакции, биологическое загрязнение, химическое потребление кислорода

УДК 66.684

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.46495

ВСТАНОВЛЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ ПРОВЕДЕННЯ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ЗА ДОПОМОГОЮ УЛЬТРАЗВУКУ

Н. Л. Бернацька

Молодший науковий співробітник

Кафедра загальної хімії

Національний університет

«Львівська політехніка»

вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

E-mail: maksymiv.natali@gmail.com

1. Вступ

Стрімке зростання кількості населення, постійне збільшення водоспоживання промисловими підприємствами, скидання у природні водойми недостатньо очищених стоків, спричиняють погіршення стану водних ресурсів, а відтак і здоров'я людей. В Україні очисні споруди і технологія очищення води застаріли і не оновлюються. Існуючі в країні методи очистки водопровідної та стічних вод не розраховані на звільнення від вірусів. Навіть багатоступенна система очищення на водопровідних станціях, а саме: хлорування, коагуляція, відстоювання, фільтрування й знову хлорування повністю не захищають воду від деяких патогенних бактерій і вірусів. Для вирішення проблеми водоочищення необхідна розробка нових технологій, здатних покращити споживчі якості води. Міські стічні води

мають високий ступінь біологічного забруднення і внаслідок мікробіологічних процесів, які відбуваються в них, погіршуються органолептичні показники води, а також забиваються фільтри очисних установок та виникають інші небажані явища. Вважається, що на даний момент спосіб очищення води хлоруванням вже застарів і поступово відходить в минуле, проте в Україні, як і раніше, він широко застосовується на великих станціях водопідготовки. Більшість розвинених країн для очищення води широко застосовують озонування. Проте дана технологія досить дорога та складна і також володіє певними недоліками. Електрохімічне очищення води досить економний спосіб. Проте за кордоном подібний метод не використовується для побутових вод, а застосовується виключно для промислового очищення води. Електрохімічне очищення води дозволяє знищити всі мікроорганізми, але при цьому, воно