

УДК 621.317

А.А. НЕСТЕР¹ (канд. техн. наук, доц.), В.М. РОГОВ² (д-р техн. наук, проф.)¹Хмельницький національний університет,²Національний університет водного господарства та природокористування**ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД З ВИКОРИСТАННЯМ ЦЕОЛІТІВ**

Приводяться результати досліджень, метою яких є визначення ефективності видалення іонів важких металів за допомогою цеолітів з розчинів. Дослідження дають можливість визначити режими, при яких використання цеолітів є вигідним у виробництві плат та гальванічних цехах.

модельний розчин, цеоліт клиноптилоліт та морденіт, іоннообмінна колонка, катіонний обмін

Вступ. Серед всіх факторів, що суттєво впливають на стан екологічної безпеки України особливе місце належить токсичним відходам виробництва та побутовим відходам. Продовжується накопичення промислових відходів всіх 4-х класів небезпеки. Маса накопичених у поверхневих сховищах відходів перевищує 25 млрд. тонн і площа під ними становить 160 тис. га. Значну проблему становлять побутові відходи. Утилізація всіх видів відходів відбувається дуже повільними темпами. Вже минуло більш ніж 19 років з часу набуття Україною незалежності. Держава має певні здобутки, але досить багато проблем ще потрібно вирішувати. Як свідчить досвід, проводити ефективну політику невиснажливого розвитку в державі досить важко навіть за умов процвітаючої економіки. Тим складнішою виглядає ця проблема в Україні, незалежній державі, яка все ще переживає успадковану глибоку системну кризу і змушена одночасно вирішувати безліч проблем: економічних, соціальних, екологічних.

Проблема та її зв'язок з науковими й практичними завданнями. На нашу думку, стан навколишнього природного середовища є однією з найголовніших соціально-економічних проблем незалежної України. А екологічна інформація у сучасному світі стала предметом особливої уваги влади, політичних кіл, громадських рухів, засобів масової інформації [1]. Охорона навколишнього середовища і раціональне використання природних ресурсів у даний час - одна з актуальних проблем сучасності. Основними джерелами утворення великих обсягів стічних вод, що забруднюють навколишнє середовище, є промислові і комунальні підприємства міст.

Пріоритетними напрямками в рішенні проблеми охорони водних ресурсів є скорочення скидань стічних вод у водойми і підвищення якості їх очищення.

Рішення першого напрямку передбачає скорочення водоспоживання, створення на промислових підприємствах систем оборотного, замкнутого або безстічного водопостачання.

Підвищення якості очищення стічних вод можливо за рахунок будівництва нових і реконструкції існуючих очисних споруджень з урахуванням досягнень, науково-технічного прогресу і використанням новітніх технологій, матеріалів і устаткування для очищення стічних вод [1].

Аналіз досліджень і публікацій. Відновлення водних розчинів травлення друкованих плат є однією з головних задач у створенні замкнутих процесів використання водних ресурсів. У наш час відомо понад тридцять різновидів природних цеолітів, які можуть застосовуватись для очистки стічних вод [2]. Однак лише клиноптилоліт та морденіт мають найбільше практичне значення, у тому числі й у процесах водоочищення. У наш час у США, Японії, Італії широко використовуються природні цеоліти клиноптилоліт і філліпсит для видалення іонів амонію. Дані отримані Н.Ф.Челищевим і його співробітниками й узагальнені в роботах [2], свідчать про те, що клиноптилоліт і морденіт проявляють досить сильний засіб до іонів Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} . Ці катіони ефективно витягають клиноптилолітом і морденітом з питної води й стічних вод промислових підприємств [3, 4]. Аналіз патентної та технічної літератури показав, що вирішенням проблеми відпрацьованих травильних розчинів є перехід на маловідхідний виробничий процес на базі замкнутого циклу "травлення - електрохімічна регенерація" у єдиній технологічній операції. Одним із найважливіших елементів у зменшенні економічних витрат, зменшення витрат води на технологічні потреби процесу травлення друкованих плат є створення місцевих внутрівиробничих замкнутих циклів повторного використання водних ресурсів із виділенням і утилізацією міді.

На підприємствах машинобудування доцільне створення локальних замкнутих систем водного господарства окремих потоків, що містять специфічні забруднення, характерні для даного технологічного процесу чи потоку вузла. Це відпрацьовані миючі розчини, мастильно-охолоджуючі

рідини, рідкі відходи фарбувальних камер, концентровані й промивні води гальванічних цехів [1]. Найбільшу актуальність у цьому плані представляє створення замкнених систем водного господарства гальванічних цехів та цехів травлення друкованих плат, як найбільш численних джерел утворення й скидання високотоксичних стічних вод.

В даний час локальні замкнуті системи водного господарства гальванічних виробництв та цехів травлення друкованих плат проектується на базі технологічних схем очищення води з застосуванням реагентних методів, як найбільш дешевих і апробованих на практиці. Застосування цих методів дозволяє видаляти гідроксиди металів та інші домішки, що знаходяться в різному ступені дисперсності. Однак використовувані для очищення реагенти приводять до «вторинного» забруднення води аніонними (катіонними) залишками. При цьому концентрація реагентів, що вводяться в замкнений цикл, в окремих випадках перевищує вміст забруднення в оброблюваній воді.

Постановка завдань досліджень. Зважаючи на викладене та для виключення "вторинного" забруднення води в локальних замкнених системах пропонується відмовитися від застосування реагентів на всіх стадіях очищення води і використовувати технологію, що дозволяє в широких межах змінювати фізико-хімічні властивості розчинів.

Безперервне відновлення робочого розчину, паралельно з процесом травлення дозволяє забезпечити постійність процесу при одній швидкості травлення і, як наслідок, високу якість друкованих плат. Роботи передових економічно розвинутих країн в використанні цеолітів дають надію на використання цеолітів для очистки стічних вод. Практичне використання способу відновлення водних травильних розчинів пов'язано з економічними питаннями, тому ми ставимо задачі проведення досліджень, які б дали можливість визначити режими, при яких використання цеолітів-адсорбентів стане вигідним у виробництві плат та гальванічних цехах. Тверді адсорбенти – це природні й штучні матеріали з великою зовнішньою або внутрішньою поверхнею, на якій відбувається адсорбція з газів, що граничать із нею, або розчинів. Непористі адсорбенти (порошкоподібні речовини) мають зовнішню поверхню.

Тверді пористі адсорбенти мають більшу внутрішню поверхню. Найбільш важливими характеристиками твердих сорбентів є величина питомої поверхні $S_{уд}$ (m^2/kg) і характер розподілу пор по розмірах. Дотепер механізм адсорбції з'ясований не повністю. Однієї із причин цього є фізична неоднорідність поверхні твердих адсорбентів, тобто наявність у поверхні ділянок з різною адсорбційною активністю. Залежно від інтенсивності силового поля на поверхні адсорбенту й під впливом різних зовнішніх умов можуть утворюватися адсорбційні шари товщиною в одну молекулу (молекулярна адсорбція) або в кілька молекул (полімолекулярна адсорбція).

Виклад матеріалу й результати. Схема лабораторної установки для пошукових досліджень наведена на рис. 1. Лабораторна установка складається з іоннообмінної колонки (1), сулії з модельною рідиною (2) і збірника фільтрату (3). Іоннообмінна лабораторна колонка зі скла мала діаметр 22 мм і висоту 350 мм. У нижній частині її для поліпшення розподілу потоку рідини був покладений ватний тампон, укріплений на полістирольній перфорованій пластинці. Висота завантаження в колонку складала 210 мм. Фільтрація проводилася зверху донизу. Рідина протікала через колонку самопливом. Сулія з модельною рідиною мала обсяг 10л. Як збірник фільтрату використовувалися конічна колба обсягом 250мл. Швидкість проходження води через колонку регулювали кранами (4), що перебувають на вході рідини з сулії, а також знизу колонки.

Робота на установці здійснювалася в такий спосіб. У сулію заливався модельний розчин. У колонку засипався попередньо оброблений цеоліт. Вага кожного завантаження становила від 50 до 55 г. Через шар цеоліту з певної швидкістю пропускали розчин. Фільтрат збирався в колби через кожний літр пропущеного розчину в кількості 250 мл. Поступаюча рідина була вільна від зважених речовин. Швидкість фільтрації регулювалася кранами. У кожній пробі фільтрату кількісно визначалися катіони Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} або аніони SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , а також рН.

У дослідях використовували цеоліт крупністю 0,5-1мм, отриманий дробленням цеолітового щецену. Дроблений цеоліт просівали через сито певного діаметру, а потім відмивали від зважених часток дистильованою водою. Для серії дослідів проведених у статичних умовах, використовували цеолітове борошно, тобто цеоліт вільний від часток крупніше 0,5 мм. Відмиванню цей цеоліт не піддавали.

Було проведено чотири серії дослідів. Серія дослідів №1 проведена на дробленому синтетичному цеоліті NaX крупністю 0,5-1 мм у природній формі. Дослідження проводилися з метою визначення ефективності видалення іонів важких металів цеолітом NaX з модельних розчинів, що містять який-небудь один з катіонів:

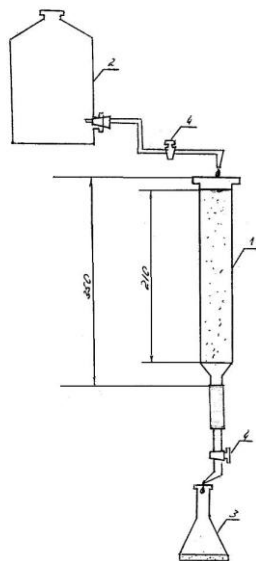


Рисунок 1 – Схема лабораторної установки

1 – іоннообмінна колонка $D=22\text{мм}$, 2 – сулія з модельною рідиною, 3 – збірник фільтрату, 4 – регулювальний кран

Fe(II), Ni(II), Cu(II), Cr(III), Zn(II), Cr(VI), Ca(II), Mg(II), а також з метою вивчення ефективності видалення аніонів Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- . Дослідження проводили на установці, представленій на рис.1. Через колонку із цеолітом NaX пропускався модельний розчин у кількості 10л, що містить який-небудь один компонент: катіон або аніон. Через кожний літр пропущеної рідини, фільтрат, у кількості 250 мл, відбирався для кількісного аналізу на вміст заданого іона. Швидкість фільтрації через колону становила приблизно 4 м/год.

Для проведення досліджень було поставлено 10 дослідів. Кожний дослід проводився на знову приготовленому й промитому дистилатом цеоліті. Досліди проводилися при температурі 20-25°C. Модельні розчини готувалися з добре розчинних солей: $\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $\text{K}_2\text{Cr}(\text{SO}_4) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; CaCl_2 ; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Кількісний аналіз вмісту іонів важких металів і аніонів Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- проводили фотометричним й титриметричним, а також потенціометричним методами.

Визначення вмісту заліза проводили сульфосаліциловим методом, що заснований на утворенні фарбованих комплексів заліза із сульфосаліциловою кислотою. Визначення вмісту нікелю проводили фотометричним методом, заснованому на утворенні розчинного комплексного з'єднання нікелю з диметилглюксимом у лужному середовищі в присутності окислювача.

Визначення вмісту хрому (VI) і хрому (III) проводили фотометричним методом з дифенілкарбазидом, заснованому на утворенні з'єднання фіолетового кольору дифенілкарбазиду з біхромат-іонами в кислому середовищі.

Визначення вмісту міді проводили фотометричним методом, заснованому на утворенні розчинного комплексного з'єднання міді з диетилдитиокарбаматом натрію жовтого кольору.

Визначення рН води проводили потенціометричним методом приладом універсальний іономір ЭВ-74.

Визначення вмісту хлоридів проводили меркурометричним титриметричним методом.

Визначення вмісту цинку проводили фотометричним методом із сульфарсазеном.

Визначення сульфатів проводили фотометричним турбодіаметричним методом із застосуванням гліколієвого реагенту.

Визначення нітратів проводили потенціометричним методом за допомогою іоноселективного електроду.

Швидкість фільтрування на цеоліті розраховувалася по формулі:

$$V = Q/F, \text{ м/год,}$$

де Q - витрата води, що протікає через колонку, $\text{м}^3/\text{год}$;

F - площа поперечного перерізу колонки, м^2 .

Серія дослідів № 2 була проведена на дробленому цеоліті, крупність якого 0,5-1 мм із метою одержання даних по вибірковості синтетичного цеоліту NaX, а також ефективності видалення іонів важких металів.

Для проведення дослідження використовували цеоліт дроблений і промитий дистиллятом. Через колонку із цеолітом NaX пропускався модельний розчин у кількості 10 літрів, що містить близько 20 мг/л кожного іона: Cu(II) , Fe(III) , Ni(II) , Fe(II) , Cr(III) . Через кожний літр пропущеної рідини, розчин у кількості 250 мл відбирався для кількісного аналізу на вміст іонів важких металів. Швидкість фільтрації через колонку складала, як і в першій серії дослідів, приблизно 4 м/год. Досліди приводили при температурі 20-25°C. Модельний розчин готувався з реактивів наведених вище, які використовувалися для готування модельних розчинів у серії дослідів №1. Кількісний аналіз вмісту іонів важких металів проводили тими ж методами.

Серія дослідів № 3 проведена на природному цеоліті клиноптилоліті.

Дослідження проводилися з метою визначення ефективності видалення іонів важких металів природним цеолітом клиноптилолітом з розчинів, що містять будь який один з катіонів Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , а також з метою одержання даних по вибірковості цеоліту, клиноптилоліту. Для проведення досліджень використовували клиноптилолітовий матеріал із крупністю часток 0,5-1мм. Для цього щєбінь попередньо дробили й просівали. Просіяний та промитий дистильованою водою клиноптилоліт поміщали в колонку. Потім через колонку із цеолітом пропускався розчин, що містить задану кількість компонента або компонентів. Розчин у кількості 10 літрів пропускали зі швидкістю 4 м/год. Через кожний літр пропущеної рідини фільтрат у кількості 250 мл. відбирався для кількісного аналізу на вміст заданого іона.

Усього було проведено 7 дослідів. 6 дослідів було проведено з метою вивчення ефективності видалення іонів важких металів з розчинів кожного іона окремо. Один дослід по вивченню вибірковості клиноптилоліту з розчину, що містить катіони Fe(III) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) , Cr(III) , приблизно по 5 мг/л кожного іона. Кожний дослід проводився на знову приготовленому цеоліті при температурі 20-25°C. Модельні розчини готувалися з реактивів наведених вище, які використовувалися для готування модельних розчинів у серії дослідів №1. Кількісний аналіз вмісту іонів важких металів проводили тими ж методами, що й у серії дослідів № 1.

Серія дослідів № 4 була проведена з використанням клиноптилолітового борошна. Дослідження проводили з метою вивчення ефективності видалення іонів важких металів цеолітовим борошном у статичних умовах.

У кожному досліді, для визначення ефективності видалення іонів важких металів цеолітовим борошном у статичних умовах, у склянку ємністю 400 мл поміщали пробу цеолітового борошна масою 20гр., потім 250мл модельного розчину. Розчин перемішувався протягом 5 хвилин, потім через певні проміжки часу перемішувався й відбирався для кількісного аналізу на вміст іонів важких металів. Попередньо проба відфільтровувалась через фільтр Шота класу ПОРІ60 (розмір пор від 100 до 260 мкм).

Було проведено вісім дослідів. Кожний дослід серії проводився на новій порції борошна. Всі досліді проводилися при температурі 20-25°C, модельні розчини готувалися з реактивів наведених вище в описі серії дослідів № 1. Кількісний аналіз вмісту іонів важких металів проводився вищеописаними методами. П'ять дослідів було проведено з метою вивчення ефективності видалення іонів Fe(III) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) , Cr(III) з розчинів за допомогою цеолітового борошна в статичних умовах. Кожний досліджуваний розчин містив лише один компонент.

Три досліді було проведено з метою вивчення ефективності видалення іонів Fe(III) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) , Cr(III) цеолітовим борошном при спільній їх присутності. Досліди проводили в статичних умовах.

Висновки й напрямки подальших досліджень. Результати дослідів серії № 1, проведених на дробленому синтетичному цеоліті Na крупністю 0,5-1 мм у природній формі показують, що застосування дробленого цеоліту Na у природній формі дає гарний ефект при очищенні модельного розчину, який має до 5 мг/л одного з наступних іонів Fe(III) , Ni(II) , Cu(II) , Mg(II) , Ca(II) .

Трохи гірше видаляються із розчину іони Zn(II) і Cr(III) . А Cr(VI) практично зовсім не видаляється з розчину.

Використання цеоліту для видалення з води аніонів сильних кислот показало наступне. Аніони Cl^- і SO_4^{2-} з розчину не видаляються зовсім, а аніон NO_3^- видаляється в невеликих кількостях.

Вищесказане дозволяє зробити висновок про те, що в основі процесу видалення іонів важких металів з розчину при пропусненні його через цеоліт NaX лежить катіонний обмін, а не сорбція.

Процес видалення катіонів завжди відбувався в лужному середовищі. Хоча модельний розчин готувався слабо кислим.

Результати серій дослідів № 2, проведені на дробленому цеоліті крупністю 0,5-1 мм показали, що при застосуванні дробленого цеоліту Na у природній формі крупністю 0,5-1 мм відбувається спільне видалення іонів важких металів Cu(II), Fe(III), Ni(II), Zn(II), Cr(III) з модельного розчину, однак не так ефективно, як це було в попередній серії дослідів. Це зв'язано, на нашу думку, з великою первісною концентрацією кожного іона в модельному розчині (від 18 до 27 мг/л). У ході обговорення результатів дослідів був отриманий ряд селективності для цеоліту NaX: $Fe^{3+} > Ni^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$.

У ході дослідів було відзначено, що в п'ятій пробі фільтрату, відібраної після того, як профільтрувалося 5 літрів розчину, і наступних пробах, мав місце осад аморфного характеру. Хімічний аналіз осаду показав, що він, в основному, складається з $Al(OH)_3$. Результати серії дослідів № 3, проведені на природному цеоліті клиноптилоліті показали, що застосування дробленого цеоліту клиноптилоліту крупністю 0,5-1 мм дає гарний ефект при очищенні модельного розчину від наявних в ньому до 5 мг/л одного з наступних іонів Fe(III), Fe(II), Cu(II), Cr(III), Ni(II), Zn(II). Слід зазначити, що на початку процесу фільтрування у всіх дослідів відбувалося підвищення рН зі середньокислого значення до нейтрального.

Аналіз результатів дослідів № 7 показує, що при пропусканні модельного розчину, що містить приблизно по 5 мг/л кожного з іонів Fe(III), Fe(II), Cu(II), Cr(III), Ni(II), Zn(II) через природний цеоліт клиноптилоліт він проявляє до іонів Fe(III), Fe(II) і Cu(II) більшу спорідненість, чим до іонів Cr(III), Ni(II), Zn(II). Це проявляється в тому, що при пропусканні модельного розчину утримуючого вище перераховані компоненти через природний цеоліт клиноптилоліт відбувається видалення з нього іонів Fe(III), Fe(II) і Cu(II), а інші іони видаляються набагато гірше.

Слід також зазначити, що очищення від іонів заліза проходить відносно ефективно на всій протязі фільтрації, тоді як ефективне видалення іонів Cr(III) після фільтрації трьох літрів розчину проходить з затримкою іонів Cr(III), а потім вимиванням їх у фільтрат. Тобто концентрація іонів Cr(III) у фільтраті знову зростає.

Результати серії дослідів № 4, проведені з використанням клиноптилолітового борошна з метою вивчення ефективності видалення іонів важких металів цеолітовим борошном у статичних умовах, дозволяють зробити висновок про те, що застосування цеолітового борошна для видалення окремих іонів важких металів з розчинів, що містили цей компонент концентрацією 1 мг/л, є доцільним для іонів Fe(III), Cu(II), Ni(II), Zn(II), а іони Cr(III) видаляються значно гірше.

Аналіз дозволяє зробити висновок про те, що застосування цеолітового борошна для видалення іонів важких металів з розчинів при їх спільній присутності доцільно. Хоча Cr(III) видаляється значно гірше, ніж інші іони.

Результати досліджень по вивченню сорбції іонів при максимальній для цеоліту рН модельного розчину, проведених на природному цеоліті клиноптилоліті з розчинів із рН=11,15 і утримуючих 5 мг/л іонів Fe(III) показують, що застосування дробленого клиноптилоліту дає гарний ефект при очищенні розчину від іонів Fe(III) з розчину із рН=11,15.

Результати серії дослідів №6 по вивченню сорбції іонів Cu^{2+} на природному дробленому клиноптилоліті з розчинів, що містять цей іон у кількості 5 мг/л і при різному рН цих розчинів, а саме слабкислому і лужному, показують, що з розчину із рН 5,37 і з розчину із рН 10,0 іде повне видалення іонів Cu^{2+} .

Подальші дослідження повинні бути направлені на пошук та випробування різноманітних схем очищення стічних вод гальванічного виробництва та виробництва друкованих плат обладнанням працюючим в автоматичному режимі, що дозволить забезпечити високу якість продукції та зменшити витрати води.

Бібліографічний список:

1. Виговська Т.В. Відходи як фактори екологічної небезпеки / Т.В. Виговська // Вісник ТУП. – №4. – 2002. – Ч. 3 – С. 153-158.
2. Цицишвили Г.В. Природные цеолиты / Г.В. Цицишвили, Т.Г. Андронихашвили, Г.Н. Киров, Л.Д. Филизова. – М.: Химия. – 1985. – 135 с.

3. Челищев Н.Ф. Использование природных цеолитов для извлечения кислых газов, редких и цветных металлов из промышленных отходов / Н.Ф. Челищев, Б.Г. Беренштейн, В.И. Смола. – М.:ВИЗМС, 1977. – С.78-80.
4. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды / Ю.И. Тарасевич. – К.:Наукова думка,1981. – С. 98-101.
5. Когановский А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод / А.М. Когановский. – К.: Наукова думка, 1983. – С.65-68.

Надійшла до редакції 29.10.2010

A.A. Nester, V.M. Rogov

ОЧИЩЕНИЕ СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦЕОЛИТОВ

Приводятся результаты исследований, целью которых является определение эффективности удаления ионов тяжелых металлов с помощью цеолитов из растворов. Исследования дают возможность определить режимы, при которых использование цеолитов выгодно в производстве плат и гальванических цехах.

модельный раствор, цеолит клиноптилолит и морденит, ионнообменная колонка, катионный обмен

A. Nester, V. Rogov

PURIFYING WASTE WATERS USING ZEOLITE

The paper represents research results aimed at estimating effectiveness of removing heavy metal ions from solutions using zeolite. The research allows determining the modes to benefit from the usage of zeolite in manufacturing printed circuit boards and in galvanic workshops.

modeling solution, zeolite clinoptilolite, mordenite, ion-exchange frame, cation exchange

© *Нестор А.А., Рогов В.М., 2010*