

И.И. Лиштван, В.М. Дударчик, С.И. Коврик, Т.П. Смычник

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ МЕТАЛЛОВ- ЭКОТОКСИКАНТОВ ТОРФЯНЫМИ ПРЕПАРАТАМИ

Обоснована возможность очистки концентрированных вод, содержащих металлы, торфяными препаратами. Показано, что в зависимости от условий формирования можно получать металлорганические комплексы с преобладающим содержанием определенных металлов, что позволяет их концентрировать и рекуперировать.

Антропогенная нагрузка на биоценозы неуклонно растет посредством загрязнения поллютантами атмосферы, почв, ландшафтов, водных экосистем. Одними из наиболее токсичных загрязняющих веществ являются тяжелые металлы (ТМ), попадающие в окружающую среду в виде отходов различных производств. Поэтому актуальной задачей является не только концентрирование, локализация с целью предотвращения попадания в трофические цепи ТМ, но и разработка технологий, предусматривающих утилизацию образующихся при очистке сточных вод (СВ) осадков.

Комплексный подход к очистке СВ от ТМ, получение концентрированных осадков и включение стадии рекуперации металлов требует разработки новых малоотходных технологий и сорбционных материалов, отвечающих ряду требований. Они должны быть эффективными, дешевыми, селективными по отношению к отдельным ТМ для последующего их выделения.

В Институте коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины разработаны оригинальные способы и новые материалы для очистки СВ от ТМ и утилизации образующихся осадков. Так, в [1] обоснована перспективность использования кубовых остатков синтетических жирных кислот и обнаружена их способность к селективному разделению ТМ. Исследована возможность применения карбоновых кислот для комплексообразования с ТМ [2], а также модифицированных полифосфатами слоистых силикатов в качестве сорбентов ТМ [3]. В [4] для очистки СВ от ТМ предложен способ мембранного разделения с использованием в качестве полиэлектролитов – комплексообразователей полиэтилениминов. Для меди, кадмия, свинца, никеля и цинка достигнут коэффициент разделения $> 0,95$. Утилизации осадков СВ и регенерации ТМ гальванических сточных вод посвящены работы [5,6].

© И.И. ЛИШТВАН, В.М. ДУДАРЧИК, С.И. КОВРИК, Т.П. СМЫЧНИК, 2007

В качестве сырья для получения сорбентов ТМ из СВ мы использовали торф, гуминовые кислоты (ГК) которого являются природными комплексообразователями металлов.

Цель нашей работы – изучение особенностей взаимодействия ТМ с продуктами модификации торфа и свойств получаемых металлогуминовых комплексов (МГК).

Методика эксперимента. Торфяные препараты были получены из низинного осокового торфа со степенью разложения 25 – 30 %. Для исключения влияния органических веществ торфа негуминовой природы на процесс формирования МГК были отдельно выделены ГК при помощи щелочной экстракции торфа с последующим подкислением фильтрата, центрифугированием и подсушиванием препаратов [7]. Препараты ГК растворяли, а торфощелочные суспензии (ТЩС) получали настаиванием торфа в течение одних суток в 0,4 %-ном растворе гидроксида натрия.

Модельные растворы, содержащие металлы, готовили растворением сульфатов меди, хрома, никеля и цинка в воде; диапазон рН ~ 3 – 6.

МГК получали смешиванием ТЩС или ГК и растворов, содержащих металлы, при различных концентрациях и объемах в статических условиях. По достижении химического равновесия образующийся осадок отделяли центрифугированием или фильтрованием. В исходном растворе и фильтрате определяли концентрацию анализируемых катионов фотометрически [8] или на атомно-абсорбционном спектрометре "Сатурн-3П-1". По разности исходных и конечных значений находили количество связанного металла [9]. Допустимая величина случайной ошибки – 5 % от среднего значения показателя (доверительная вероятность – 95 %).

Результаты и их обсуждение. Для характеристики процесса связывания ТМ гуминовыми кислотами использовали величину связывания металла (P , мг-экв/г ГК), которую находили по разнице между количеством катионов, связываемых щелочным раствором ГК и отдельно раствором щелочи при одинаковых условиях эксперимента [9, 10].

В [9 – 12] установлено, что на процесс формирования и состав МГК в монокатионных растворах влияют: природа катиона; концентрация и рН исходных веществ; рН образования осадков; массовое соотношение металл: ГК (Me : ГК).

Выявленные закономерности формирования МГК справедливы и для поликатионных растворов, однако в данном случае дополнительно проявляется влияние конкурентных реакций между катионами за реакционные центры ГК. В результате наблюдается тенденция к преимущественному связыванию одних металлов перед другими.

Для более детального изучения условий формирования МГК и взаимовлияния разнокачественных катионов были использованы различные

сочетания ТМ в модельных поликатионных растворах. Из данных, представленных в табл. 1, видно, что сумма величин связывания металлов (ΣP) в би- и трикатионных растворах превышает число карбоксильных групп ГК, т.е. наблюдается сверхэквивалентное связывание металлов. Так же установлено, что, чем выше рН растворов ГК и соотношение Ме : ГК, тем больше связывается катионов. Отличительной особенностью связывания металлов в поликатионных растворах является то, что при определенных условиях могут формироваться нерастворимые МГК с преобладающим содержанием какого-либо одного металла.

Из данных рис. 1 видно, что при рН образования МГК > 4 селективного разделения хрома, меди и никеля в растворе не происходит. Однако при уменьшении значений рН начинается разделение катионов, а при рН образования МГК $\sim 3,5$ связываются только катионы хрома. Изменяя условия связывания металлов (рН и соотношение Ме:ГК), можно получать осадки с количественным преобладанием одного из металлов в МГК, что является важным условием для их дальнейшей утилизации.

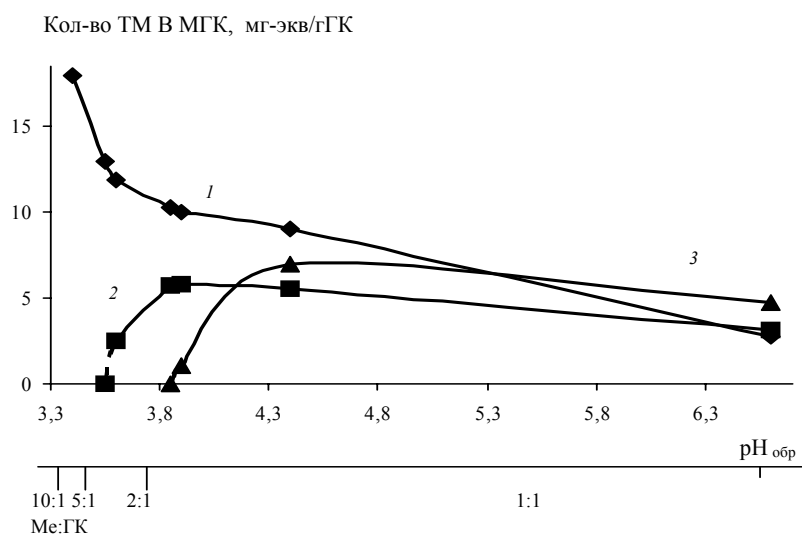


Рис. 1. Влияние рН образования МГК и соотношения Ме : ГК на величины связывания ТМ в поликатионных растворах 0,4 %-ной ГК (1 – хром (50 мг/дм³); 2 – медь (50 мг/дм³); 3 – никель (50 мг/дм³))

Необходимо отметить, что существуют условия формирования МГК из бикатионного раствора медь (50 мг/дм³) – никель (50 мг/дм³), в которых происходит связывание только катионов меди; при этом содержание МГК в осадке составляет 72 масс. % (см. табл. 1).

Таблица 1. Коэффициенты (К) и величины связывания (Р, мг-экв/г ГК) хрома, меди, никеля и цинка в поликатионных растворах

Соотноше- ние (ΣMe):ГК	рН _{обр}	Хром		Медь		Никель		Цинк		ΣР(ТМ)
		Р	К	Р	К	Р	К	Р	К	
Медь (50 мг/дм ³) – никель (50 мг/дм ³), 0,4%- ная ГК										
10:1	6,4	-	-	20,6	2,5	0	0	-	-	14,8
1:1	6,7	-	-	6,1	1,9	0,5	1,7	-	-	6,6
Медь (300 мг/дм ³) – никель (50 мг/дм ³), 0,4%- ная ГК										
10:1	5,4	-	-	26,4	5,8	0	0	-	-	26,4
1:1	5,6	-	-	9,7	1,0	0,1	0,6	-	-	9,8
Медь (50 мг/дм ³) – никель (300 мг/дм ³), 0,4%- ная ГК										
10:1	6,7	-	-	10,5	9,3	17,8	3,2	-	-	28,3
1:1	7,1	-	-	3,4	3,7	4,3	3,4	-	-	7,7
Медь (50 мг/дм ³) – цинк (50 мг/дм ³), 0,2 %- ная ГК										
10:1	6,1	-	-	42,5	6,4	-	-	0	0	42,5
2:1	6,6	-	-	12,9	5,4	-	-	3,1	2,3	16,0
1:1	6,7	-	-	9,8	4,9	-	-	1,2	1,6	11,0
Медь (50 мг/дм ³) – цинк (50 мг/дм ³), 0,4 %- ная ГК										
10:1	6,1	-	-	35,6	5,3	-	-	0	0	35,6
5:2	6,3	-	-	14,0	4,9	-	-	0	0	14,0
1:1	6,5	-	-	7,9	3,2	-	-	1,3	1,4	9,2

Продолжение табл.1

Хром (50 мг/дм ³) – медь (50 мг/дм ³) – никель (50 мг/дм ³), 0,2 %- ная ГК											
10:1	3,6	24,5	9,7	0	0	0	0	0	0	0	24,5
5:1	3,8	22,0	4,4	3,0	2,0	1,3	0,9	0,9	0,9	0,9	26,3
2:1	4,5	6,2	1,6	6,0	3,5	2,0	2,8	2,8	2,8	2,8	14,7
1:1	7,3	0,1	0,1	1,4	0,9	2,3	2,1	2,1	2,1	2,1	3,8
Хром (50 мг/дм ³) – медь (50 мг/дм ³) – никель (50 мг/дм ³), 0,4 %- ная ГК											
10:1	3,4	18,0	7,1	0	0	0	0	0	0	0	18,0
2:1	3,9	10,9	2,8	5,6	2,9	1,1	0,4	0,4	0,4	0,4	17,6
1:1	4,4	9,0	1,2	5,5	2,1	7,0	5,0	5,0	5,0	5,0	21,5

Проблема разделения ТМ осложняется тем, что при их осаждении ТЩС, помимо МГК, образуются гидроксиды указанных металлов и продукты взаимодействия металлов с органическим веществом негуминовой природы. Оценка количественного и качественного составов осадков, полученных при различных условиях, показала, что массовая доля МГК (C , масс. %) в них варьирует в пределах 20 – 80 % (рис. 2).

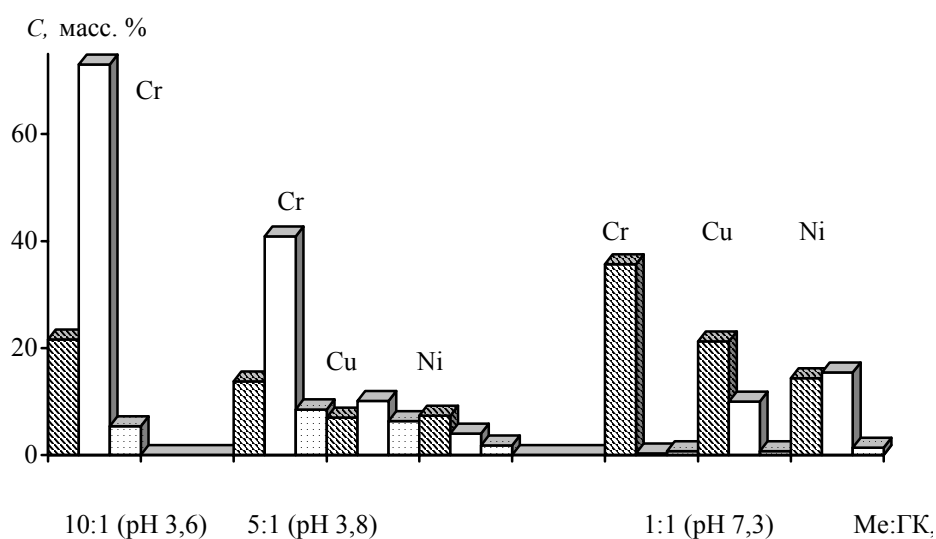


Рис. 2. Влияние условий образования осадков на их количественный и качественный составы: ▨ – NaOH, □ – ГК, ▤ – органическое вещество торфа негуминовой природы

Для оценки вклада основных компонентов ТЩС (ГК и NaOH) в процесс связывания металла был введен коэффициент связывания K , который характеризует отношение величины связывания металла ГК (мг-экв/г) к величине связывания металла щелочью (мг-экв/г):

$$K = \text{ГК}/\text{NaOH}.$$

В табл. 2 приведены коэффициенты, полученные при связывании ТМ в монокатионных растворах. При увеличении доли ГК в соотношении Me : ГК процесс связывания щелочью преобладает над образованием МГК; массовая доля гидроксидов металлов в осадках возрастает и значения K уменьшаются (см. табл. 1, 2).

Таблица 2. Значения коэффициентов связывания металлов в монокатионных растворах

Металлы	0,2 %-ная ГК	0,4 %-ная ГК
Хром	$\frac{2,2}{0,7 - 3,8}$	$\frac{1,8}{1,2 - 2,4}$
Медь	$\frac{1,5}{0,4 - 2,6}$	$\frac{1,2}{0,7 - 1,7}$
Никель	$\frac{1,2}{0,5 - 1,9}$	$\frac{0,7}{0,3 - 1,1}$
Цинк	$\frac{1,0}{1,0 - 1,1}$	$\frac{0,4}{0,3 - 0,5}$

При одинаковых соотношениях Ме : ГК значения K выше при использовании более разбавленных растворов ГК, что является проявлением концентрационного эффекта последних. В монокатионных растворах наиболее высокие значения K получены при связывании катионов хрома и меди. Указанные катионы, по-видимому, обладают большей склонностью к связыванию ГК, чем остальные. Это предположение подтвердилось при изучении связывания ТМ в поликатионных растворах. Так, разница в значениях K (см. табл. 1) при изменении условий связывания катионов в медь – никель и медь – цинк бикатионных растворах и хром – медь – никель поликатионных растворах свидетельствует о предпочтительном связывании катионов меди и хрома модифицированными препаратами торфа. Коэффициенты связывания, таким образом, могут служить диагностической оценкой разделения металлов в СВ.

Из рис. 2 видно, что при снижении рН образования осадка и увеличении массового соотношения ($\Sigma\text{Ме}$) : ГК доля хрома в осадке растет и достигает (при массовом соотношении Ме : ГК 10:1 и рН 3,5) 70 % в МГК и ~ 30 % в виде гидроксида, в то время как медь и никель в осадке отсутствуют.

Представленные в работе данные свидетельствуют о принципиальной возможности разделения ТМ в поликатионных растворах торфяными модификациями, что может быть использовано при очистке СВ, содержащих металлы, и переработке шламов.

Резюме. Об'рунтовано можливість очищення концентрованих металмісних вод торф'яними препаратами. Показано, що в залежності від умов формування можна одержувати металогумінові комплекси з переважним вмістом визначених металів, що дозволяє їх концентрувати і рекуперувати.

I.I. Lishtvan, V.M. Dudarchik, S.I. Kovrik, T.P. Smychnik

BINDING OF THE SEWAGE METALS-ECOTOXICANTS BY PEAT MODIFICATIONS

Summary

The possibility to purify concentrated metal-containing waters by peat modifications has been substantiated. The capability of obtaining metal-humic complexes with prevalent content of certain metals depending on the formation conditions and their following concentration and recuperation has been shown.

1. *Радушев А.В., Дерябина О.В., Мальшьева Н.М.* // Химия и технология воды. – 1994. – **16**, № 2. – С. 171 – 175.
2. *Медведев М.И., Кочкодан В.М., Брык М.Т.* // Там же. – 1994. – **16**, № 2. – С. 159 – 164.
3. *Климова Г.М., Тарасевич Ю.И.* // Там же. – 1992. – **14**, № 12. – С. 929 – 934.
4. *Делалио А., Гончарук В.В., Корнилович Б.Ю. и др.* // Там же. – 2003. – **25**, № 6. – С. 564 – 573.
5. *Гребенюк В.Д., Вербич С.В., Сорокин Г.В., Кеймиров М.А.* // Там же. – 1996. – **18**, № 4. – С. 379 – 383.
6. *Баранов А.Н., Тимофеева С.С.* // Там же. – 1996. – **18**, № 4. – С. 388 – 391.
7. *Бамбалов Н.Н.* // Физико-химические, геохимические и микробиологические процессы мелиорированных почв Полесья. – Минск: Наука и техника, 1974. – С. 165 – 209.
8. *Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И.* Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия, 1974. – 336 с.
9. *Дударчик В.М., Коврик С.И., Smychnik Т.П.* // Весці НАН Беларусі, Сер. хім. навук. – 2002. – № 4. – С. 94 – 97.
10. *Лиситван И.И., Дударчик В.М., Коврик С.И., Smychnik Т.П.* // Там же. – 2004. – № 4. – С. 37 – 39.
11. *Дударчик В.М., Коврик С.И., Smychnik Т.П.* // Природопользование. – 2003. – Вып. 9. – С. 135 – 138.
12. *Лиситван И.И., Дударчик В.М., Коврик С.И., Smychnik Т.П.* // Там же. – 2004. – Вып. 10. – С. 141 – 144.

Гос. науч. учреждение "Ин-т проблем использования
природ. ресурсов и экологии НАН Беларуси",
г. Минск

Поступила 29.06.2005