

**Е.Г. Филатова, О.И. Помазкина, Ю.Н. Пожидаев**

**РАЗРАБОТКА ЦЕОЛИТНО-СОРБЦИОННОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД  
ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

ФГБОУ ВПО "Государственный технический  
университет", г. Иркутск, Россия  
efila@list.ru

*Изучены закономерности сорбции ионов тяжелых металлов на природном цеолите – гейландите кальция. Получены зависимости величины сорбции ионов тяжелых металлов от размера фракций исследуемых цеолитов. Величины сорбции в статических условиях для ионов никеля – 5,9, ионов меди – 4,8, ионов цинка – 2,7 мг/г, что позволяет использовать цеолиты в качестве сорбентов при очистке сточных вод гальванического производства. Степень очистки сточных вод в фильтре с загрузкой гейландита кальция составляет ~90 %.*

**Ключевые слова:** гейландит кальция, ионы тяжелых металлов, очистка сточных вод, природные цеолиты, сорбция.

**Введение.** В сточных водах предприятий ряда отраслей промышленности (машиностроительной, гидрометаллургической и др.) содержатся ионы тяжелых металлов, в связи с чем требования к качеству очистки этих вод непрерывно повышаются. В настоящее время на большинстве предприятий при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов используют реагентный метод, существенными недостатками которого являются дополнительное загрязнение этих вод за счет попадания в них катионов и анионов реагентов, а также получение труднообезвоживаемого и не утилизируемого осадка. Наиболее приоритетными методами обезвреживания сточных вод от ионов тяжелых металлов являются физико-химические, включающие в себя электрохимические и сорбционные способы обработки сточных вод [1].

Для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод широко используют природные и синтетические цеолиты. Однако инфор-

© Е.Г. Филатова, О.И. Помазкина, Ю.Н. Пожидаев, 2014

мация по использованию гейландита кальция для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод в литературе отсутствует.

Цель данной работы – изучение закономерностей сорбции ионов тяжелых металлов природными цеолитами и разработка эффективной цеолитно-сорбционной технологии очистки сточных вод гальванического производства.

**Методика эксперимента.** В качестве объекта исследования использовали природные цеолиты месторождения Восточного Забайкалья. Цеолиты относятся к группе алюмосиликатов, кристаллическая решетка которых образуется тетраэдрами  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  и  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , объединенными общими вершинами в трехмерный каркас [2]. Наличие полостей и каналов в микроструктуре цеолитов, а также достаточно большая свобода движения катионов и молекул воды определяют уникальные свойства цеолитов. В процессах сорбции и ионного обмена цеолиты проявляют тенденцию к избирательному поглощению одних ионов или молекул перед другими (молекулярно-ситовые свойства). Для исследования свойств цеолитов использовали рентгенофазовый анализ на автоматизированном порошковом дифрактометре D8-ADVANCE.

Изучение сорбции ионов никеля, меди и цинка осуществляли на модельных растворах и реальных сточных водах гальванического производства. Для приготовления модельных растворов использовали  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (квалификации "х.ч.") и дистиллированную воду. Выбор исходной концентрации ионов тяжелых металлов в исследуемых растворах обоснован реальным составом сточных вод гальванических цехов. Содержание ионов тяжелых металлов в растворах определяли спектрофотометрическим методом: никель – с помощью диметилглиоксима [3], медь и цинк – ксиленолового оранжевого [4]. Определение тяжелых металлов в сточных водах проводили атомно-абсорбционным методом. При исследовании электролита, содержащего смесь катионов ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), использовали систематический ход анализа, в частности аммиачный способ разделения; при определении основного компонента мешающее действие ионов устраняли связыванием их в малодиссоциирующие комплексы [5].

Сорбционные свойства цеолитов по отношению к ионам тяжелых металлов изучали в статических и динамических условиях. Для построения изотермы сорбции использовали метод неизменных навесок (1 г цеолита) и переменных концентраций ионов тяжелых металлов.

Статическую сорбционную емкость ( $A$ , мг/г) вычисляли следующим образом:

$$A = \frac{C_0 - C_{\text{равн}}}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где  $C_0$  и  $C_{\text{равн}}$  – исходная и равновесная концентрации металлов в растворе, мг/дм<sup>3</sup>;  $m$  – навеска цеолитов, г;  $V$  – объем раствора, дм<sup>3</sup>. Объем раствора составлял 0,1 дм<sup>3</sup>.

Сорбция в динамических условиях имеет технологические, эксплуатационные и экономические преимущества по сравнению с сорбцией в статических условиях. Динамическую активность сорбента характеризовали временем от начала пропускания сорбата до его "проскока", т. е. до появления ионов тяжелых металлов за слоем сорбента. Оптимальная скорость пропускания сорбата через слой сорбента составляет 5 см<sup>2</sup>/мин, что соответствует линейной скорости в промышленных условиях 1,5 м/ч. Высота загрузки модельного фильтра – 0,125, диаметр – 0,016 м. Динамическую обменную емкость ( $A_d$ , мг/г) определяли по формуле

$$A_d = \frac{V_p \cdot C_c}{p}, \quad (2)$$

где  $V_p$  – объем чистого растворителя, вышедшего из колонки от начала опыта до появления растворенного вещества, дм<sup>3</sup>;  $p$  – масса сорбента в модельном фильтре, г.

**Результаты и их обсуждение.** Согласно данным рентгенофазового анализа образец цеолитсодержащей породы месторождения Восточного Забайкалья состоит из гейландита кальция  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [6], а также примесной породы – калиевого шпата  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ .

По классификации Д. Брека, гейландит, как и клиноптилолит, входит в седьмую группу цеолитов – так называемых пластинчатых цеолитов [7]. Каждый тетраэдр данных цеолитов входит в элемент, состоящий из 4- и 5-членных колец. Указанные элементы соединяются в слои, которые определяют совершенную спайность кристаллов цеолитов.

С помощью ситового анализа определяли процентное содержание отдельных фракций в исследуемых цеолитах (табл. 1.).

Таблица 1. Процентное содержание отдельных фракций в цеолитах

Фракция (класс), мм	Содержание, масс. %
5	10,3
3	46,9
1	28,9
0,5	6,2
-0,5	7,7
Итого	100

Следует отметить, что основу этих цеолитов составляют фракции 3 и 1 мм. Для изучения влияния размера их частиц на степень очистки сточных вод использовали пять фракций: 5; 3; 1; 0,5; -0,5 мм. Зависимость статической сорбционной емкости от размера фракций цеолитов представлена на рис. 1.

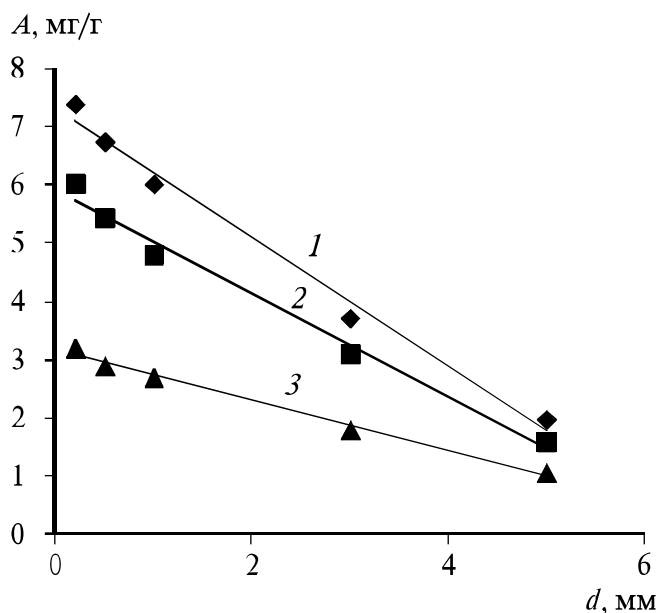


Рис. 1. Зависимость статической сорбционной емкости (A) от размера частиц цеолитов, d, мм: 1 – никель, 2 – медь, 3 – цинк.

Наиболее высокая степень очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов была достигнута при использовании фракции исследуемых цеолитов размером - 0,5 мм, что связано с увеличением их удельной поверхности. В табл. 2 представлены уравнения для определения зави-

симости величины сорбции ионов тяжелых металлов от размера частиц цеолитов (табл. 2).

Таблица 2. Зависимость сорбции ионов тяжелых металлов от размера частиц цеолитов

Ионы тяжелых металлов	Уравнения для определения величины сорбции $A = f(d)$	Коэффициент корреляции $R^2$
$Ni^{2+}$	$A = -1,098d + 7,283$	0,991
$Cu^{2+}$	$A = -0,883d + 5,894$	0,993
$Zn^{2+}$	$A = -0,429d + 3,155$	0,995

Важность полученных уравнений заключается в возможности вычисления статической сорбционной емкости для исследуемых ионов тяжелых металлов в зависимости от размера частиц используемых цеолитов.

Сорбционную способность цеолитов по отношению к ионам тяжелых металлов оценивали на основании анализа кинетических кривых и изотерм сорбции. На рис. 2 представлены кинетические кривые сорбции ионов никеля.

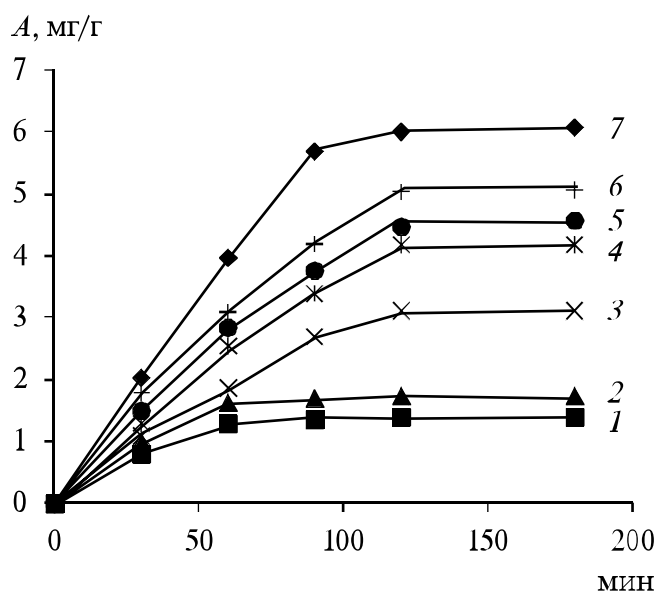


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ионов никеля,  $mg/dm^3$ : 10(1), 15(2), 30(3), 45(4), 60(5), 65(6), 75(7).

Время установления сорбционного равновесия, отвечающее постоянству концентрации для всех исследуемых ионов тяжелых металлов в растворе, составило ~120 мин.

По полученным кинетическим кривым построены изотермы сорбции ионов тяжелых металлов (рис. 3). Величина сорбции в статических условиях для ионов никеля составила 5, для ионов меди – 4,8, для ионов цинка – 2,7 мг/г, что позволило использовать исследуемые цеолиты в качестве эффективных сорбентов при очистке сточных вод гальванического производства. Вид полученных изотерм соответствует мономолекулярной адсорбции. Известно, что цеолиты обладают упорядоченной системой внутренних пор. Сорбция на них описывается изотермой I типа по классификации Брунауэра или изотермой Лэнгмюра [7].

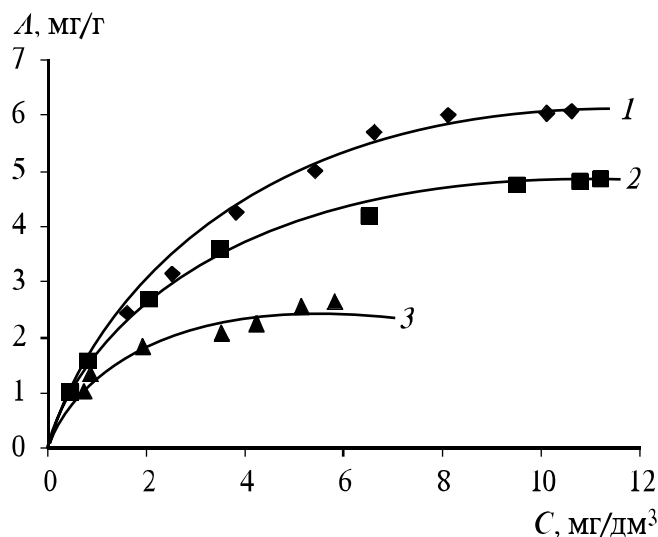


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов никеля (1), меди (2) и цинка (3).

В табл. 3 представлены результаты исследований сорбции ионов тяжелых металлов в динамических условиях.

Таблица 3. Динамическая и полная обменные емкости ионов тяжелых металлов

Ионы тяжелых металлов	Динамическая	Полная
	обменная емкость, мг/г	
Ni <sup>2+</sup>	4,1	5,3
Cu <sup>2+</sup>	3,4	4,3
Zn <sup>2+</sup>	2,0	1,8

Величина динамической обменной емкости исследуемых цеолитов составила в среднем ~ 70% от величины, полученной в статических условиях. Результаты проведенных исследований на модельном фильтре, гидродинамические и физико-химические условия были учтены при расчете реальной конструкции фильтра с загрузкой из гейландита кальция.

Согласно полученным данным разработан и находится на стадии внедрения узел сорбционной доочистки гальваносточков (фильтр с загрузкой из гейландита кальция) на станции нейтрализации машиностроительного предприятия (рис. 4).

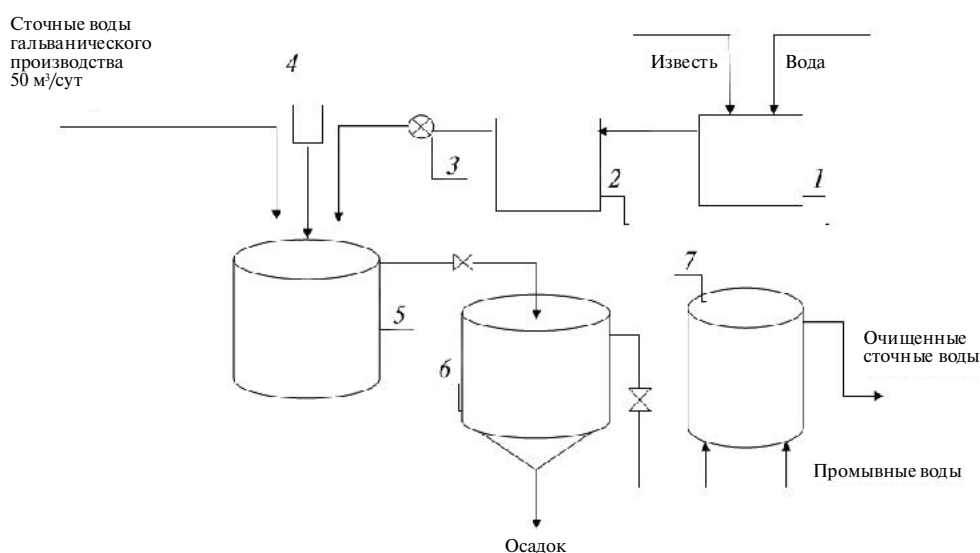


Рис. 4. Схема реagentного удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод гальванопроизводства: 1 – аппарат для гашения извести (CaO); 2 – бак для растворов; 3 – насос-дозатор; 4 – система механического перемешивания; 5 – нейтрализатор; 6 – вертикальный отстойник; 7 – фильтр с загрузкой из гейландита кальция.

Степень очистки сточных вод (%) от ионов тяжелых металлов в фильтре с загрузкой из гейландита кальция определяли по формуле [8]

$$\alpha = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}})}{C_{\text{исх}}} \cdot 100,$$

где  $C_{\text{исх}}$  – исходная концентрация ионов тяжелых металлов в сточной воде, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{\text{кон}}$  – концентрация ионов тяжелых металлов в очищенной воде, мг/дм<sup>3</sup>.

Из данных табл. 4 видно, что использование цеолитов для очистки сточных вод гальванического производства позволило получить воду второй категории в соответствии с ГОСТом 9.314-90 "Вода для гальванического производства и схемы промывок", пригодную для оборотного водоснабжения.

Таблица 4. Результаты очистки сточных вод

Ионы тяжелых металлов	Концентрация ионов тяжелых металлов		Степень очистки, %	Норма для воды второй категории по ГОСТу 9.314-90, мг/дм <sup>3</sup>
	после реагентной очистки	после очистки в фильтре		
	мг/дм <sup>3</sup>			
Ni <sup>2+</sup>	2,3	0,26	89	1,0
Cu <sup>2+</sup>	1,4	0,20	86	0,3
Zn <sup>2+</sup>	2,1	0,31	85	1,5
pH	8,8	8,0	—	6,5 – 8,5

**Выводы:** Величина сорбции ионов никеля на гейландите кальция при 298 К составила 5,9, ионов меди – 4,8, ионов цинка – 2,7 мг/г, что позволяет использовать исследуемые цеолиты в качестве эффективных сорбентов при очистке сточных вод гальванического производства. Разработан и находится на стадии внедрения узел сорбционной доочистки гальваностокков (фильтр с загрузкой из гейландита кальция) на станции нейтрализации машиностроительного предприятия. Использование цеолитов для очистки сточных вод гальванического производства позволило получить воду второй категории в соответствии с ГОСТом 9.314-90 "Вода для гальванического производства и схемы промывок", пригодную для оборотного водоснабжения. Степень очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов составляет ~ 90 %.

**Резюме.** Досліджено закономірності сорбції іонів важких металів на природному цеоліті – гейландиті кальцію. Отримано залежності величини сорбції іонів важких металів від розміру фракцій досліджуваних цеолитів. Величина сорбції в статичних умовах для іонів нікелю склала 5,9, для іонів міді – 4,8, для іонів цинку – 2,7 мг/г, що дозволяє використати цеолити в якості сорбентів при очищенні стічних вод



гальванічного виробництва. Міра очищення стічних вод у фільтрі із завантаженням гейландиту кальцію склала 90 %.

*E.G. Filatova, O I. Pomazkina, J.N. Pozhidaev*

## **DEVELOPING A ZEOLITE -SORPTION OF WASTEWATER TREATMENT TECHNOLOGY GALVANIC PRODUCTION**

### Summary

The regularities of the sorption of heavy metal ions on natural zeolite – heulandite calcium . Obtained the dependence of the sorption of heavy metal ions from the size fractions of studied zeolites. Value of sorption under static conditions for the nickel ions has made 5,9 mg/g for copper ions – 4,8 mg/g for the zinc ion – 2,7 mg/g, that allow to use investigated zeolites as adsorbents for the purification of waste water galvanic production. The efficiency of waste water treatment in the filter with the loading of heulandite calcium has made about 90 %.

### Список использованной литературы

- [1] *Алексеев Е.В.* Физико-химическая очистка сточных вод. – М.: Изд-во Ассоциации строит. вузов, 2007. – 248 с.
- [2] *Цицишвили Г.В., Андроникошвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д.* Природные цеолиты. – М.: Наука, 1988. – 128 с.
- [3] *Марченко. З.* Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 502 с.
- [4] *Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И.* Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия, 1974. – 336 с.
- [5] *Васильев В.И.* Аналитическая химия: В 2-х ч. – М.: Дрофа, 2004. – Ч. 1. – 384 с.
- [6] *Филатова Е.Г., Помазкина О.И., Свитова А.О.* // Журн. прикл. и фундамент. исследований. – 2013. – № 5. – С. 141.
- [7] *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 781 с.
- [8] *Калишун В.И., Ласков Ю.М., Воронов Ю.В., Алексеев Е.В.* Лабораторный практикум по водоотведению и очистке сточных вод. – М.: Стройиздат, 2000. – 272 с.

Поступила в редакцию 31.10.2013 г.