

переполюсовке существенного влияния на степень обессоливания не оказывает. Об этом свидетельствуют данные таблицы 6;

- среднее значение эффекта обессоливания на I, II, III ступенях соответственно составило 85, 81 и 83 % [1, 7] и оно практически оставалось постоянным.

3.3. Технология сорбционной очистки сточных вод от ионов кадмия, свинца и меди гранулированным торфом

В настоящее время ведутся активные исследования по методам очистки сточных вод от таких токсичных металлов, как кадмий, свинец, медь и др. Соединения кадмия в воде считаются высокотоксичными веществами. Им присвоен 2 класс опасности. При попадании в организм человека кадмий связывает серосодержащие аминокислоты и ферменты. Его растворимые соединения при проникновении в кровь оказывают влияние на ЦНС, почки и печень, нарушают обмен кальция. Хроническое отравление кадмием приводит к разрушению костной ткани и малокровию. Большая часть соединений этого металла рассеяна в сульфидах цинка, меди и ртути. Минерал с наиболее высоким содержанием кадмия (от 0,3 до 5 %) - сфалерит, или цинковая обманка. Сфалерит, медные и полиметаллические руды - основной природный источник кадмия в воде. Его растворимые соединения попадают в подземные и поверхностные воды в результате выщелачивания горных пород и разложения тканей живых организмов. Грибы, некоторые виды бактерий, морские животные и растения способны накапливать кадмий в больших количествах.

Загрязнение питьевой воды кадмием наносит непоправимый вред всей экосистеме. Элемент относится к кумулятивным ядам, то есть имеет свойство накапливаться в организме. Период его полувыведения составляет 13-40 лет. Скорость выведения снижается при недостатке кальция, железа, селена и цинка. [1].

Свинец – один из важнейших видов минерального сырья и в то же время – глобальный загрязнитель окружающей среды. В природе самородный металл встречается редко, однако содержится в большом количестве минеральных отложений и руд. В естественные водоёмы соединения свинца попадают с атмосферными осадками, из-за вымывания пород и почв. Но самый большой вклад в загрязнение водных источников вносит деятельность человека. Огромное количество свинца поступает в воду со стоками промышленных и горно-обогатительных предприятий. Использование тетраэтилсвинца в автомобильном топливе, бытовые отходы, сжигание угля – так же одни из самых распространённых способов попадания тяжёлых металлов в грунтовые и открытые воды. Нередки случаи присутствия свинца в централизованном водоснабжении. Во многих домах старого образца ещё остались свинцовые трубы или элементы трубопровода, частицы которых в процессе коррозии их поверхности попадают прямиком в квартиры. По требованиям СанПин концентрация соединений свинца в питьевой воде не должна превышать 0,03 мг/л. Однако это вещество крайне токсично и имеет свойство накапливаться в организме, что при регулярном употреблении даже микроскопических доз способно вызывать тяжёлые отравления как в острой, так и в хронической формах [2].

Методы очистки

Для извлечения из водных растворов кадмия, меди, никеля, цинка [3] использовался композиционный сорбент. Приготовление которого

проводилось по методике, сутью которой являлось образование в порах катионита Dowex Marathon C в Na-форме (аналог универсального катионита КУ-2х8) сорбционно активной фазы гидроксида железа. Тем самым достигалось создание высокоразвитой поверхности сорбента. В качестве исходных для сорбции служили 0,01 н. растворы CuSO_4 , NiSO_4 , CdSO_4 , ZnSO_4 . По возрастанию сорбируемости в растворах с pH 5,4-5,7 металлы расположены в ряд: Cd, Zn, Ni, Cu. В [4] отмечается, что методы сорбции тяжелых металлов на ионообменных смолах широко используются в технологиях водоподготовки. В [5] констатируется, что кадмий находит применение в различных изделиях, например, он используется в производстве аккумуляторов и в различных технологиях, при этом образуются хлорсодержащие системы, в состав которых входит также кадмий, в приводимом примере это CdCl_2^{2-} , данные комплексы отличаются высокой стойкостью. Предлагается экстрагировать из этих систем кадмий с использованием гидрофобных никотинамидов, в данном случае это N,N-дигексилпиридин-3-карбоксамид (I). В приводимом примере содержание (I) составляло 1-50 ммоль и HCl 0,1-2,5 моль, в оптимальном варианте содержание Cd^{2+} в органической фазе достигало 640 мг/моль. В работе [6] предлагается метод осаждения кадмия, железа, урана, меди, хрома, никеля, цинка, кобальта, который состоит в том, что в воду дозируют органическое соединение никотинамидадениндинуклеотид в качестве донора электронов, при его участии сульфатредуцирующие бактерии восстанавливают сульфаты до сульфидов, далее в последовательности реакций происходит образование нерастворимых сульфидов металлов, например, это CdS. Сообщается об успешном применении метода. В лабораторных условиях [7] исследовалась возможность удаления из донных отложений (ДО) тяжелых металлов методом электродиализа. Реальные ДО содержали

медь, цинк, свинец и кадмий в концентрациях 634, 1192, 478 и 16,6 мг/кг сухой массы. В оптимальном варианте эффективность удаления по этим компонентам составила 88, 98, 94 и 99% соответственно. В ходе экспериментов [8] исследовалась возможность сорбционного удаления ТМ (свинец 3,8-4,9 мг/л, кадмий 5,0-5,3 мг/л, цинк 47,5-49,1 мг/л, железо до 600 мг/л и кальций до 448 мг/л) из дренажных шахтных вод с использованием природных цеолитов (ЦЛ), обладавших ионообменными свойствами, этот выбор обусловлен в том числе устойчивостью ЦЛ в кислых средах, их разрушение наблюдается только при pH ниже 2. В лабораторных экспериментах при pH 2,24 и дозе ЦЛ 20 г/л (гранулят 1-2,5 мм) свинец удалялся полностью, с наименьшей эффективностью удалялось железо, присутствие ионов кальция ингибировало процессы сорбции ТМ. В [9] приведены результаты лабораторных экспериментов по удалению из СВ ионов кадмия путем перевода их в форму оксалата кадмия в ходе воздействия на модельные СВ щавелевой кислотой. Сообщается, что оксалат кадмия обладает чрезвычайно низкой растворимостью, в экспериментах содержание Cd^{2+} в СВ составляло 5-6 г/л, при дозе щавелевой кислоты, в 2 раза превышающей концентрацию насыщения, кадмий удалялся с эффективностью более 99% при pH не ниже 4,5. В работе [10] сообщается, что при производстве сахара с использованием в качестве сырья сахарной свеклы на стадии варки пульпы выделялись СВ, содержавшие галактуроновую кислоту 20%, соединения, включавшие карбоновые группы 0,466 мг/л, также тяжелые металлы. Для первичной обработки этих СВ применялся дешевый сорбент, изготовленный из отходов от производства сахара, основной целью являлось удаление тяжелых металлов. Установлено, что при сорбции тяжелых металлов их сродство к сорбенту уменьшалось в следующем порядке: Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , для приведенного

порядка металлов сорбционная емкость сорбента изменялась от 0,202 до 0,356 ммоль/г. СВ с сорбентами находились в реакторе 1 л, включенном в контур циркуляции с мембраной для микрофльтрации, тяжелые металлы удалялись с эффективностью не ниже 90%, кадмий и свинец на 100% в течение 10 ч. Для удаления тяжелых металлов чаще всего применяются сорбенты, коммерческие марки которых имеют весьма высокую стоимость. В лабораторных экспериментах в качестве альтернативных сорбентов применялась зола от сжигания древесины (ЗД) и известь. Модельными ТМ являлись Cd, Cu, Pb и Zn в концентрациях от 25 до 1500 мг/л. Установлено, что ЗД как сорбент более эффективна, чем известь, с ее применением наиболее эффективно удаляется свинец (сорбционная емкость 101 мг Pb/г ЗД), затем следуют медь (6,92 мг/г), кадмий (5,03 мг/г) и цинк (4,12 мг/г). При дозе ЗД 20 г/л и содержании ТМ 100 мг/л эффективность их удаления составляла от 92 до 100% [11]. В исследованиях [12] указывается, что при обработке осадков и СВ, содержащих тяжелые металлы, достаточно широко используются методы биосорбции, при которых удаление тяжелых металлов осуществляется аккумуляцией биомассой растений, при этом известны виды растений, способных к так называемой гипераккумуляции. Проблемой при этом является накопление биомассы, загрязненной тяжелыми металлами, в лабораторных экспериментах исследовалась возможность сжигания массы растений с переводом металлов в золу. Использовались растения 4 видов, определен вид, обладающий наибольшей эффективностью, при этом зола от его сжигания содержала цинк 9326 мг/кг сухой массы, свинец 18 мг/кг, кадмий 224 мг/кг и т. д.

Таким образом исследования по удалению из сточных вод таких токсичных металлов как кадмий, свинец, медь и др. ведутся в следующих направлениях: разработка новых композиционных сорбентов,

совершенствовании ионообменной очистки, осаждение, например, в виде сульфидов или оксалатов, сорбция золой от сжигания древесины, биосорбция растениями [3-12]. В работах [13-31] приведены результаты исследований по очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов путем использования модификаций природного торфа.

Обзор литературных данных позволяет сделать вывод о том, что разработка усовершенствованных технологий сорбционной очистки сточных вод с использованием торфа является весьма перспективным направлением. В литературе отсутствуют достаточно полные данные об использовании брикетированного торфа в качестве сорбента таких токсичных металлов как кадмий, свинец, медь. В Республике Беларусь имеются значительные запасы торфа, масштабные производства торфобрикетов это создает реальные предпосылки для выпуска дешевых, экологически безопасных сорбентов на основе модифицированного брикетированного торфа. Настоящая работа посвящена разработке технологии очистки производственных сточных вод ионов кадмия, свинца и меди гранулированным брикетированным торфом.

Материалы и методы исследований

В процессе исследований использовались физико-химические, технологические, математические методы. Эксперименты производились с использованием торфобрикетов производства торфобрикетного завода "Гатча-Осовское", расположенного в Жабинковском районе Брестской области. Брикет механическим способом гранулировали, затем рассеивали через набор сит калибром 1,00 – 2,00 – 3,25 – 3,75 – 4,50 – 5,50 мм. В результате были получены образцы крупностью < 1 мм, 1,00 – 2,00 мм, 2,00 – 3,25 мм, 3,25 – 3,75 мм, 3,75 – 4,50 мм, 4,50 – 5,50 мм. Исследовалось сорбция ионов кадмия Cd^{+2} , свинца Pb^{+2} , меди Cu^{+2} . В

стакан помещали 100 мл раствора и добавляли 10 г гранул торфа. Затем суспензию перемешивали с помощью механических мешалок в течении 3, 5, 10, 20, 40, 60 минут. Растворы фильтровали через бумажный фильтр и определяли остаточное содержание ионов кадмия Cd^{+2} , свинца Pb^{+2} , меди Cu^{+2} . Анализ пробы модельного раствора на содержание Cd^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2} выполняли с помощью анализатора вольтамперометрического АВА-3 (рис. 1). На рисунке 2 приведен пример анодных вольтамперных кривых, зарегистрированных на индикаторном электроде при анализе пробы модельного раствора на содержание Cd^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2} .

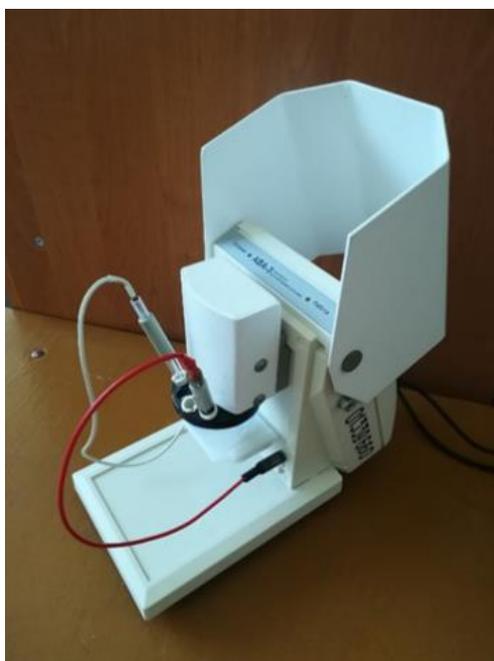


Рис. 1. Анализатор вольтамперометрический АВА-3

Результаты и их обсуждение.

Эффект очистки воды от ионов Cd^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2} рассчитывался по формуле:

$$\text{Э} = ((C_1 - C_2)/C_1) \cdot 100, \% \quad (1)$$

Где C_1, C_2 – соответственно массовая концентрация ионов до и после опыта.

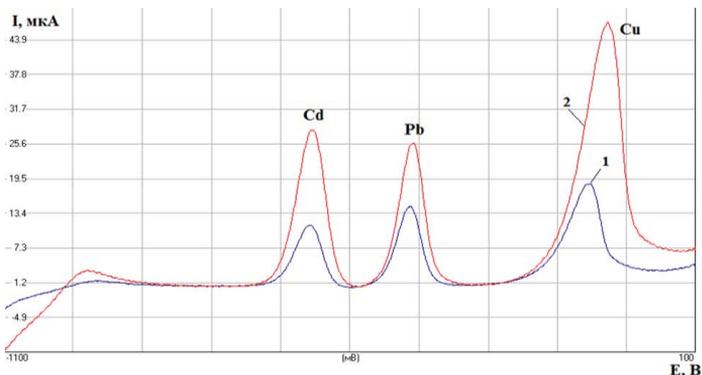


Рис. 2. Анодные вольтамперные кривые разности: 1- пробы модельного раствора и фоно-вого электролита (фон хлоридный), 2- пробы модельного раствора с добавкой стандарт-ного раствора, содержащего 2мг/дм³ Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ и фонового электролита



Рис. 3. Зависимость эффекта сорбции ионов Cd²⁺ от продолжительности контакта, мин.



Рис. 4. Зависимость эффекта сорбции ионов Pb²⁺ от продолжительности контакта.



Рис. 5. Зависимость эффекта сорбции ионов Cu^{+2} от продолжительности контакта.

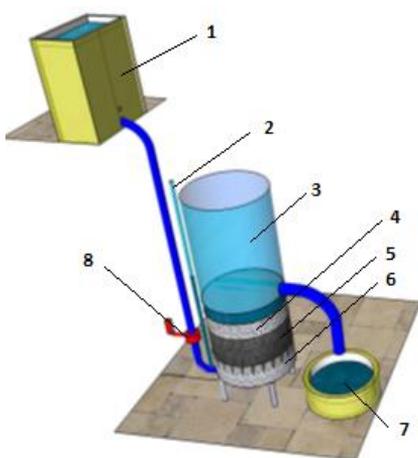


Рис. 6. Схема установки для исследования сорбционной емкости брикетированного торфа в динамических условиях.

1 – емкость с имитатором сточной воды; 2 – пьезометр; 3 – фильтровальная колонка; 4 – верхний слой щебня; 5 – гранулы торфобрикета; 6 – нижний слой гравия; 7 – приемная емкость; 8 – кран для регулировки расхода



Рис. 7. Общий вид установки для исследования сорбционной емкости брикетированного торфа в динамических условиях

Наиболее эффективно процесс сорбции ионов брикетированным торфом протекает в течении 5 минут контакта, затем он замедляется. В течении 5 минут удаляется до 91% ионов Cd^{+2} , 98% ионов Pb^{+2} , 90% ионов меди Cu^{+2} (рис. 3, 4, 5) [31]. Исследования сорбции ионов в процессе динамического фильтрования выполнялись на установке состоящей из емкости с имитатором сточной воды, пьезометра,

фильтровальной колонки, верхнего слоя щебня, гранул торфобрикета, нижний слой гравия, приемной емкости, крана для регулировки расхода (рис.6, 7).

Имитатор сточной воды готовился на водопроводной воде путем добавления солей. Содержаний ионов определялось с помощью анализатора АВА-3. Скорость фильтрования (время пребывания) имитатора в загрузке фильтра регулировалось краном. Для измерения потерь напора в загрузке использовался пьезометр. На основании проведенных исследований разработана технология очистки воды от ионов кадмия, свинца, меди, включающая следующие операции (рис.8):

1.Грануляция торфобрикетов:

- Измельчение в молотковой дробилке;
- Рассеивание на фракции во вращающихся барабанных ситах.

2.Подготовка фильтрующих кассет:

- Загрузка гранул в кассеты (фильтрующие мешки, помещенные в сетчатые цилиндры);
- Замачивание кассет.

3.Загрузка кассет в фильтры.

4.Фильтр цикл до достижения в фильтрате ПДК, установленной для извлекаемого иона.

5.Извлечение кассет из фильтров, транспортировка на площадки для подсушивания.

6.Сжигание торфа (способ сжигания должен исключать улетучивание извлеченных загрязнений).

7.Утилизация золы с извлечением металлов.

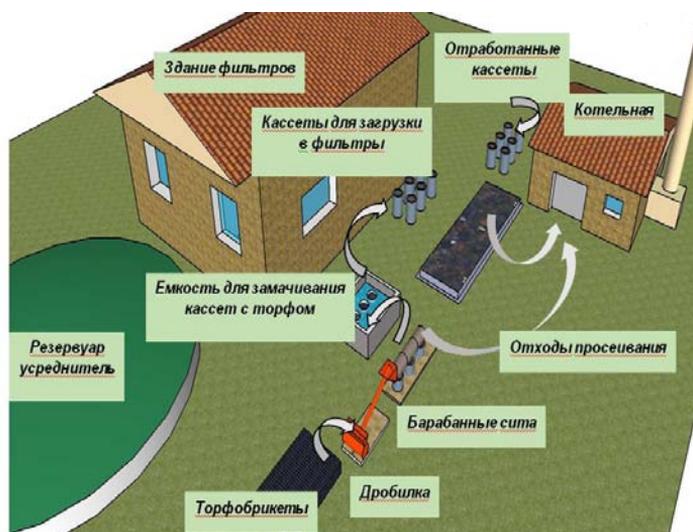


Рис. 8. Технология очистки воды от ионов кадмия, свинца, меди гранулами из брикетированного торфа.

Заключение

Проведенные исследования процессов сорбции брикетированным торфом ионов кадмия Cd^{+2} , свинца Pb^{+2} и меди Cu^{+2} позволили установить следующее:

1. Эффективность сорбции снижается с увеличением крупности зерен брикетированного торфа;
2. Сорбционная емкость при насыщении составляет:
 - по Cd^{+2} - 0,0778 ммоль/г (8,75 мг/г);
 - по Pb^{+2} - 0,8205 ммоль/г (170,00 мг/г);
 - по Cu^{+2} – 2,707 ммоль/г (172 мг/г).
3. Полученные результаты исследований свидетельствуют о возможности использования брикетированного торфа в качестве эффективного сорбента для очистки сточных вод от ионов Cd^{+2} , Pb^{+2} и Cu^{+2} .
4. На основании проведенных исследований, разработана технология очистки воды от ионов кадмия, свинца, меди гранулами из брикетированного торфа.