

ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ В ЕНЕРГЕТИЦІ ENVIRONMENTAL PROBLEMS IN ENERGY

УДК 622.241

Н.І. Жукова, канд. техн. наук, ORCID 0000-0002-4215-6981
А.І. Крючков, канд. техн. наук, доц., ORCID 0000-0002-2234-0546
С.В. Зайченко, д-р техн. наук, проф, ORCID 0000-0002-8446-5408
В.Г. Смоляр, інженер ORCID 0000-0002-0355-0353
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

У статті розглянута проблема очищення стічних вод промислових підприємств, що містять іони важких металів. Оскільки при недостатньому очищенні стічних вод від іонів важких металів вони потрапляють у екологічні системи, накопичуються в них та спричиняють токсичний вплив на фіто та зооценоз навіть у незначних концентраціях, що в свою чергу призводить до порушення рівноваги екосистем та їх деградацію. Тому очищення промислових стоків з часом набуває все більшого значення. Розглянуто та проаналізовано застосування існуючих методів та сорбентів для очищення промислових стоків від іонів важких металів. Однак існуючі комбіновані методи очищення стоків та сорбенти по відношенню до важких металів мають незначну ефективність. В роботі пропонується застосування сорбентів на основі глини. Метою досліджень є обґрунтування доцільності застосування сорбентів на основі глини родовищ України для очищення стічних вод промислових підприємств від іонів важких металів. Глини вітчизняних родовищ не є дефіцитними, недорогі в порівнянні з існуючими сорбентами. Досліджувалися зразки сорбентів на основі глини, розроблявся та аналізувався їх склад. Розроблено методіку отримання сорбентів на основі глини. В якості активуючої добавки використовувалися такі матеріали, як торф, деревний попіл та доломіт. Досліджено склад та структуру розроблених сорбентів, а також їх сорбційну ємність і здатність до важких металів. Доведено, що ці сорбенти є ефективним матеріалом для очищення промислових стоків від іонів важких металів і можуть бути рекомендовані для використання.

Ключові слова: сорбент, глина, активоване вугілля, промислові стоки, важкі метали, сорбційна здатність.

Вступ

На сьогодні серед основних небезпечних забруднювачів довкілля все частіше розглядаються солі або іони важких металів. Ці сполуки спричиняють антропогенний вплив на екологічні системи і на саму людину. Це пов'язано зі збільшенням застосування важких металів, їх високою токсичністю, здатністю до накопичення в організмах живих істот та спричиняти на них шкідливий вплив навіть у незначних концентраціях. Забруднювачами довкілля є такі важкі метали: ртуть, свинець, кадмій, миш'як, мідь, ванадій, олово, цинк, сурма, молібден, кобальт, нікель тощо. Ці метали, на відміну від органічних забруднювачів, не руйнуються, а лише переходять із однієї форми існування в іншу.

Екологічний стан в Україні погіршується через комплексний вплив на організм людини радіонуклідів, важких металів, пестицидів та інших забруднювачів довкілля.

Основними джерелами надходження важких металів є гірничі підприємства, металургійні, паливно-енергетичні та хімічні комплекси, машинобудування, виробництво будівельних матеріалів, целюлозно-паперова та оборонна промисловість, полігони твердих побутових та промислових відходів, всі види транспорту. Токсична дія високих важких металів на живі істоти призводить до ураження або зміни діяльності центральної та периферичної нервової системи, органів кровотворення та внутрішньої секреції. Також важкі метали впливають на репродуктивну функцію людини та тварин, сприяють виникненню злоякісних новоутворень та порушень апарату спадковості.

При недостатньому очищенні стічних вод іони важких металів потрапляють у водойми та підземні горизонти, негативно впливаючи на живі істоти та рослини, накопичуючись в них. Тому очищення промислових стоків з часом набуває все більшого значення.

Слід зауважити, що запаси чистої води, як стратегічного ресурсу, обмежені. У зв'язку з цим набуває

особливого значення потреба в якісному очищенні промислових стоків і особливо від іонів важких металів.

Найчастіше на підприємствах застосовуються комбіновані методи очищення стічних вод. Концентрацію шкідливих речовин вони знижують в кілька разів відносно початкового (забрудненого) рівня. Однак, застосування цих методів не дозволяє знизити концентрацію забруднюючих речовин до гранично допустимих концентрацій (ГДК). Застосовані методи ефективно очищують стічні води при великих концентраціях шкідливих речовин, але коли концентрації низькі, ефективність очищення різко зменшується. Тому існує необхідність в доочищенні стічних вод [1].

Найбільш перспективним напрямком є застосування ресурсозберігаючих технологій, які дозволяють за мінімальних витрат ресурсів, найефективніше очищувати стічні води. Одним з таких напрямків є сорбційні методи, які широко застосовуються для глибокого очищення стоків промислових підприємств. Як сорбенти використовуються синтетичні речовини [2], активоване вугілля, а також деякі відходи виробництва, такі як шлак, тирса, зола тощо. Найбільш універсальним з сорбентів є активоване вугілля. Однак однією з основних проблем, що виникають при адсорбційному очищенні стічних вод активованим вугіллям, є його регенерація. Процес регенерації активованого вугілля протікає при високих температурах та тиску і є ресурсозвитратною процедурою, яка потребує значних коштів. Крім того, активоване вугілля ефективно очищує воду від органічних і нафтовмісних продуктів, однак його ефективність по відношенню до важких металів незначна [3, 4]. Глинисті матеріали та торф здатні сорбувати домішки органічного та неорганічного походження. Дані матеріали не є дефіцитними, недорогі в порівнянні з активованим вугіллям. Крім того їх можна модифікувати, тим самим збільшуючи їх сорбційну ємність.

Мета та завдання

Метою роботи є розроблення та аналіз сорбентів на основі глини вітчизняних родовищ для очищення стічних вод від іонів важких металів, які відрізнятимуться методикою модифікування хімічної структури.

Завданням статті є розроблення методики отримання нових сорбентів на основі глини для очищення води від іонів важких металів, а також дослідження структури розроблених сорбентів та визначення сорбційної ємності і здатності сорбційного матеріалу на модельних розчинах.

Матеріал і результати досліджень

Аналіз сучасного стану проблеми очищення стічних вод від іонів важких металів вказує на перспективність застосування природних мінералів, у тому числі і модифікованих, для використання в системах очищення промислових стоків.

У даній роботі як сорбенти пропонуються глини Пищиківського та Дибинецького родовищ Київської області. Як активуючі добавки використано такі матеріали, як торф, деревний попіл та доломіт. Для зміни хімічної структури суміші, морфології поверхні та утворення пористості використано термічну модифікацію.

Підготовка зразків сорбенту.

Вихідну глину попередньо подрібнювали спочатку в порцеляновій ступці, а потім в кульовому млині зі швидкістю обертання 3000 об/хв протягом 30 хвилин. Так само були підготовлені інші матеріали (торф, деревний попіл, доломіт). Після подрібнення торф піддавали піролітичному відпалу без доступу кисню при 600 °C протягом 15 хвилин.

Підготовлені компоненти змішували в певному складі, зазначеному в табл. 1. Для зв'язування використовувалась емульсія клею або дистильована вода. Отриману масу формували в кубічну форму з розміром ребра до 5 мм і просушувалась при температурі до 100 °C протягом 3 годин. Отримані зразки відпалювалися в муфельній печі при температурі близько 1000 °C протягом 3 годин.

Таблиця 1 – Вміст компонентів у сорбентах

Зразок	Вміст компонентів у зразках сорбентів						
	Глина 1	Глина 2	Подрібнений доломіт	Подрібнений торф	Деревний попіл	Дистильована вода	Зв'язуюча речовина
1	1	1	–	1	1	–	4
2	1	1	–	1	0,1	–	3
3	1	1	–	1	0,1	2	–
4	1	1	1	1	–	1,8	–
5	1	1	0,1	1	–	1,4	–

Продовження табл. 1

6	4	2	–	1	–	–	3
7	1	1	–	–	–	–	–
8	1	1	–	–	–	–	2

де глина 1 - глина Пищиківського родовища; глина 2 - глина Дибинецького родовища.

Для поліпшення характеристик вихідної глини її збагачували шляхом просіювання через сито з діаметром отворів 40 мкм.

Хімічний склад компонентів сорбенту наведено в табл. 2

Таблиця 2 – Хімічний склад компонентів сорбенту де С – концентрація речовин, %

Сполука	Зразок							
	Глина 1		Глина 2		Подрібнений доломіт		Деревний попіл	
	С, %	3σ, %	С, %	3σ, %	С, %	3σ, %	С, %	3σ, %
SiO ₂	67,8	5,6	58,9	4,9	33,0	3,62	33,1	3,72
CaO	13,72	0,34	0,49	0,062	69,1	0,87	36,9	0,65
Fe ₂ O ₃	8,16	0,059	1,61	0,016	5,82	0,059	5,83	0,058
K ₂ O	3,68	0,21	1,29	0,11	14,42	0,38	14,42	0,38
SO ₃	3,59	1,07	–	–	3,38	1,72	3,38	1,72
TiO ₂	1,28	0,05	1,32	0,038	1,62	0,07	1,62	0,07
Al ₂ O ₃	–	–	35,21	6,56	–	–	–	–
ZnO	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	2,4	0,077	2,4	0,077

З табл. 2 видно, що однакові хімічні складники мають різну концентрацію, а отже, змінюючи кількісне співвідношення глин в сорбенті, можна контролювати концентрацію таких компонентів, як оксиди кремнію, заліза, кальцію, алюмінію тощо. Доломіт складається з окидів кальцію і кремнію. Також у ньому наявні незначні кількості оксидів калію і цинку. Деревний попіл містить у своєму складі оксиди кремнію кальцію і калію.

В результаті термообробки зразків відбувається вигорання органічних компонентів. При цьому змінюється морфологія сорбенту, і він набуває пористої структури, з розвиненим рельєфом та наявністю макропор розміром близько 1 мкм для всіх зразків.

Щільність сорбентів визначалася методом гідростатичного зважування. Для цього гранулу сорбенту спочатку зважують на повітрі, а потім в воді. За різницею мас розраховувалася щільність матеріалу сорбенту. Результати вимірювань наведено в табл. 3.

Таблиця 3 – Щільність сорбентів, визначена методом гідростатичного зважування

Зразок сорбенту	Щільність зразка сорбенту, г/см ³
1	1,8
2	1,9
3	1,7
4	2,0
5	1,8
6	1,8
7	1,8
8	1,7

Сорбційна здатність перевірялась шляхом пропускання через наважку сорбенту модельного розчину. Вихідний модельний розчин сполук важких металів готували шляхом розчинення відповідних наважок солей: $Pb(NO_3)_2$, $ZnCl_2$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ у дистильованій воді, в концентраціях близьких до середніх після стадії біологічного очищення стоків: Cu – 2мг/л, Zn – 3 мг/л, Mn – 4 мг/л, Pb – 5 мг/л.

Як еталон було використане активоване вугілля марки БАУ-А виробництва України, яке застосовується для очищення стічних вод, водопідготовки та як наповнювач фільтрів доочищення питної води шляхом видалення розчинених органічних речовин та покращення її органолептичних властивостей [6].

В табл. 4 та на рис. 1 наведено концентрації іонів важких металів (у відсотках) у розчинах після їх оброблення зразками сорбентів.

Таблиця 4 – Концентрації іонів важких металів у розчинах, оброблених зразками сорбентів

Елемент	Номер зразка								Активоване вугілля марки БАУ-А (еталон)
	1	2	3	4	5	6	7	8	
<i>Cu</i>	12,51	0,05	0,05	0,32	0,25	19,2	12,81	21,81	0,76
<i>Mn</i>	3,91	0,03	0,02	0,07	0,15	4,92	15,81	20,82	5,06
<i>Zn</i>	11	8,95	3,21	45,98	34,54	78,87	89,25	10,98	99,20
<i>Pb</i>	1,24	12,1	10,25	8,89	3,01	18,02	41,95	35,43	2,73

З даних табл. 4 видно, що 2–6 зразки сорбентів очищують метали з ефективністю близькою до еталонного, а стосовно елементів *Zn*, *Cu* та *Mn* ефективність очищення навіть вище еталонного.

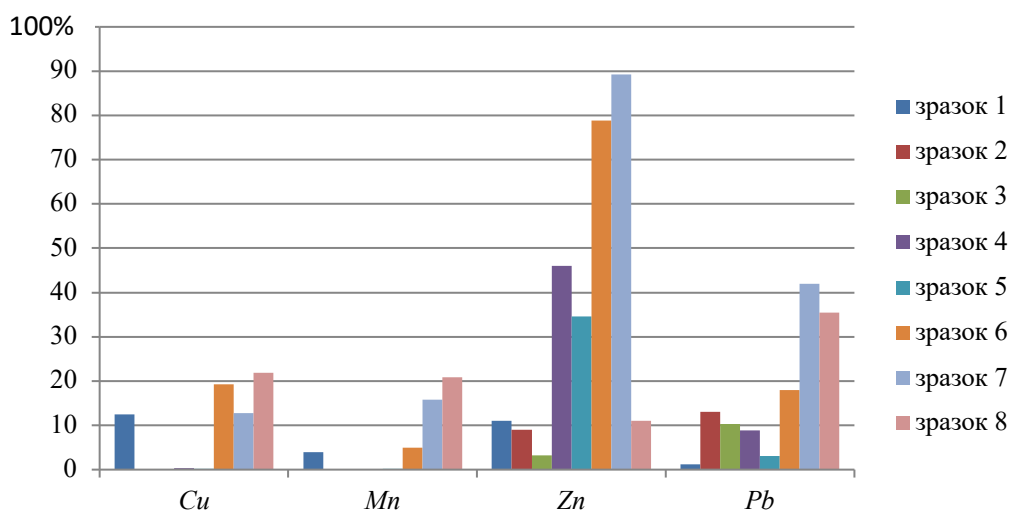


Рисунок 1 – Концентрації іонів важких металів в розчинах після оброблення сорбентами

Сорбційна ємність є важливою характеристикою сорбенту. Величина сорбції (мг/г) розраховується за формулою [5]:

$$A = \frac{(C_0 - C) V}{m},$$

де C_0 - вихідна концентрація катіонів металів, мг/л;

C - рівноважна концентрація важких металів після сорбції, мг/л;

V - об'єм розчину, л;

m - маса сухого сорбенту, г.

Як приклад, на рис. 2 наведено залежність величини сорбції свинцю від часу. З графіка видно, що процес сорбції з застосуванням зразків 1-5 досягає рівноваги протягом 10-20 хвилин.

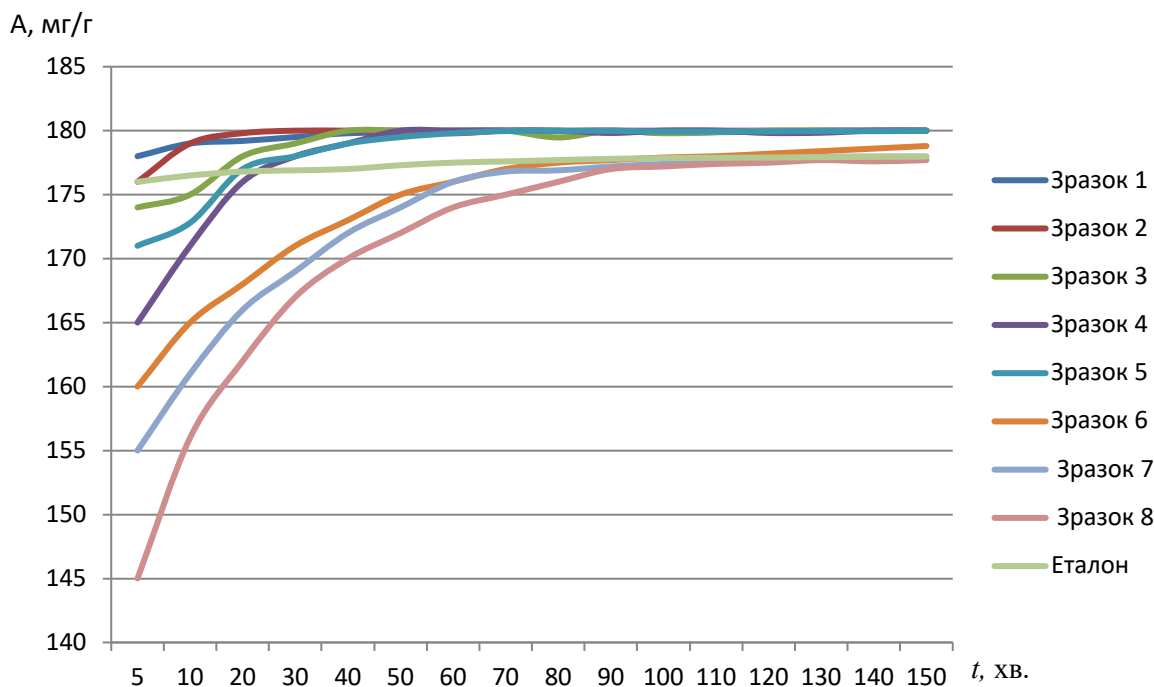


Рисунок 2 - Залежність величини процесу сорбції свинцю від часу

Висновки

1. Проведені дослідження показали, що сорбенти, розроблені на основі глин вітчизняних родовищ, можливо використовувати для якісного очищення стічних вод промислових підприємств від важких металів.

2. Запропоновані сорбенти при збереженні якості очищення води складаються з більш дешевої поширеної силікатної сировини (природних глинистих мінералів) у порівнянні з наявними аналогами, наприклад, на основі активованого вугілля.

3. Показано взаємозв'язок між складом досліджуваних сорбентів та їх кінетичними й ємнісними характеристиками у процесах видалення іонів важких металів.

4. Визначено, що запропоновані сорбенти на основі глин здатні сорбувати іони важких металів (Zn , Cu , Mn , Pb) з високою швидкістю. Рівновага в системі досягається протягом 10-20 хвилин.

5. Зразки № 2, 3, 4, 5 показали найкращу сорбційну здатність до іонів металів, тому саме їх можна рекомендувати для подальшого використання в промислових цілях, на стадії доочищення стічних вод від іонів важких металів.

Список використаної літератури

1. Долина Л.Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: Монография. – Дн-вск.: Континент, 2008. 254 с.

2. Yahya HF, Ghada A, Mahmoudb MA, Abdel Khalek. Radiation crosslinked poly (vinyl alcohol)/acrylic acid copolymer for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. Journal of Radiation Research and Applied Sciences. 2014. Vol. 7, № 2. P. 135-145.

3. Запольський А. К., Мішкова-Клименко Н. А., Астрелін І. М., Брик М. Т., Гвоздяк П. І., Князькова Т. В. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. Підручник. – К.: Лібра, 2000.-552 с.

4. Долина Л. Ф. Сорбционные методы очистки производственных сточных вод: Учебное пособие. – Д.: ДИИТ. – 2000. – 84 с.

5. <https://snabhim.kharkov.ua/p502540153-aktivirovannyj-ugol-marki.html>

6. Самченко Ю., Коротич О., Керносенко Л., Полторацька Т., Літцис О., Пасмурцева Н., Легенчук О., Крикля С. Видалення важких металів з водних розчинів за допомогою гібридного гідрогелю на основі

N. Zhukova, Cand. Eng. Sc., **ORCID 0000-0002-4215-6981**

A. Kryuchkov, Cand. Eng. Sc., Assoc. Prof., **ORCID 0000-0002-2234-0546**

S. Zaichenko, Dr. Eng. Sc., Prof., **ORCID 0000-0002-8446-5408**

V. Smoliar, Eng., **ORCID 0000-0002-0355-0353**

National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”

WASTEWATER TREATMENT FROM HEAVY METAL IONS

The article considers the problem of wastewater treatment of industrial enterprises containing heavy metal ions. Because of insufficient treatment of wastewater from heavy metal ions, they enter ecological systems, accumulate in them and cause toxic effects on phyto and zoocenosis, even in small concentrations, which in turn leads to imbalance of ecosystems and their degradation. Therefore, the treatment of industrial effluents is becoming increasingly important over time. The application of existing methods and sorbents for purification of industrial effluents from heavy metal ions is considered and analyzed. However, existing combined wastewater treatment methods and sorbents have little effectiveness against heavy metals. The paper proposes the use of clay-based sorbents. The purpose of research is to substantiate the feasibility of using sorbents based on clays of deposits in Ukraine for wastewater treatment of industrial enterprises from heavy metal ions. Clays of domestic deposits are not scarce, inexpensive in comparison with existing sorbents. Samples of sorbents based on clay were studied, their composition was developed and analyzed. A method for obtaining clay-based sorbents has been developed. Materials such as peat, wood ash and dolomite were used as activating additives. The composition and structure of the developed sorbents, as well as their sorption capacity and ability to heavy metals have been studied. These sorbents have been shown to be an effective material for cleaning industrial effluents from heavy metal ions and can be recommended for use.

Keywords: sorbent, clay, activated carbon, industrial effluents, heavy metals, sorption capacity.

REFERENCES

1. Dolina L.F. *Sovremenniaia tehnika i tehnologii dlia ochistki stochnix vod ot solei tiajolihi metalov: Monografia.* – Dn-vsk.: Kontinent, 2008. 254 p.
2. Yahya HF, Ghada A, Mahmoudb MA, Abdel Khalekc. Radiation crosslinked poly (vinyl alcohol)/acrylic acid copolymer for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences.* 2014. Vol. 7, № 2. P. 135-145.
3. Zapolskii A. K., Mishkova-Klimenko N. A., Astrelin I. M., Brik M. T., Gvozdiak P. I., Kniazkova T. V. *Fiziko-himichni osnovy tehnologii jchichennia stichnih vod.* Pidruchnyk. – K.: Libra, 2000.-552 p.
4. Dolina L.F. *Sorbcionnye metody ochistki proizvodstvennih stochnih vod: Uchebnoe posobie.* – D.: DIIT. – 2000. – 84 p.
5. <https://snabhim.kharkov.ua/p502540153-aktivirovannyj-ugol-marki.html>
6. Samchenko U., Korotich O., Kernosenko L., Poltoracka T., Litsis O., Pasmurceva N., Legenchuk O., Krikliia S. *Vidalennia vajkih metaliv z vodnih rozchiniv za dopomogou gibridnogo godrogeliu na osnovi poliviniilformaliju ta poliakrilovoi kysloty.* *Journal Hromatografichnogo tovaristva – t. XVII. – K. 2017. P. 27-38.*

Надійшла 27.01.2020

Received 27.01.2020