

Сорбционная очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с применением отходов алюминиевого производства

Терехова М.В., к.х.н. Крамер С.М.
Университет машиностроения
8(495)223-05-23(1375) rusakova@mami.ru

Аннотация. Изучена возможность использования красного бокситового шлама (отход производства алюминия) в качестве сорбента ионов тяжелых металлов из водных растворов. Изучена зависимость адсорбции катионов цинка и никеля от рН и исходной концентрации водных растворов.

Ключевые слова: красный шлам, активация, адсорбция тяжелых металлов.

Введение

Сточные воды многих химических, нефтехимических, электрохимических и других предприятий содержат соединения тяжелых металлов, которые часто попадают в природные водоемы. Тяжелые металлы являются ядами, поэтому стоки, содержащие тяжелые металлы, должны подвергаться глубокой очистке [1].

Так, при попадании ионов тяжелых металлов в водоемы у многих низших организмов нарушается нормальное развитие при концентрации некоторых ионов тяжелых металлов от 0,01 до 0,1 мг/л, а гибель наступает при концентрации 0,02 мг/л.

Особо токсичными для живых организмов являются соединения цинка и никеля. Избыток цинка в организме приводит к нарушению обмена веществ, никель вызывает желудочно-кишечные расстройства, повышение уровня эритроцитов, почечный стресс, хронический бронхит, снижение функции легких, а в некоторых случаях и рак легкого [2, 3].

Традиционно очистку сточных вод от тяжелых металлов проводят реагентными и сорбционными способами, при этом расходуются дорогостоящие реагенты и материалы, что является нерациональным с точки зрения использования природных ресурсов.

В то же время в ряде промышленных производств образуются крупнотоннажные отходы, физико-химические свойства которых позволяют отнести их к категории перспективных материалов для изготовления сорбентов с последующим использованием их в процессе водоочистки.

Одним из таких отходов является красный шлам. Он образуется при очистке боксита – основного сырья для производства алюминия – в производстве глинозема в Байеровом процессе (процесс получения чистого оксида алюминия). На каждую тонну полученного оксида алюминия приходится в среднем от 360 до 800 кг красного шлама. Из-за отсутствия эффективных технологий переработки шлам сегодня в большинстве случаев складировать на изолированных территориях – шламохранилищах. Площадь одного такого шламохранилища составляет обычно 100 – 200 га, что практически равно территории алюминиевого завода. Несмотря на то, что шламохранилища обустраивают таким образом, чтобы содержащиеся в отходах щелочи не могли проникнуть в грунтовые воды, они в любом случае представляют угрозу, как для окружающей среды, так и непосредственно для организма человека.

Несмотря на устоявшийся стереотип, многие специалисты сегодня не считают красный шлам отходом, так как он содержит значительное количество железа и алюминия, и может служить сырьем для получения различных продуктов.

В зарубежной и отечественной литературе накоплен экспериментальный материал по данной теме [4, 5, 6], но все же требуется проведение систематических исследований в этом направлении, что позволит детально изучить адсорбционные свойства красного шлама, выявить закономерности адсорбции на нем различных катионов и анионов и определить оптимальные условия для их удаления из водных растворов.

Цель работы

1. Определение качественного и количественного состава красного шлама.

2. Исследование возможности использования красного шлама для адсорбции ионов цинка и никеля из водных растворов.
3. Определение влияние рН раствора электролита на эффективность адсорбции ионов цинка и никеля.

Объекты и методы исследования.

В качестве объекта испытаний использовали красный шлам, произведенный на Уральском алюминиевом заводе (УАЗ).

Активацию красного шлама проводили путем промывания раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л, при этом уровень рН промывных вод снизился примерно с 12 до 8.

Адсорбцию ионов цинка и меди проводили при начальной концентрации последних в растворе от 0,0015 до 0,0025 моль/л при постоянной концентрации фонового электролита КСl 0,1 моль/л. Масса адсорбента во всех случаях была равной 1грамм и время контакта его с раствором составляло 1 час при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке со скоростью вращения 350 об/мин.

Для получения кривых адсорбции использовали метод отдельных навесок. Концентрацию ионов цинка и меди в растворе определяли по методике, изложенной в [7]. Измерения оптической плотности испытуемых растворов по отношению к нулевому раствору проводили на спектрофотометре СФ-56.

Величину адсорбции определяли по разности начальной и конечной концентрации ионов, отнесенной к единице массы адсорбента и вычисляли по формуле:

$$Г = \frac{C_{исх.} - C_{кон.}}{m}$$

где: Г – адсорбция, моль/г·л, $C_{исх.}$ – концентрация ионов цинка и никеля в исходном растворе, моль/л, $C_{кон.}$ – концентрация ионов цинка и никеля в растворе после адсорбции, моль/л, m – масса адсорбента, г.

С целью идентификации исходных образцов красного шлама был определен минеральный (таблица 1) и компонентный (таблица 2) состав красного шлама. Анализ был выполнен в лаборатории ИМЕТ РАН с использованием следующей аппаратуры: фотометр КФК-3 (“ЗОМЗ”, Россия); фотометр пламенной ПФМ (ЗОМЗ, Россия).

Таблица 1

Минеральный состав красного шлама

№	Показатель состава	Формула	Содержание, масс. доля, %
1	Кальций в пересчете на оксид	CaO	23,8
2	Магний в пересчете на оксид	MgO	1,01
3	Железо общее в пересчете на оксид	Fe ₂ O ₃	36,9
4	Марганец в пересчете на оксид	MnO	0,81
5	Фосфор в пересчете на оксид	P ₂ O ₅	0,42
6	Сера общая	S _{общ.}	0,14
7	Титан в пересчете на оксид	TiO ₂	3,54
8	Алюминий в пересчете на оксид	Al ₂ O ₃	11,8
9	Кремний в пересчете на оксид	SiO ₂	8,71
10	Натрий в пересчете на оксид	Na ₂ O	0,27

Таблица 2

Компонентный состав красного шлама

минерал	содержание, масс. доля, %	минерал	содержание, масс. доля, %
Диаспор	0,43	Кальцит	5,27
Алюмигетит	1,85	Гидрогранат	36,39
Гематит	31,19	Шамозит	12,93
Анатаз	0,59	Перовскит	5,97
Примеси		2,03	

Результаты и их обсуждение

Адсорбция ионов цинка и никеля на поверхности красного шлама

В ходе эксперимента была изучена адсорбция катионов никеля на красном шламе при различных значениях pH. Полученные результаты представлены на рисунке 1.

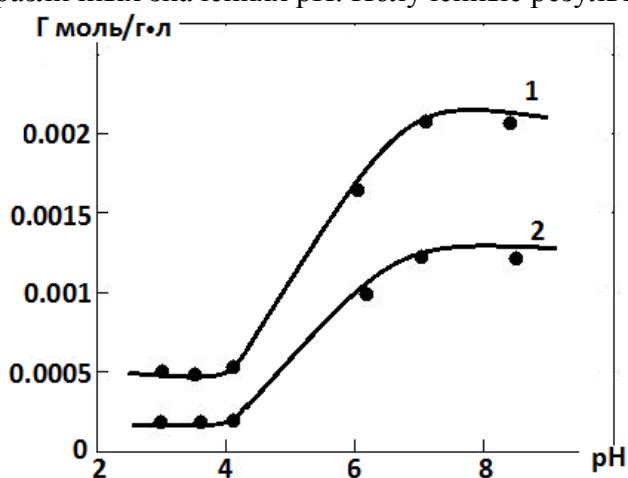


Рисунок 1а. Зависимость адсорбции катионов никеля на красном шламе от pH при разных начальных концентрациях раствора: 1 – 0,0025, 2 – 0,0015 моль/л

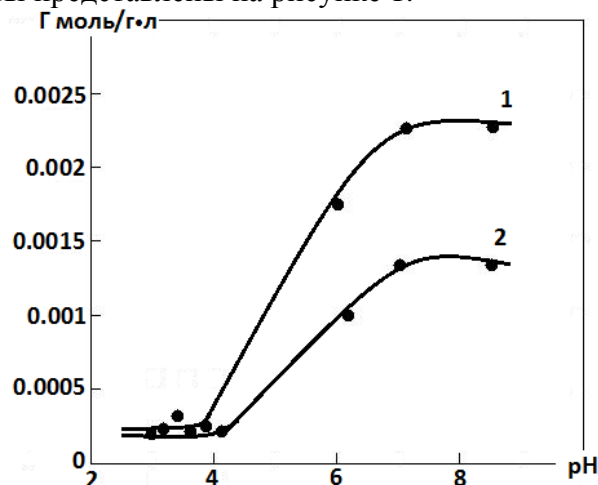


Рисунок 1б. Зависимость адсорбции катионов цинка на красном шламе от pH при разных начальных концентрациях раствора: 1 – 0,0025, 2 – 0,0015 моль/л

Очевидно, что сорбция катионов наиболее эффективна в щелочной среде и снижается с уменьшением pH. Так, при значении pH меньше 4 удаление катионов из раствора происходит незначительно. Из графика также видно, что наибольшее значение адсорбции наблюдается при pH более 7. Предельная адсорбция не зависит от pH и при его значении свыше 7 практически не изменяется.

Зависимость величины адсорбции различных анионов от pH

На рисунке 2 представлено сравнение зависимости величины адсорбции катионов цинка и никеля от pH.

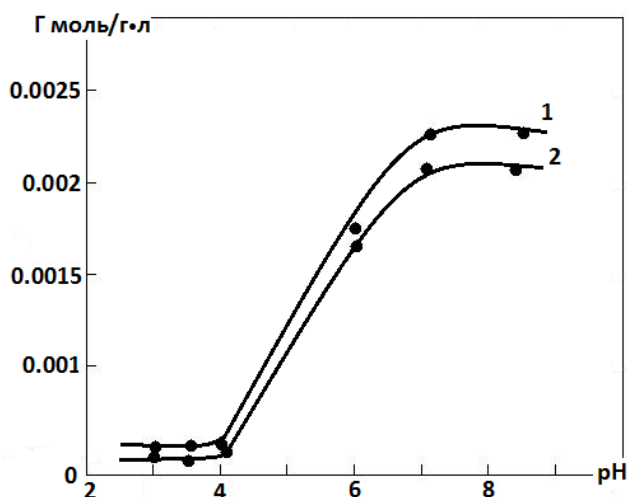


Рисунок 2. Зависимость адсорбции ионов цинка (1) и никеля (2) на красном шламе от pH при начальной концентрации раствора 0,0025 моль/л

Как видно из графика, способность к адсорбции ионов цинка больше, чем ионов никеля. Это можно объяснить размерами радиусов исследуемых ионов: радиус ионов Zn^{2+} больше радиуса ионов Ni^{2+} , следовательно ионы цинка адсорбируются лучше, чем ионы никеля.

Выводы

1. С увеличением рН адсорбция ионов цинка и никеля увеличивается.
2. Оптимальное значение рН для максимальной адсорбции – 7.
3. Предельное значение адсорбции не зависит от рН.
4. Для описания адсорбционных закономерностей применима кислотно-основная модель.
5. Способность красного шлама адсорбировать различные ионы обусловлена их физическими свойствами: зарядом, размерами, сольватируемостью. Чем больше радиус иона, тем выше величина его адсорбции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов №14-03-00265_а и 14-03-31347_мол_а.

Литература

1. Бочкарев Г.Р., Пушкарева Г.И., Маслий А.И., Белобаба А.Г. Комбинированная технология извлечения ионов тяжелых металлов из техногенных растворов и сточных вод / Цветные металлы. – 2008. № 1. – С. 19–22.
2. Проблемы загрязнения окружающей среды и токсикологии: Пер. с англ. / Под ред. Дж. Уэра. – М.: Мир, 1993. – 192 с.
3. Бингам Т., Коста М., Эйхенбергер Э. и др. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов: Пер. с англ. / Под ред Х. Зигель, А. Зигель. – М.: Мир, 1993. – 366 с.
4. Agrawal Archana, Sahu K.K., Pandey B.D. A Comparative Adsorption Study of Copper on Various Industrial Solid Wastes / American Institute of Chemical Engineers, 2004, pp. 2430-2438.
5. Ramesh Chandra Sahu , Rajkishore Patel, Bankim Chandra Ray. Adsorption of Zn(II) on active red mud: Neutralized by CO₂ / Desalination 266, 2011, pp.93–97.
6. Genç, H., Tjell, J.C., McConchie D., Schuiling, O. Adsorption of arsenate from water using neutralised red mud. / Journal of Colloid and Interface Science, 2003, pp. 327-334.
7. Марченко З. Фотометрическое определение элементов: Пер. с польск./ Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Мир, 1971. – 502 с.