

## Исследование возможности применения трепела для очистки водных сред

**Анисимов В.С., Мартынов П.Н., Мерков С.М., Петров К.В., Подзорова Е.А., Чабань А.Ю., Шилина А.С.**

ООО «Обнинский центр науки и технологий», Обнинск, Россия

Определена сорбционная емкость трепела по ионам, мг/г:  $\text{Ca}^{2+}$  —  $17 \pm 2$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  —  $11 \pm 1$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  —  $15 \pm 1$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  —  $10 \pm 1$ ,  $\text{F}^-$  —  $15 \pm 1$ . Сорбционная емкость трепела по фенолу составляет  $1,0 \pm 0,1$  мг/г. Установлено, что трепел является эффективным сорбентом фенола, бенз(а)пирена, нефтепродуктов и СПАВ из водных сред. Предложен способ химической модификации трепела с целью улучшения его сорбционных свойств. Полученный комплексный сорбент эффективно снижает жесткость воды.

**Ключевые слова:** трепел, сорбционная емкость, удельная поверхность, емкость катионного обмена, диффузия, комплексный сорбент, очистка воды.

Визначено сорбційну ємність трепела за іонами, мг/г:  $\text{Ca}^{2+}$  —  $17 \pm 2$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  —  $11 \pm 1$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  —  $15 \pm 1$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  —  $10 \pm 1$ ,  $\text{F}^-$  —  $15 \pm 1$ . Сорбційна ємність трепела за фенолом становить  $1,0 \pm 0,1$  мг/г. Встановлено, що трепел є ефективним сорбентом фенолу, бенз(а)пірену, нафтопродуктів та СПАР з водних середовищ. Запропоновано спосіб хімічної модифікації трепела з метою покращання його сорбційних якостей. Одержаний комплексний сорбент ефективно знижує жорсткість води.

**Ключові слова:** трепел, сорбційна ємність, питома поверхня, ємність катіонного обміну, дифузія, комплексний сорбент, очищення води.

Наша цивилизация, развивающаяся по техногенному пути, с каждым годом приобретает все новые экологические проблемы, связанные с антропогенным загрязнением окружающей среды. В связи с этим возникла острая необходимость очистки водных, воздушных сред и почв от различных видов загрязнений. Несмотря на огромное число отечественных и зарубежных разработок данную проблему нельзя считать решенной, поэтому поиск новых эффективных способов очистки промышленных сточных вод является по-прежнему актуальным.

Многие источники питьевой воды загрязнены нефтепродуктами, органическими соединениями, солями тяжелых металлов, радионуклидами и другими примесями. Одним из эффективных способов очистки загрязненных вод является обработка их сорбентами [1–4]. Природные неорганические материалы, обладающие сорбционными свойствами, широко распространены, доступны и имеют низкую стоимость благодаря наличию крупных освоенных месторождений.

Сорбенты широко применяются в процессах адсорбционной очистки, разделения, выделения и концентрирования в газовых и жидких средах, в различных процессах химической технологии, а также в качестве катализаторов и

носителей катализаторов. Постоянно возрастающая роль сорбентов в решении экологических проблем влечет за собой необходимость поиска новых эффективных, недорогих и доступных сорбентов.

Настоящая работа посвящена исследованиям сорбционных свойств трепела Зикеевского месторождения Калужской области. Трепел — это рыхлая или слабосцементированная тонкопористая осадочная порода, сложенная в основной своей массе мельчайшими (менее 0,01 мм) глобулярными частицами опал-кристобаллитового кремнезема. По внешнему виду напоминает диатомиты. Окраска от светло-серой, почти белой, до желто- и буровато-серой, объемная масса трепела в зависимости от содержания обломочного материала колеблется от 0,5 до 1,25 т/м<sup>3</sup>. Огромные запасы (разработано на добычу 30 тыс. т/год в течение 100 лет) и невысокая цена трепела делает его перспективным природным сорбентом, который может применяться для очистки природных и сточных вод от различных видов загрязнения.

В статье приведены результаты исследования сорбционных емкостей трепела по отношению к ряду органических и неорганических веществ, предложен метод химической модифика-

ции трепела с целью улучшения его сорбционных свойств.

Определение концентрации сорбируемых ионов и органических веществ после наступления адсорбционного равновесия проводили по [5–7].

Для изучения адсорбционной способности сорбента и определения сорбционных емкостей по различным компонентам все растворы были приготовлены из реактивов ХЧ и ЧДА на дистиллированной воде.

Для изучения сорбционных свойств трепела по отношению к кальцию были приготовлены растворы  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ca} - 0,2-10$  г/л),  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Mg} - 0,1-12$  г/л) и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Al} - 0,5-50$  мг/л). Равновесную концентрацию металлов в фильтрате определяли методом комплексонометрического титрования. В качестве титранта использовали раствор двуназиевой соли диаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) концентрацией 0,05 моль/л [5].

Никель определяли с диметилглиоксимом спектрофотометрическим методом на спектрофотометре КФК-3 [5]. Для изучения сорбционной способности сорбента относительно катионов никеля (II) готовили растворы  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ni} - 0,1-500$  мг/л).

Железо (III) определяли с помощью сульфосалициловой кислоты спектрофотометрическим методом при  $\lambda_{\text{max}} = 510$  нм ( $\epsilon_{\text{max}} = 1,8 \cdot 10^3$ ) [5], используя спектрофотометр КФК-3. Сорбцию проводили из растворов  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Fe} - 5-300$  мг/л).

Адсорбцию трепелом свинца исследовали на растворах  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ( $\text{Pb} - 0,6-60$  мг/л). Равновесную концентрацию  $\text{Pb}$  (II) после наступления адсорбционного равновесия определяли методом прямой потенциометрии [5, 6].

Для изучения адсорбции трепелом бора были приготовлены растворы борной кислоты, содержащие бор в концентрациях 5–500 мг/л. Равновесную концентрацию бора в фильтрате

определяли методом кислотно-основного титрования в присутствии глицерина [5].

Адсорбцию трепелом фтора изучали на растворах фторида натрия с концентрациями по фтору 0,5–35 г/л. Содержание фтора в фильтрате после сорбции определяли методом прямой потенциометрии [5].

Концентрацию ионов аммония в фильтрате определяли методом прямой потенциометрии [6] с помощью аммоний-селективного электрода.

Концентрацию фенола определяли спектрофотометрическим методом, который основан на образовании окрашенных соединений фенола и его производных с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия в щелочной среде (рН 9,6–10). Окрашенные растворы фотометрировали на спектрофотометре КФК-3 при длине волны 510 нм [7].

Среди канцерогенных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) наиболее распространенным в окружающей среде является бенз(а)пирен (индикатор ПАУ). В тех объектах, где обнаруживается бенз(а)пирен, как правило, присутствуют и другие ПАУ, среди которых он является одним из самых сильных и долгоживущих канцерогенов.

Бенз(а)пирен в водных растворах определяли спектрофлуориметрическим методом (на анализаторе жидкости «Флюорат-02-2М» с криоприставкой на длине аналитической квазилинии 402,4 нм) и методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (на комплексе приборов Lab Alliance с использованием градиентного элюирования на колонке С18).

Концентрацию нефтепродуктов (НП) измеряли на анализаторе жидкости «Флюорат-02» флуориметрическим методом, который заключался в экстракции нефтепродуктов гексаном и измерении интенсивности флуорисценции экстракта. Диапазон измеряемых концентраций 0,005–50 мг/л.

Концентрацию СПАВ в воде измеряли на анализаторе жидкости «Флюорат-02» флуори-

**Таблица 1. Сорбция бенз(а)пирена различными сорбентами**

$C_{\text{ц}}$ , нг/мл	$C_{\text{равн}}$ , нг/мл			а, нг/г		
	I	II	III	I	II	III
5	0,002	0,006	0	250	250	250
10	0,005	0,0061	0	500	500	500
20	0,0068	0,007	0,014	1000	1000	1000
40	0,0074	0,009	0,015	2000	2000	2000
80	0,01	0,012	0,018	4000	4000	4000
160	–	–	0,184	–	–	8000
320	0,35	0,03	0,386	21310	21331	16000

*Примечание.*  $C_{\text{ц}}$  – концентрация бенз(а)пирена в растворе до сорбции;  $C_{\text{равн}}$  – равновесная концентрация бенз(а)пирена в растворе после установления сорбционного равновесия; а – адсорбция; I – трепел М-80; II – активированный уголь (БАУ 1); III – синтетический аморфный алюмосиликатный сорбент.

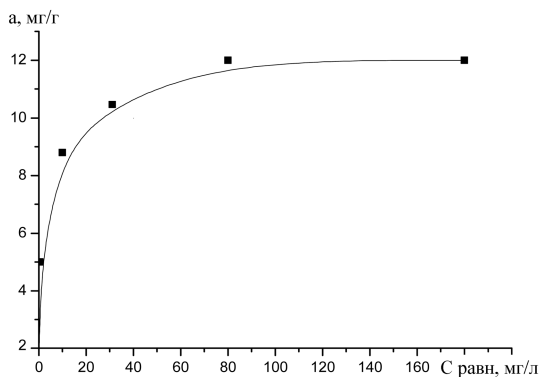


Рис.1. Изотерма адсорбции катионов  $Fe^{3+}$  трепелом марки М-80.

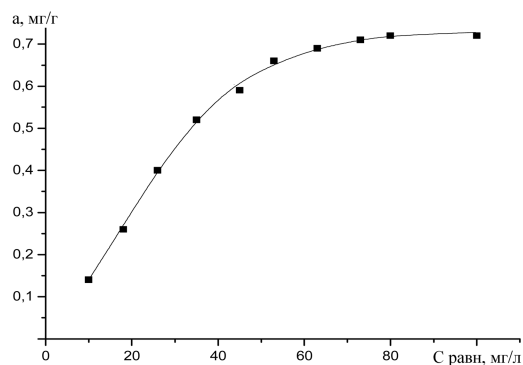


Рис.2. Изотерма адсорбции фенола трепелом марки М-80.

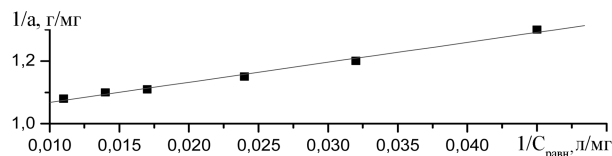


Рис.3. Линейная анаморфоза изотермы адсорбции фенола трепелом марки М-80.

метрическим методом, который заключался в экстракции хлороформом ионных пар ПАВ с красителем акридиновый желтый и измерении концентрации ПАВ в полученном экстракте. Диапазон измеряемых концентраций 0,025–2,0 мг/л.

Эксперименты по сорбции различных веществ в статических условиях показали, что трепел способен поглощать из водных растворов катионы металлов  $Ca^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ , фтор в виде аниона  $F^{-}$ , а также фенол и бенз(а)пирен. Сорбционные емкости трепела по данным ионам составили, мг/г:  $Ca^{2+}$  –  $17 \pm 2$ ;  $Ni^{2+}$  –  $11 \pm 1$ ;  $Fe^{3+}$  –  $15 \pm 1$ ;  $Pb^{2+}$  –  $10 \pm 1$ ;  $F^{-}$  –  $15 \pm 1$ .

В качестве иллюстрации на рис.1 представлена изотерма адсорбции Лэнгмюра для катионов железа (III) в координатах  $a = f(C_{равн})$ . На рис.2 приведена изотерма адсорбции фенола на тонкодисперсном трепеле М-80, а на рис.3 – линейная анаморфоза изотермы Лэнгмюра, позволяющая определить сорбционную емкость трепела по фе-

нолу, составляющую  $a_{max} = 1,0 \pm 0,1$  мг/г. Учитывая, что ПДК фенола в воде составляет 0,001 мг/л, трепел можно рассматривать как достаточно эффективный сорбент фенола.

В табл.1 представлены результаты по сорбции бенз(а)пирена из водных растворов трепелом, активированным углем и аморфным алюмосиликатом. Сорбция велась из растворов, содержащих бенз(а)пирен в концентрациях 5–320 нг/мл. Установлено, что 1 г трепела может сорбировать до 21300 нг канцерогена, что сопоставимо с активированным углем (БАУ 1), и превышает сорбцию бен(а)пирена синтетическим алюмосиликатным сорбентом. Таким образом, трепел может успешно использоваться для очистки водных сред от одного из самых ярко выраженных канцерогенов – бенз(а)пирена.

Исследовалась возможность очистки воды, загрязненной нефтепродуктами. Исследования проводились при разных соотношениях твердой и жидкой фаз, а также при различных концентрациях НП в воде. Полученные результаты представлены в табл.2.

Проведены испытания трепела в динамических условиях при сорбции на нем нефтепродуктов. Сорбционная способность трепела по отношению к НП в этих условиях составляет, мг/л: до очистки – 2,35, после очистки – 0,07. Эффективность очистки трепелом вод, загрязненных НП, в динамических условиях превышает эффективность очистки, полученную в статических условиях, до 17 раз.

Были проведены аналогичные испытания эффективности очистки воды от растворенных СПАВ в статических и динамических условиях. При уменьшении концентрации СПАВ в воде с 2,0 до 0,5 мг/л степень очистки воды от них при соотношении Т : Ж = 1 : 10 увеличивается от 1,82 до 4,16 раз. При расширении соотношения твердой и жидкой фаз последовательно до 1 : 50 и 1 : 100 эффективность сорбента снижается практически до нуля. Сорбционная способность трепела по отношению к СПАВ на динамической установке, мг/л: до очистки – 2,85, после очистки – 0,15. Результаты испытаний

**Таблица 2. Сорбционная способность трепела по отношению к нефтепродуктам**

Концентрация загрязняющего вещества в воде, мг/л	Сорбент : вода, г/мл		
	1 : 100	1 : 50	1 : 10
2,0	1,14/2,0	1,20/1,74	0,80/1,10
1,5	–/–	0,74/–	–/–
1,0	–/1,0	0,59/0,80	–/0,24
0,5	–/0,5	0,27/0,41	–/0,12
0,1	–/0,1	–/0,12	–/0,12

Примечание. В числителе – НП, в знаменателе – СПАВ.

**Таблица 3. Емкости катионного обмена и удельные поверхности сорбентов**

Сорбент	ЕКО, ммоль/кг		Удельная поверхность по N <sub>2</sub> , м <sup>2</sup> /г	
	среднее	ст. откл.	среднее	ст. откл.
Трепел (Зикеевское месторождение, Калужская обл.)	103,8	6,5	89,5	2,7
Комплексный сорбент	527,4	27,3	130,3	3,9
Бентонит (Bentonite, Riedel-deHaën, Cat. No 18609)	260,1	12,0	62,3	1,9

**Таблица 4. Результаты по умягчению воды комплексным сорбентом**

Остаточное содержание	Этапы очистки				
	1	2	3	4	5
Ca <sup>2+</sup> , мг/л	1,72	1,72	1,11	1,31	0,91
Mg <sup>2+</sup> , мг/л	0,20	0,20	0,20	0,46	0,36

свидетельствуют, что эффективность очистки трепелом вод, загрязненных СПАВ, в динамических условиях превышает максимальную эффективность очистки, полученную в статических условиях, до 15 раз.

Сорбционные свойства сорбентов могут быть усилены разными способами модификации. Емкости катионного обмена (ЕКО) трепела определялись с использованием буферного раствора BaCl<sub>2</sub>, pH 6,5 [ГОСТ 17.4.4.01-84]. Определение удельной поверхности сорбентов производилось с использованием метода тепловой десорбции азота с поверхности исследуемых материалов в динамических условиях на приборе СОРБОМЕТР-М (КНГУ 101.00.00.00). Эксперименты показали, что повышение ЕКО трепела может быть достигнуто вследствие его модификации, предусматривающей введение ионогенных групп. В частности, при обработке трепела горячим щелочным раствором Na<sub>3</sub>Al(OH)<sub>6</sub> с последующей нейтрализацией полученной массы разбавленными минеральными кислотами (фосфорной, серной, соляной) ЕКО возрастает в 5 раз и более (табл.3).

Готовый продукт был назван комплексным сорбентом (КС). Среди перечисленных в табл.3 сорбентов КС обладает наибольшей емкостью поглощения (по BaCl<sub>2</sub>, pH 6,5). У него развитая удельная поверхность, высокие ионообменные свойства и высокая селективность по отношению к солям кальция и магния, обуславливающим жесткость воды.

Была исследована способность полученного КС к умягчению воды. Каждый образец сорбента трижды обрабатывали водой повышенной жесткости и оценивали остаточную концентрацию Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>, затем оставляли на 1 сут во влажном состоянии и еще дважды об-

рабатывали исходной жесткой водой (всего 5 этапов) при соотношении КС : артезианская вода = 1 : 10 в статических условиях в течение 15–75 мин. Исходное содержание в артезианской воде [Ca<sup>2+</sup>] = 84,74 мг/л, [Mg<sup>2+</sup>] = 12,12 мг/л. Остаточное содержание Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в водопроводной воде после 5-кратного взаимодействия (по 15 мин) ее с одной и той же навеской КС приведено в табл.4.

Таким образом, проведенные испытания показали способность полученного комплексного сорбента эффективно снижать в очищаемой воде содержание [Ca<sup>2+</sup>] до 90 раз и [Mg<sup>2+</sup>] до 50 раз.

### Выводы

Определено, что сорбционная емкость трепела составляет по ионам, мг/г: Ca<sup>2+</sup> – 17 ± 2, Ni<sup>2+</sup> – 11 ± 1, Fe<sup>3+</sup> – 15 ± 1, Pb<sup>2+</sup> – 10 ± 1, F<sup>-</sup> – 15 ± 1. Сорбционная емкость трепела по фенолу составляет 1,0 ± 0,1 мг/г.

Установлено, что трепел является эффективным сорбентом фенола, бенз(а)пирена, нефтепродуктов и СПАВ из водных сред.

Трепел характеризуется довольно развитой удельной поверхностью, но относительно низкой суммарной емкостью катионного обмена (ЕКО), что обусловлено присутствием в его составе незначительного количества ионогенных групп.

Химической модификацией трепела, предусматривающей введение дополнительных ионогенных групп, достигнуто повышение ЕКО трепела в 5 раз и более, а удельной поверхности в 1,5 раза.

Полученный комплексный сорбент (КС) снижает жесткость воды по [Ca<sup>2+</sup>] до 90 раз и [Mg<sup>2+</sup>] до 50 раз.

*Работа проводилась при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям.*

### Список литературы

1. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. — М. : Высш. шк., 1986. — 360 с.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — М. : Мир, 1984. — 310 с.
3. Рощина Т.М. Адсорбционные явления и поверхность // Сорос. образоват. журн. — 1998. — № 2. — С. 89–94.
4. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов. Коллоидная химия. — СПб. : Лань, 2003. — 336 с.
5. Фадеева В.И. Основы аналитической химии. Практическое руководство : Учеб. пособие для вузов / Под ред. Ю.А.Золотова. — М. : Высш. шк., 2001. — 463 с.

6. Васильев В.П. Лабораторный практикум : Пособие для вузов. — М. : Дрофа, 2004. — 416 с.
7. Лурье Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод. — М. : Химия, 1966. — 280 с.
- Поступила в редакцию 28.09.09

## The Investigation of Tripoli Application for Water Mediums Purification

*Anisimov V.S., Martynov P.N., Merkov S.M., Petrov K.V., Podzorova Ye.A., Chaban A.Yu., Shilina A.S.*

*JSC «Obninsk Center for Science and Technologies», Russia*

The sorption capacity of tripoli for ions as  $\text{Ca}^{2+}$  —  $17 \pm 2$  mg/g,  $\text{Ni}^{2+}$  —  $11 \pm 1$  mg/g,  $\text{Fe}^{3+}$  —  $15 \pm 1$  mg/g,  $\text{Pb}^{2+}$  —  $10 \pm 1$  mg/g,  $\text{F}^-$  —  $15 \pm 1$  mg/g is determined. The sorption capacity of tripoli by phenol amounts  $1,0 \pm 0,1$  mg/g. It is determined that tripoli is an effective sorbent for phenol, benzopyrene, petroleum products and synthetic surfactants from water mediums. The method of tripoli chemical modification for the sorbent sorption properties improvement is proposed. The obtained complex sorbent is effective for water hardness decrease.

**Key words:** tripoli, sorption capacity, specific surface area, cation exchange capacity, diffusion, complex sorbate, contaminations, water purification.

Received September 28, 2009

УДК 504.064.4:658.567.1

## Экологические аспекты введения сточных вод в грунт (Обзор)

*Степовая Н.Г.*

*Институт гидромеханики НАН Украины, Киев*

Рассмотрены экологические проблемы, возникающие при фильтровании в грунт очищенных сточных вод. Приведено описание экспериментальных исследований разных авторов, проведенных во многих странах. Особое внимание уделено влиянию на экологию местности и на здоровье людей ионов тяжелых металлов и микробиологических загрязнений, содержащихся в сточной воде. Рассмотрены мероприятия, способные снизить негативные последствия введения сточных вод в грунт.

**Ключевые слова:** инфильтрация, повторное использование сточных вод, ионы тяжелых металлов, микробиологические загрязнения.

Розглянуто екологічні проблеми, що виникають при фільтруванні в грунт очищених стічних вод. Наведено опис експериментальних досліджень різних авторів, проведених у багатьох країнах. Особливу увагу приділено впливу на екологію місцевості та на здоров'я людей іонів важких металів та микробиологічних забруднень, що містяться у стічній воді. Розглянуто заходи, здатні знизити потенціальні негативні наслідки введення стічних вод у грунт.

**Ключові слова:** інфільтрація, повторне використання стічних вод, іони важких металів, микробиологічні забруднення.