

УДК 628.356

І.Б. Засідко¹, М.С. Полутренко², О.М. Мандрик²¹Державне агентство водних ресурсів України, м. Київ, Україна²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, м. Івано-Франківськ, Україна**ВИКОРИСТАННЯ ЦЕОЛІТУ І АНТРАЦИТУ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ПРИРОДНИХ ТА СТИЧНИХ ВОД ВІД ЙОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ**

Вміст важких металів у природних водах призводить до їх накопичення у різних органах і тканинах гідробіонтів, деякі важкі метали здатні передаватися по трофічних ланцюгах навіть до людини. У водоймах, які знаходяться під сильним антропогенним пресом, відбувається зниження видового різноманіття водних екосистем, зміна їх структури. Однією з причин забруднення природних вод важкими металами є скид у водні об'єкти недостатньо-очищених промислових і комунально-побутових стічних вод. Тому, проблема очищення природних і стічних вод від важких металів є актуальною. Для цього широко використовуються адсорбенти різної хімічної структури і перевагою адсорбентів, порівняно з іншими способами очищення, є добра поглинаюча здатність, прості засоби регенерації і можливість їх багаторазового використання. Однак, багато адсорбентів мають високу вартість, тому актуальним є пошук адсорбентів, які є доступними, недорогими та забезпечують високу ступінь очищення води.

В роботі досліджено адсорбційну здатність цеоліту Сокирницького родовища та антрациту Донецького басейну відносно іонів купруму та марганцю. Встановлено, що сорбенти адсорбують іони купруму та марганцю і більш ефективним є цеоліт, який з розчинів малих концентрацій (0,05-0,1 мг/дм³) повністю адсорбує ці іони, а антрацит адсорбує з цих розчинів 60-64 % іонів міді та 53-56 % іонів марганцю. Зі збільшенням концентрацій іонів у розчині, ефективність сорбції, як цеолітом, так і антрацитом, знижується. Досліджено вплив рН середовища та температури на ефективність адсорбції цеолітом та антрацитом іонів купруму і марганцю. Встановлено, що за статичних умов сорбція іонів купруму та марганцю найефективніше проходить у кислому середовищі, ефективна температура для цеоліту 20⁰С, для антрациту - 10⁰С.

Ключові слова: екосистеми; важкі метали; адсорбент; ступінь очищення; адсорбційна здатність

І.Б. Засідко¹, М.С. Полутренко², О.Н. Мандрык²¹ Государственное агентство водных ресурсов Украины, г. Киев, Украина² Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа, г. Ивано-Франковск, Украина**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦЕОЛИТА И АНТРАЦИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

Содержание тяжелых металлов в природных водах приводит к их накоплению в разных органах и тканях гидробионтов, некоторые тяжелые металлы способны передаваться по трофическим цепочкам даже к человеку. В водных объектах, которые находятся под сильным антропогенным давлением, происходит снижение видового разнообразия водных экосистем, изменение их структуры. Одной из причин загрязнения природных вод тяжелыми металлами является сброс в водные объекты недостаточно-очищенных промышленных и коммунально-бытовых сточных вод. Поэтому, проблема очищения сточных вод от тяжелых металлов актуальна. Для этого широко используются адсорбенты разной химической структуры и преимуществом адсорбентов, по сравнению с другими методами очищения, является хорошая поглощательная способность, простые средства регенерации и возможность их многократного использования. Однако, много адсорбентов дорогостоящие, поэтому актуальным является поиск адсорбентов доступных, недорогих и способных обеспечить высокую степень очищения воды.

В работе исследовано адсорбционную способность цеолита Сокирницького месторождения и антрацита Донецького басейна по отношению к ионам меди и марганца. Установлено, что ионы меди и марганца адсорбируются оба сорбента, но более эффективным является цеолит, который с растворов малых концентраций (0,05-0,1 мг/дм³) полностью адсорбирует эти ионы. С увеличением концентрации ионов в растворе, эффективность сорбции, как цеолитом, так и антрацитом, снижается. Исследовано влияние рН среды и температуры на эффективность адсорбции цеолитом и антрацитом ионов меди и марганца. Установлено, что за статических условий сорбция ионов меди и марганца наиболее эффективно происходит в кислой среде, эффективная температура для цеолита 20⁰С, для антрацита - 10⁰С.

Ключевые слова: экосистемы; тяжелые металлы; адсорбент; степень очищения; адсорбционная способность

I. Zasidko¹, M. Polutrenko², O. Mandryk²¹ State Agency of Water Resources of Ukraine, Kyiv, Ukraine² Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Ivano-Frankivsk, Ukraine**USE OF ZEOLITE AND ANTHRACITE FOR NATURAL WATER AND EFFLUENTS CLEANING FROM HEAVY METALS IONS**

The content of heavy metals in natural waters leads to accumulation of thereof in different organs and tissues of hydrobionts, some heavy metals are capable of passing to humans by food chain. In the basins under a strong anthropogenic pressure, the specific diversity of water ecosystems is decreased and their structure changes. One of the reasons of natural

water pollution with heavy metals is discharge into waterbodies of industrial and communal effluents which are not sufficiently clean. Therefore, the problem of cleaning natural water and effluents from heavy metals is urgent. For this, they widely use sorbents of different chemical structure and the advantage of sorbents comparing to other methods of cleaning, is their good adsorbing capacity, simple means of regeneration and possibility of their multiple use. However, many sorbents have a very high cost, and therefore, the search of sorbents that would be available, cheap and highly efficient in terms of water cleaning is urgent.

In our work, we investigate the adsorption capacity of zeolite of Sokyrynske field and anthracite of Donetsk basin concerning cuprum and mangan ions. It has been established that the sorbents adsorb cuprum and mangan ions and the most effective is zeolite which completely adsorbs the mentioned ions from the low concentration solutions (0,05 – 0,1 mg/dm³), and anthracite adsorbs 60-64% of cuprum ions and 53-56% of mangan ions from the mentioned solutions. With increase of ion concentration in the solution, both zeolite and anthracite adsorption efficiency decreases. We have investigated environment pH and temperature influence on the adsorption efficiency of cuprum and mangan ions by zeolite and anthracite. It has been established that under static conditions the adsorption of cuprum and mangan ions is the most effective in acid environment with effective temperature 20°C for zeolite and 10°C for anthracite.

Key words: ecosystems, heavy metals, sorbents, degree of cleaning, adsorption capacity

Актуальність проблеми. Забруднення водою важкими металами є актуальною екологічною проблемою. Причиною забруднення є порушення екологічних вимог підприємствами-водокористувачами та скид ними у водні об'єкти неочищених та недостатньо-очищених промислових і комунально-побутових стічних вод. Важкі метали, утворюючи комплексні неорганічних та органічні сполуки, сконцентровуються в 30-100 разів і цим створюють загрозу для питного та рибогосподарського водопостачання [1].

В окремих річках Прикарпаття, що протікають в промислових зонах, спостерігається значний вміст йонів купруму, а підземній воді – значний вміст йонів мангану. Так, в 2016 році в річку Бистриця підприємствами скинуто 152 кг купруму, в річку Ворона – 71 кг мангану. При проведенні досліджень води зі свердловини для питного водопостачання, встановлено, що вміст йонів мангану в 10 разів вище ГДК [2]. Високий рівень забруднення природних та стічних вод важкими металами вимагає вдосконалення існуючих та пошуку нових методів водоочищення.

Аналіз останніх досліджень та публікацій.

Для очищення стічних вод від важких металів застосовують реагентні, іонообмінні, електрохімічні та адсорбційні методи [3-10]. Перспективним є адсорбційний метод. Сорбентами слугують різні іонообмінні матеріали: активоване вугілля, силікагелі, глини [11-17]. Проте, актуальним є дослідження природних адсорбентів, а саме цеоліту та антрациту. Завдяки пористій структурі ці адсорбенти мають високу адсорбційну здатність і використовуються для утилізації різноманітних відходів, розділення та визначення токсичних речовин і для адсорбції важких металів із природних та стічних вод [18-21].

З огляду на вищенаведене, **метою роботи** є дослідження можливості використання природного цеоліту Сокиринського родовища та антрациту Донецького басейну для очищення природних та стічних вод комунальних підприємств від йонів важких металів, зокрема визначення впливу концентрації йонів купруму і мангану на ефективність адсорбції, дослідження впливу рН середовища і температури на адсорбційну здатність цеоліту та антрациту.

Методика експерименту.

Визначення адсорбційної здатності цеоліту та антрациту проводили на приготуваних із стандартних зразків розчинах купрум нітрату та манган нітрату концентрації 0,05 мг/дм³, 0,1 мг/дм³, 1 мг/дм³, 5 мг/дм³ та 10 мг/дм³.

Дослідження проводили наступним чином: у конічні колби поміщали по 1 г адсорбентів і 250 см³ розчину з йонами Cu²⁺ та Mn²⁺. Отримані розчини перемішували і залишали в стані спокою, повторюючи такі операції через кожних 12 годин. Через 48 годин від початку досліду розчини фільтрували через беззольний фільтр «синя стрічка» і проводили вимірювання залишкової концентрації йонів фотометричним методом на приладі КФК-3-01 (табл.1, 2, 3). Досліди проводили при температурі 20 ± 1⁰ С за статичних умов.

Ступінь сорбції (поглинання) (S,%) йонів визначали за формулою:

$$S = C_0 - C_i / C_0 \cdot 100\%, \text{ де}$$

C₀ – вихідна концентрація визначуваного йона в розчині, мг/дм³

C_i - залишкова концентрація визначуваного йона в розчині, мг/дм³

Результати експериментальних досліджень та обговорення

Визначення адсорбційної здатності цеоліту та антрациту по відношенню до йонів купруму та мангану проводили з використанням 1 г адсорбентів, фракції з діаметром зерен 0,125 мм - 0,5 мм за 48 годин. Результати досліджень наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Адсорбція іонів купруму і мангану цеолітом та антрацитом

№ п/п	Концентрація іонів Cu^{2+} та Mn^{2+} у вихідному розчині, мг/дм^3	Залишкова концентрація іонів в розчині, мг/дм^3			
		Адсорбція цеолітом		Адсорбція антрацитом	
		Cu^{2+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}
1	0,05	0	0	0,018	0,022
2	0,1	0	0	0,040	0,047
3	1,0	0,025	0,41	0,37	0,50
4	5,0	2,54	3,58	2,98	3,70
5	10,0	7,24	8,38	7,67	8,66

Аналіз даних з табл.1 вказує, що в області малих концентрацій (0,05 - 0,1 мг/дм^3) за 48 годин цеоліт повністю адсорбує йони купруму та мангану. Зі збільшенням концентрації іонів у розчині, ефективність сорбції знижується. Концентрація іонів купруму та мангану 1,0 мг/дм^3 , при адсорбції цеолітом, через 48 годин зменшилася на 97,5 %, та 59 %, концентрація іонів купруму та мангану 5,0 мг/дм^3 зменшилася на 50,8 % та 28,4 %, а концентрація 10,0 мг/дм^3 - на 23,3 % та 13,4 %.

При адсорбції антрацитом спостерігається інша картина. Навіть з розчинів малих концентрацій йони адсорбуються антрацитом не повністю. Концентрація іонів купруму та мангану 0,05 мг/дм^3 через 48 годин зменшилася на 64 %, та 56 %, концентрація іонів 0,1 мг/дм^3 зменшилася на 60 %, та 53 %. При збільшенні концентрації іонів у розчині, ефективність сорбції теж знижується. Так, концентрація іонів купруму та мангану 1,0 мг/дм^3 зменшилася на 63 %, та 50 %, концентрація іонів 5,0 мг/дм^3 зменшилася на 40,4 % та 26 %, а концентрація 10,0 мг/дм^3 - на 27,6 % та 16,2 %.

Аналіз ступеня сорбції іонів міді та мангану цеолітом і антрацитом підтверджує більшу ефективність адсорбції цеолітом, особливо з розчинів малих концентрацій (табл.2, рис.1-2).

Таблиця 2

Ступінь сорбції іонів купруму і мангану цеолітом та антрацитом

№ п/п	Концентрація іонів Cu^{2+} та Mn^{2+} у вихідному розчині, мг/дм^3	Ступінь сорбції, S,%			
		Адсорбція цеолітом		Адсорбція антрацитом	
		Cu^{2+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}
1	0,05	100	100	64	56
2	0,1	100	100	60	53
3	1,0	97,5	59	63	50
4	5,0	50,8	28,4	40,4	26
5	10,0	27,6	16,2	23,3	13,4

В області малих концентрацій (0,05 - 0,1) мг/дм^3 ступінь сорбції іонів Cu^{2+} та Mn^{2+} цеолітом становить 100 %, антрацитом тільки 64 % - 60 % для іонів Cu^{2+} та 56 % - 53 % для іонів Mn^{2+} . Для концентрацій іонів 1 мг/дм^3 - 10 мг/дм^3 ступінь сорбції іонів цеолітом вищий в 1,5 - 1,2 рази для іонів купруму та в 1,2- 1,1 рази для іонів мангану.

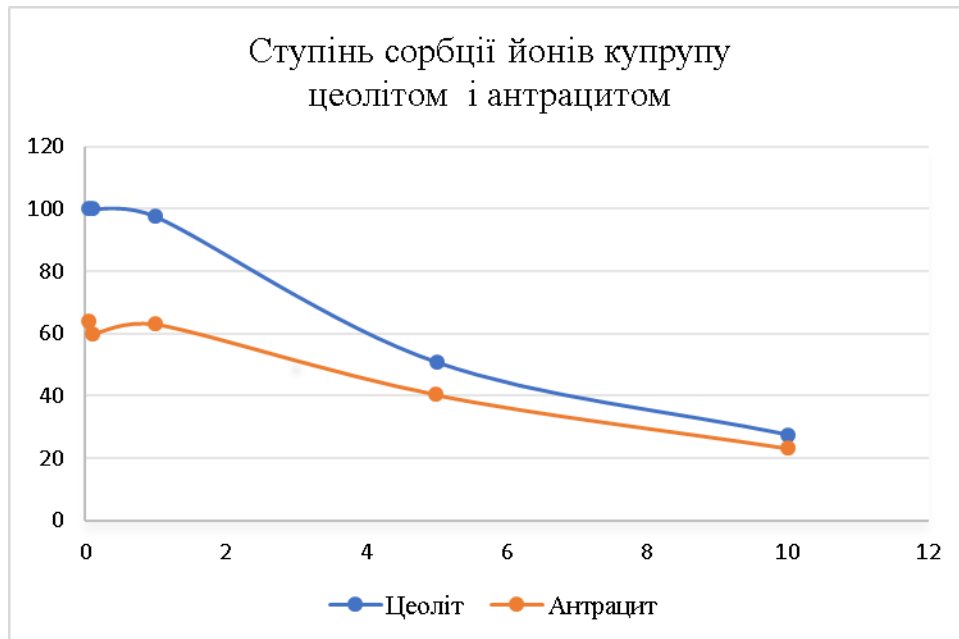


Рис.1. Вплив природи сорбента на ступінь сорбції йонів купруму

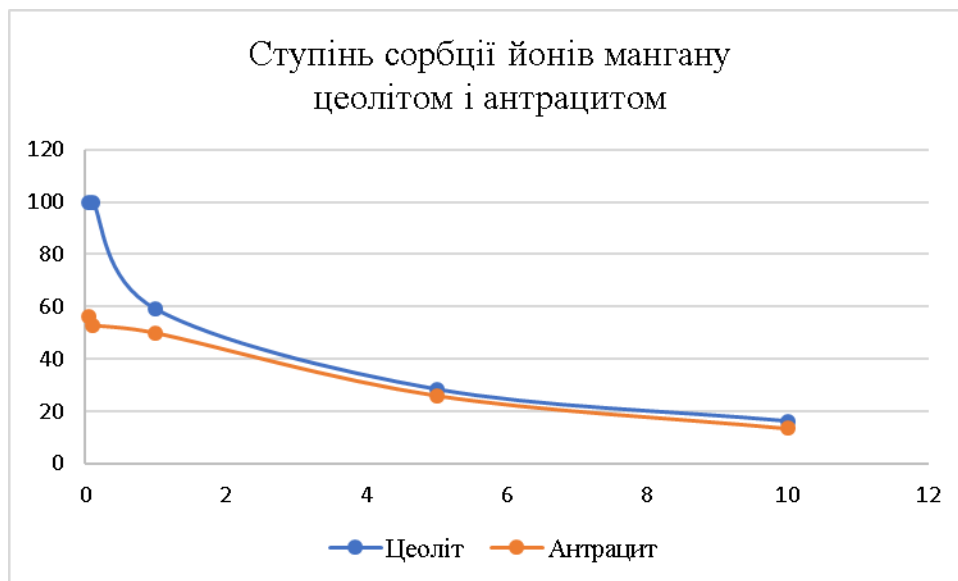


Рис.2. Вплив природи сорбента на ступінь сорбції йонів мангану

Визначення впливу рН середовища на здатність цеоліту та антрациту поглинати йони купруму та мангану проводили на розчинах з концентрацією цих йонів 1 мг/дм^3 . Дослідження проводили при рН 3,05, 7,0 та 10,4 для йонів купруму і при рН 3,0, 7,0 та 10,1 для йонів мангану, використовуючи для одержання лужного середовища 1N розчин NaOH (табл.3). Встановлення відповідного значення рН середовища проводили з допомогою рН-метра- іономіра Експерт-001.

Таблиця 3

Вплив рН середовища на адсорбцію цеолітом та антрацитом йонів купруму та мангану з розчинів концентрацією 1,0 мг/дм³

№ дослідю	Йони важких металів	рН розчинів	Залишкова концентрація йонів при адсорбції цеолітом, мг/дм ³	Ступінь сорбції йонів цеолітом, %	Залишкова концентрація йонів при адсорбції антрацитом, мг/дм ³	Ступінь сорбції йонів антрацитом %
1	Cu ²⁺	3,05	0,025	97,5	0,37	63
2		7,0	1,0	0	1,0	0
3		10,4	1,0	0	1,0	0
4	Mn ²⁺	3,0	0,41	59	0,50	50
5		7,0	1,0	0	1,0	0
6		10,1	1,0	0	1,0	0

Аналіз даних табл. 3 показує, що за статичних умов цеоліт і антрацит найефективніше адсорбують йони Cu²⁺ та Mn²⁺ у кислому середовищі, проте в порівняльних умовах сорбційна здатність цеоліту є вищою, порівняно з антрацитом. В кислому середовищі аквайони Me²⁺ можуть ефективно обмінюватись з рухливими катіонами адсорбента. Зі збільшенням рН частка йонних гідроксокомплексів збільшується, йони металів у формі Me(OH)⁽ⁿ⁻¹⁾⁺ мають значно більший радіус гідратованого йона і, як наслідок, недостатньо ефективно проникають у пори адсорбента. У нейтральному та лужному середовищі, з появою гідроксильних форм, адсорбція Cu²⁺ та Mn²⁺ відсутня.

Аналізуючи ступінь сорбції цеолітом та антрацитом йонів купруму і мангану в кислому середовищі можна стверджувати, що цеоліт є ефективнішим адсорбентом.

Для визначення впливу температури на здатність цеоліту і антрациту поглинати йони купруму та мангану проводили дослідження з розчинами концентрації 1 мг/дм³. Стакани з досліджуваними розчинами поміщали в хладотермостат ХТ і витримували 48 годин при температурі 2⁰С, 10⁰С, 20⁰С, 30⁰С, перемішуючи розчини кожні 12 годин. (табл. 4).

Таблиця 4

Вплив температури середовища на адсорбцію цеолітом та антрацитом йонів купруму і мангану

Концентрація йонів у вихідному розчині, мг/дм ³		Залишкова концентрація йонів в розчині, мг/дм ³							
		Адсорбція цеолітом				Адсорбція антрацитом			
		Температура, ⁰ С							
		2	10	20	30	2	10	20	30
Cu ²⁺	1,0	0,270	0,029	0,025	0,045	0,54	0,35	0,37	0,42
Mn ²⁺	1,0	1,0	0,57	0,41	0,70	1,0	0,48	0,50	0,56

Аналіз даних з табл.4 вказує, що адсорбція цеолітом йонів купруму та мангану є максимальною при температурі 20⁰С. Вміст йонів купруму концентрації 1,0 мг/дм³ при 20⁰С зменшився на 97,5 %, вміст йонів мангану – на 59 %.

Адсорбція антрацитом найефективніше проходить при температурі 10 ⁰С. Вміст йонів купруму концентрації 1,0 мг/дм³ при 10⁰С зменшився на 65 %, вміст йонів мангану – на 52 %.

Таблиця 5

Ступінь сорбції цеолітом та антрацитом іонів купруму і мангану при різних температурах

№ п/п	Концентрація іонів у вихідному розчині, мг/дм ³		Ступінь сорбції, %							
			Адсорбція цеолітом				Адсорбція антрацитом			
			Температура, °С							
			2	10	20	30	2	10	20	30
1	Cu ²⁺	1,0	73	97,1	97,5	95,5	46	65	63	58
2	Mn ²⁺	1,0	0,0	43	59	30	0,0	52	50	44

Варто зазначити, що при використанні цеоліту ступінь сорбції іонів Cu²⁺ та Mn²⁺ в 1,5 – 1,1 рази вищий, ніж при використанні антрациту.

Порівняльний аналіз даних по адсорбції іонів при різних температурах показав, що вплив температури на процес адсорбції є неоднозначним. Відомо, що адсорбція – екзотермічний процес і його протіканню мало б сприяти зниження температури, адже з ростом температури такі процеси погіршуються. Однак, при сорбції іонів, розміри яких близькі до ефективних розмірів пор сорбентів, проникнення цих іонів в пори залежить від їх кінетичної енергії [27]. Крім того, для кожної температури існує свій стан рівноваги між адсорбцією і десорбцією. В нашому випадку встановлено, що за статичних умов іони Cu²⁺ та Mn²⁺ цеолітом найефективніше адсорбуються при температурі 20⁰С, а антрацитом – при температурі 10⁰С.

Висновки:

1 Встановлена можливість використання цеоліту Сокирницького родовища та антрациту Донецького басейну для очищення природних та стічних вод комунальних підприємств від іонів купруму та мангану.

2 Досліджено, що сорбційна здатність цеоліту є вищою порівняно з антрацитом щодо іонів купруму та мангану. Зі збільшенням концентрації іонів у розчині, ефективність сорбції знижується.

3 Досліджено вплив рН розчину на ефективність адсорбції іонів купруму і мангану цеолітом та антрацитом. Встановлено, що максимальний ступінь адсорбції іонів купруму і мангану досягається в кислому середовищі.

4 Досліджено вплив температури на ефективність адсорбції іонів купруму і мангану. Встановлено, що максимальний ступінь сорбції цеолітом іонів купруму та мангану досягається при температурі 20⁰С, антрацитом - при температурі 10⁰С.

Список використаних джерел:

- 1 Тимофеева С.С. Состояние и перспективы развития методов очищения сточных вод красильно-отделочного производства / С.С.Тимофеева // Химия и технология воды.-1991. – Т.13, № 6. – С.555-569.
- 2 Водні ресурси Івано-Франківської області. Звіт Івано-Франківського обласного управління водних ресурсів, 2017.
- 3 Жуков А.И. Методы очистки производственных сточных вод / А.И.Жуков, И.Л.Монгайт, И.Д. Родзилер; Справочное пособие.- М. : Стройиздат – 1977. –С.173-201.
- 4 Зинатулина Н.М. Физико-химические методы обезвреживания сточных вод / Н.М. Зинатулина, Г.И. Ханина, О.А. Коваленко, Н.В. Гудзь // Хімічна промисловість України - №1-2, 2000. – С.93-98.
- 5 Максін В.И. Оценка взаимного влияния ионов на реагентную очистку сточных вод гальванических производств // ХитВ. –1997. – т.19. № 6. – С.579-587 .
- 6 Запольский А.К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства / Запольский А.К., Образцов В.В. - К: Техника, 1989. – С.167
- 7 Кочетов Г.М. Комплексная очистка сточных вод промышленных предприятий с регенерацией тяжелых металлов / Г.М. Кочетов // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2000. – № 4. – С.41-43
- 8 Ожередова М.А. Установка обезвреживания никельсодержащих промывных вод / М.А.Ожередова, А.В.Суворин, А.Д.Тюлбинов //Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 5. – С.72-75
- 9 Криворучко А.П., Пономарев М.И., Корнилович Б.Ю. Очистка медьсодержащих сточных вод электродиализом. // ХитВ.-1997-т.19, №6. - С.622-625.

- 10 Гребенюк В.Д. Состояние и перспективы развития метод очистки сточных вод гальванических производств / Гребенюк В.Д., Соболевская Т.Т., Махно А.Г. // ХИТВ.-1989-т. 11, №5-С. 407-421.
- 11 Третинник В.Ю. Природные дисперсные минералы Украины и перспективы их использования в технологии водоочистки / В.Ю. // Химия и технология воды. –1998. –Т.20. – № 2. – С.183-191.
- 12 Мальований М.С. Адсорбційні технології забезпечення техногенної безпеки шляхом використання природних дисперсних сорбентів / [М.С. Мальований, З.С. Одноріг, М.І. Санніков, І.М. Петрушка та інші] // Проблеми економії енергії: III міжнар. наук-парку. конф, 10-14 жовтня 2001р.: зб. мат. - 2001 –С.246-247.
- 13 Мальований М.С. Очищення стічних вод природними дисперсними сорбентами: монографія / М.С. Мальований, І.М. Петрушка. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2012. – С.80.
- 14 Дрий В.А. Глинистые минералы / Дрий В.А., Косовская А.Г. – М.: Мир, 1980. – С.204.
- 15 Круглицкий Н.Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов / Н.Н. Круглицкий. - Киев: 1968. – С.456.
- 16 Степова К.В. Хемосорбція гідроген сульфідом модифікованими природними сорбентами: автореф. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.07.08 – « Процеси та обладнання хімічної технології » / К.В. Степова. – Львів.: 2011. – С.20.
- 17 Цицишвили Г.В. Природные цеолиты / Г.В. Цицишвили, Т.Г. Андроникашвили, Г.Н.Киров, Л.Д. Фелизова. – М.: Химия, 1985. – 224с.
- 18 Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – К.: Наукова думка, 1981. – С.302
- 19 Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. – М. : Мир, 1976. – С.778.
- 20 Scott M., Kathleen A., Prabir K. Handbook of zeolite science and technology, eds. CRC Press, 2003, p.16
- 21 Киселев А.В. Поверхностные явления и адсорбция / А.В.Киселев, Я.И.Герасимов // Курс физической химии. – М.: Госхимиздат, 1963. – Т.1.– С.624.

Стаття надійшла до редакції 04.02.2019