**Модифицированные минеральные сорбенты для очистки сточных вод**

2014

Диплом

Дипломная работа состоит из реферата, введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения и списка использованных источников. Общий объем дипломной работы составляет 60 страниц печатного текста, включает 19 риcунков, 6 таблиц. Cпиcок цитируемой литературы cодержит 70 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

**Вернуться в каталог готовых дипломов и магистерских диссертаций –**

[**http://учебники.информ2000.рф/diplom.shtml**](http://учебники.информ2000.рф/diplom.shtml)

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Сточные воды и их краткая характеристика

1.2 Загрязнение ионами ТМ и анализ способов их очистки

1.3 Материалы, используемые в сорбционной очистке

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНAЯ ЧАСТЬ

2.1 Получение сорбентов

2.2 Методика определения физико-химических и текстурных свойств сорбента

2.2.1 Определение влажности сорбента

2.2.2 Определение зольности сорбента

.2.3 Определение суммарной пористости по воде

.2.4 Определение сорбционной активности по ацетону

.2.5 Определение адсорбционной активности по йоду

.2.6 Определение удельной поверхности (метод БЭТ)

.3 Методика исследования процесса сорбции тяжелых металлов

2.3.1 Исследование влияния концентрации модификатора в составе сорбента

2.3.2 Исследование влияния температуры на процесс сорбции

.3.3 Исследование влияния массы сорбента на процесс сорбции

.3.4 Исследование влияния рН среды на процесс сорбции

.4 Методы физико-химического исследования

.4.1 Атомно-абсорбционная спектроскопия

.4.2 Сканирующая (растровая) электронная микроскопия

.4.3 ИК — спектроскопия

.4.4 рН метрия

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Физико-химические и текстурные характеристики сорбентов на основе модифицированного бентонита

3.2 Сорбционные характеристики сорбентов БГ, БГ+ПЭИ, БГ+Т по отношению к ионам металлов — Pb2+ и Cd2+

3.3 Влияние различных факторов на процесс сорбции ионов Cd2+ и Pb2+

3.3.1 Влияние концентрации модификатора

3.3.2 Анализ моделей изотерм адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха

3.3.3 Влияние температуры

3.3.4 Влияние массы сорбента

3.3.5 Влияние pH среды

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ПРИЛОЖЕНИЕ

РЕФЕРАТ

Дипломная работа состоит из реферата, введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения и списка использованных источников. Общий объем дипломной работы составляет 60 страниц печатного текста, включает 19 риcунков, 6 таблиц. Cпиcок цитируемой литературы cодержит 70 наименований.

БЕНТОНИТОВАЯ ГЛИНА, ПОЛИЭТИЛЕНИМИН, CОРБЦИЯ, ИОНЫ КАДМИЯ (II), ИОНЫ СВИНЦА (II), CТЕПЕНЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ.

Объекты иccледования: природный полимерный композит на основе полиэтиленимина (ПЭИ), тиомочевины (Россия), бентонитовой глины Динозаврового месторождения (Восточно-Казахстанская область).

|  |
| --- |
| [Вернуться в библиотеку по экономике и праву: учебники, дипломы, диссертации](http://учебники.информ2000.рф/index.shtml)  [Рерайт текстов и уникализация 90 %](http://учебники.информ2000.рф/rerait-diplom.shtml)  [Написание по заказу контрольных, дипломов, диссертаций. . .](http://учебники.информ2000.рф/napisat-diplom.shtml) |

Цель работы: установление сорбционной способности модифицированного полиэтиленимином и тиомочевиной бентонита в отношении ионов кадмия (II), свинца (II), а также изучения влияния различных факторов (время, масса сорбента, температура, рН среды, концентрация модификатора в составе сорбента) на процесс сорбции.

В процессе работы использованы следующие методы анализа: БЭТ, сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, атомно-абcорбционная спектроскопия.

В результате исследований были определены оптимальные условия модифицирования бентонита и проведения процесса сорбции ионов Cd2+, Pb2+. Модификация приводит к повышению сорбционных характеристик исходного материала. Рассчитаны изотермы адсорбции и кинетические характеристики сорбции металлов. Степени извлечения металлов составили (97±2)% и (98±2)% для кадмия и свинца, соответственно.

Модифицированный полиэтиленимином бентонит может быть использован в качестве эффективного сорбента для извлечения ионов Cd2+ и Pb2+.

РЕФЕРАТ

Дипломдық жұмыc реферат, кіріcпе, әдеби шолу, тәжірибелік бөлім, нәтижелер және оларды өңдеу, қорытынды және қолданылған әдебиеттер тізімі бөлімдерінен тұрады. Дипломдық жұмыcтың жалпы көлемі 60 баcпа мәтіні беттерінен, 19 cуреттен, 6 кеcтеден құралған. Cілтеме жаcалған әдебиеттер 70 атаудан тұрады.

БЕНТОНИТТІ БАЛШЫҚ, ПОЛИЭТИЛЕНИМИН, CОРБЦИЯ, КАДМИЙ (II) ИОНДАРЫ, ҚОРҒАСЫН (II) ИОНДАРЫ, БӨЛІП АЛУ ДӘРЕЖЕCІ.

Зерттеу ныcандары: Полиэтиленимин, Тиомочевина және Динозавр кен орнының (Шығыс Қазақстан облысы) бентонитті балшықтың негізіндегі табиғи композиті.

Жұмыcтың мақcаты: полиэтилениминмен және тиомочевинамен түрлендірілген сорбенттің кадмий (II) және қорғасын (II) иондарына қатынасқа қарай сорбциялық сыйымдылығын анықтау және де әртүрлі факторлардың (сорбенттің салмағы, рН, модификатордың сорбент құрамындағы концентрациясы) сорбция процессіне әсерін зерттеу.

Зерттеу жұмысын атқару барысында қолданылған талдау әдістері: БЭТ, сканерлеуші электронды микроскопия, ИҚ-спектроскопия және атомдық-абсорбциялық спектроскопия. Зерттеу нәтижесінде бентонитті түрлендірудің және Cd2+, Pb2+, иондарының сорбция процессін жүргізудің оптималды жағдайлары анықталды. Түрлендіру — бастапқы материалдың сорбциялық сипаттамаларының арттырады. Металдар сорбциясының кинетикалық сипаттамалары және адсорбция изотермалары есептелген. Кадмий мен қорғасын иондарының бөліп алу дәрежелері (98±2)%, (97±)% дейін жетті.

Полиэтилениминмен түрлендірілген бентонитті Cd2+ және Pb2+иондарын сулы ерітінділерден бөліп алуда қолданылатын сорбент ретінде пайдалануға болады.

ABSTRACT

work consists of an abstract, introduction, litеraturе rеviеw, еxpеrimеntal part, rеsults and discussion, conclusions and list of rеfеrеncеs. Thе total volumе of thе graduate work includеs 60 pagеs of printеdtеxt, 19 figurеs, 6 tablеs.Thе list of rеfеrеncеs contains 70 sourcеs.

BЕNTONITЕ CLAY, POLYETHYLENIMINE, SORPTION, CADMIUM IONS (II), LEAD IONS (II), THЕ DЕGRЕЕ OF ЕXTRACTION.еcts of thе rеsеarch: natural polymeric composite based on polyethylenimine, thiourea (Russia) and bentonite clay of Dinozavrovyi field (Eastern Kazakhstan).: determination of sorption activity of the modified by polyethylenimine and thiourea bentonite to cadmium (II), lead (II), ions and research influence of different parameters’s ( mass of the sorbent, temperature, pH, concentration of the modifier in the sorbent composition) to the sorption processes.following analysis methods were used in the work: BET, scanning electron microscopy, IR-spectroscopy and atomic absorption spectroscopy. results of the research were determined optimum conditions of the bentonite modifying and Cd2+, Pb2+ ions sorption carriage. The modifying increases sorption characteristics of the initial material. There were calculated adsorption isotherms and kinetic characteristics. The degrees of extraction amounts at (98±2)% (97±2)% for cadmium and lead, respectively.modified by polyethelenimine bentonite can be applied as effective sorbent to extract Cd2+ and Pb2+ ions.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

БГ — бентонитовая глина

БГ+Т — бентонитовая глина модифицированная тиомочевиной

БГ+ПЭИ — бентонитовая глина модифицированная полиэтиленимином

ТМ — тяжелые металлы

АУ — активированные угли

СЭМ — сканирующая электронная микроскопия

СТМ — сверхтяжелые металлы

ИК — инфракрасный

БЭТ — Бруннауер-Эммет-Тейлор

ПЭИ — полиэтиленимин

Th — тиомочевина- степень извлечения, %

А — адсорбция, мг/г- энергия активации, кДж/моль- константа скорости процессаскорость процесса

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. В данной дипломной работе, мы исследовали сорбционную активность созданного нами модифицированного природного глинистого материала для удаления Cd2+и Pb2+ из сточных вод. Были изучены физико-химические и текстурные характеристики сорбента, также кинетические и термодинамические показатели процесса сорбции.

Актуальность темы исследования. В последние два десятилетия безостановочно повышается интерес исследователей к разработке новых методов и материалов для удаления опасных загрязнителей из сточных вод. Загрязнение тяжелыми металлами — самая популярная проблема для водной среды, ввиду своей прочности и токсичности. Избыточное потребление тяжелых металлов может привести к различным заболеваниям, таким как: тошнота, боли в животе, желудочно-кишечные расстройства, неврологическая дисфункция, гемолиз, поражение печени и почек. Основными источниками загрязнения окружающей среды ионами ТМ являются металлургические, машиностроительные, металлообрабатывающие производства, сточные воды которых содержат ионы меди, кадмия, свинца, ртути, цинка и др. Проблема очистки поверхностных и сточных вод от ТМ является одной из кардинальных проблем охраны окружающей среды, поскольку ТМ наносят колоссальный урон биосфере.

Тем самым, данное исследование направлено на разработку экономически эффективных технологий для удаления ионов металлов из сточных вод. Наиболее результативными являются сорбционные методы очистки, а также из высокоэффективных сорбентов выделяются природные глинистые материалы, модифицирование которых различными веществами увеличивает их сорбционную способность.

Цель работы — получение доступных и эффективных сорбентов на основе природных глинистых материалов для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод.

Задачи:

) Установление оптимальных условий приготовления сорбента;

) Изучение физико-химических и текстурных характеристик сорбента;

) Определение сорбционных характеристик сорбента (Е, %; А, мг/г);

) Определение оптимальных условий проведения сорбции (влияние температуры, влияние pH, влияние концентрации модификатора, массы сорбента).

5) Расчет термодинамических показателей процесса сорбции полученными сорбентами.

Объекты исследования — бентонитовая глина Динозаврового месторождения (Восточно-Казахстанская область), тиомочевина (Россия), ПЭИ (Mr=10000 г/моль).

Предмет исследования — извлечение ионов свинца (II) и кадмия (II) сорбентом на основе бентонита, модифицированного тиомочевиной, модифицированного ПЭИ.

Практическая ценность работы. Исследования, представленные в данной дипломной работе, имеет большую практическую значимость. С её помощью процесс производства сорбентов для очистки сточных вод упрощается и не требует много времени, тем самым, способствуя экологическому развитию Республики Казахстан. Испытания, проведенные в ходе данной работы, позволяют открыть перспективы использования природных глинистых материалов, тиомочевины и полиэтиленимина в качестве эффективных и доступных сорбентов для очистки сточных вод промышленных предприятий.

. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Сточные воды и их краткая характеристика

Рациональное водопользование одна из важнейших направлений в области охраны экологии. Быстро растущая потребность в воде и ограниченность ее запасов в связи с удорожанием процессов водоподготовки приводят к необходимости создания новых технологий обработки воды.

Сточные воды — это загрязненные различными производственными отходами воды. Для удаления сточных вод с водотоков, рек и промышленных предприятий необходимо использовать различного рода канализации, и инновационные технологические системы. Вследствие выпадения различных атмосферных осадков также образуются сточные воды, это отходы не относящиеся к быту жителей населенных пунктов и предприятий. Существует опасная система ухудшения санитарного состояния водоёмов, вследствие попадания токсичных веществ в водоемы которые по истечению времени начинают гнить и ухудшают экологию окружающей среды и способствуют распространению вредных вирусов и микроорганизмов [1].

Поэтому, для охраны окружающей среды необходимо проводить очистку сточных вод, отводить воды, которые могли бы предотвратить вред здоровью человечества и экологии населенных пунктов. В связи с указанными аспектами, данные вопросы являются весьма приоритетными.

И так, существуют три основные категории в вопросах классификации сточных вод в зависимости от их состава, происхождения и показателей примесей и загрязнений:

производственные (промышленные) сточные воды (образующиеся в технологических процессах при производстве или добыче полезных ископаемых), отводятся через систему промышленной или общесплавной канализации. Чаще всего промышленные стоки загрязнены производственными отходами, в которых могут содержаться такие вредные и отравляющие вещества, как азот аммонийный в сточных водах, синильная кислота, соли свинца, ртути и меди, фенолы, анилин и т.д., а также отходы, которые могут иметь ценность при использовании в качестве вторичного сырья.

Промышленные стоки могут быть разделены на две категории: загрязненные, для которых перед повторным использованием или выпусканием в водоемы производится предварительная очистка сточных вод, и слабозагрязненные или условно чистые, которые не требуют предварительной обработки.

бытовые (хозяйственно-фекальные) сточные воды (образующиеся в жилых помещениях, а также в бытовых помещениях на производстве, например, душевые кабины, туалеты), удаляются через систему хозяйственно-бытовой или общесплавной канализации. Основными их загрязнениями являются хозяйственно-бытовые и физиологические отходы, а для их сброса действуют специальные правила приема сточных вод в городскую канализацию.

поверхностные сточные воды (делятся на дождевые и талые, то есть образующиеся при таянии снега, льда, града), отводятся как правило через систему ливневой канализации. Данная категория сточных вод содержит в себе в основном загрязнения минерального происхождения и представляет меньшую санитарную опасность, чем производственные и бытовые стоки, поэтому очистка ливневых сточных вод является наименее требовательной процедурой.

Сточные воды заводов и населенных пунктов являются основным источником загрязнения водоемов и рек [2].

Высокое содержание вирусов, бактерий, тяжелых металлов, органических примесей в не очищенных поверхностных сточных водах попадают в реки и озера, тем самым разрушая, естественные биологические процессы. И в этом случае, происходят процессы несущие неблагоприятный характер, такие как:

-поглощение кислорода, растворенного в воде;

снижение качества воды в водоемах;

-оседание на дно водоемов различных отложений;

вода становится непригодной для питья, даже для технического использования;

происходит вымирание рыбы в водоемах и т.д.

Загрязнение рек озер или прудов, фонтанов, бассейнов также приводит к ухудшению их внешнего вида и значительно снижает их пригодность для купания, туризма, водного спорта и т.д., поэтому очистка сточных вод является обязательной процедурой.

Как правильно очищать и выпускать загрязнённые воды в водоемы, описываются в определенных «Правила охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами».

Эти Правила описывают два вида нормативов, и им должны соответствовать различные критерии, например качество воды в зависимости от цели её использования, а также ПДК различных веществ в воде, которые используются как исходные данные в процессе определения условий сбрасывания сточных вод в водоемы.

Действующим законодательством также запрещено выпускать в водоемы неочищенные сточные воды, а также регламентируется надзор за качеством спускаемых в водоемы стоков и такие дополнительные процедуры, как доочистка сточных вод [3].

Для избежания всех этих неблагоприятных процессов необходимо производить комплекс технологических процедур по уничтожению загрязнений из промышленных и бытовых сточных вод перед сбросом в водоёмы, называют эту процедуру — очисткой сточных вод.

Данный процесс проводится на специальных очистных сооружениях, и выделяют 4 основных этапа:

механический;

биологический;

физико-химический;

дезинфекция сточных вод.

Механический этап

На данном этапе проводится предварительная очистка сточных вод и их подготовка к биологической очистке. Во время этого процесса происходит удаление нерастворимых примесей. На механическом этапе могут использоваться такие сооружения как (УФС, решетки и сита, первичные отстойники, песколовки, мембранные элементы, септики).

Биологический этап

На данном этапе при помощи микроорганизмов (различных бактерий и простейших) производится деградация органических составляющих загрязнения. В процессе биологической очистки используются аэробные и анаэробные микроорганизмы. На данный момент выделяют несколько видов биоочистки с применением биофильтров активного ила (аэротенки) метантенков (анаэробное брожение). Вода попадает в первичные отстойники, где происходит осаждение взвешенной органики. Их роль выполняют железобетонные резервуары глубиной 5 метров и диаметром 54 и 40 метров. Осадок собирается в приямок проходящими скребками, а специальный поплавок сгоняет в бункер загрязнения, которые легче воды.

Далее стоки попадают на вторую линию радиальных отстойников. В них находятся илососы, которые способствуют удалению активного ила.

Физико-химический этап

На данном этапе происходит очистка воды от растворенных примесей. Перед этим из стоков выводятся взвешенные вещества путем коагуляции.

В связи с распространением оборотных систем водоснабжения, повсеместно применяется физико-химическая очистка. Используются следующие методы:

— сорбция;

флотация;

центрифугирование;

электрохимическая и ионообменная очистка;

гиперфильтрация;

экстракция;

эвапорация;

нейтрализация;

испарение, выпаривание и кристаллизация [4].

Экстракция — процесс разделения примесей в смеси двух нерастворимых жидкостей (экстрагента и сточной воды). Например, в специальных колонках (пустотелых или заполненных насадками) стоки смешиваются с экстрагентом, отбирающим вредные вещества.

Флотация — процесс всплывания примесей (чаще всего маслопродуктов) при обволакивании их пузырьками воздуха, подаваемого в сточную воду. В некоторых случаях между пузырьками и примесями происходит реакция. Разновидность метода — электрофлотация, при которой вода дополнительно обеззараживается за счет окислительно-восстановительных процессов у электродов. К сожалению стадии регенерации данного метода, занимают достаточно долгое время.

Нейтрализация — обработка воды щелочами или кислотами, известью, содой, аммиаком и т. п. с целью обеспечения заданной величины водородного показателя рН [5].

Таким образом, хотя эти методы имеют ряд своих преимуществ, наряду с этим они также имеют разные недостатки, такие как (неэффективное удаление иона металла, требование дорогостоящих химических веществ, нецелесообразно и иногда вызывают вторичное загрязнение).

1.2 Загрязнение ионами ТМ и анализ способов их очистки

Актуальность проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами объясняется, прежде всего, широким спектром их действия на организм человека. ТМ влияют практически на все системы организма, оказывая токсическое, аллергическое, канцерогенное, тератогенное, гонадотропное действие. Доказано эмбриотоксическое действие ТМ через фетоплацентарную систему, а также их мутагенное воздействие. Многие тяжелые металлы обладают тропностью — избирательно накапливаются в определенных органах и тканях, структурно и функционально нарушая их. Выбор тропного органа зависит также от дозы и пути поступления ТМ в организм. На сегодняшний день возродился интерес к роли микроэлементов в патогенезе многих соматических и эндемических заболеваний [6].

Соединения ТМ поступают в организм преимущественно через желудочно-кишечный тракт с пищевыми продуктами, водой, в меньшей степени — через органы дыхания. ТМ поступают также через кожу при контакте с загрязненными средами: воздухом, водой [7].

Ионы металлов являются непременными компонентами природных водоемов. Источниками загрязнения вод ТМ служат сточные воды гальванических цехов, недостаточно очищенные канализационные воды, стоки промышленных предприятий и поверхностный сток с территории города. ТМ входят в состав удобрений и пестицидов и могут попадать в водоемы вместе со стоком с сельскохозяйственных угодий. Изучению путей поступления и содержания ТМ в различных водах посвящено множество работ [8-13].

На организм человека и животных физиологическое действие металлов различается и зависит от природы металла, типа соединения, в котором он существует в природной среде, и его концентрации. Многие тяжелые металлы проявляют выраженные комплексообразующие свойства. Так, в воде ионы этих металлов гидратированы и способны образовывать различные гидроксокомплексы, состав которых зависит от кислотности раствора. Если в растворе присутствуют какие — либо анионы или молекулы органических соединений, то ионы этих металлов образуют разнообразные комплексы различного строения и устойчивости.

В ряду тяжелых металлов находятся необходимые для жизнедеятельности человека и других живых организмов, биогенные элементы. Некоторые металлы вызывающие противоположный эффект, попадая в живой организм, приводят к гибели или отравлению, эти металлы относят к классу ксенобиотиков. Специалистами по мониторингу окружающей среды среди металлов — токсикантов выделена приоритетная группа. В нее входят кадмий, медь, мышьяк, никель, ртуть, свинец, цинк и хром как наиболее опасные для здоровья человека и животных. Из них ртуть, свинец и кадмий наиболее токсичны [14].

Из приоритетных металлов — токсикантов рассмотрим свинец и кадмий как представляющие наибольшую опасность для жизнедеятельности человека.

Кадмий. По химическим свойствам этот металл подобен цинку. Он может замещать последний в активных центрах металлсодержащих ферментов, приводя к резкому нарушению в функционировании ферментативных процессов. В рудных месторождениях кадмий, как правило, присутствует вместе с цинком. В водных системах кадмий связывается с растворенными органическими веществами, особенно если в их структуре присутствует сульфгидрильные группы SH. Кадмий образует также комплексы с аминокислотами, полисахаридами, гуминовыми кислотами. Считают, однако, что само по себе присутствие высоких концентраций этих лигандов, способных связывать кадмий, еще недостаточно для понижения концентрации свободных акваионов кадмия до уровня, безопасного для живых организмов. Адсорбция ионов кадмия донными осадками сильно зависит от кислотности среды. В нейтральных водных средах свободный ион кадмия практически нацело сорбируется частицами донных отложений [15].

**[Смотрите также:   Дипломная работа по теме "Динамика экологических показателей качества среды проживания в Вологодской области на примере особо охраняемых природных территорий"](https://sprosi.xyz/works/diplomnaya-rabota-na-temu-dinamika-ekologicheskih-pokazatelej-kachestva-sredy-prozhivaniya-v-vologodskoj-oblasti-na-primere-osobo-ohranyaemyh-prirodnyh-territorij-imwp/" \t "_blank)**

Источников поступления кадмия в окружающую среду еще несколько лет назад было достаточно много. После того как была доказана его высокая токсичность, их число резко сократилось (по крайней мере в промышленно развитых странах). Интересен следующий зафиксированный эффект: токсичность кадмия заметно снижается в присутствии некоторых количеств цинка, что еще раз подтверждает предположение о возможности конкуренции ионов этих металлов в организме за участие в ферментативном процессе. Порог острой токсичности кадмия варьирует в пределах от 0,09 до 105 мкг/л для пресноводных рыб. Увеличение жесткости воды повышает степень защиты организма от отравления кадмием. Известны случаи сильного отравления людей кадмием, попавшим в организм по трофическим цепям (болезнь итай-итай). Из организма кадмий выводится в течение длительного периода (около 30 лет) [16].

Свинец. Половина от общего количества этого токсиканта поступает в окружающую среду в результате сжигания этилированного бензина. В водных системах свинец в основном связан адсорбционно со взвешенными частицами или находится в виде растворимых комплексов с гуминовыми кислотами. При биометилировании, как и в случае со ртутью, свинец в итоге образует тетраметилсвинец. В незагрязненных поверхностных водах суши содержание свинца обычно не превышает 3 мкг/л. В реках промышленных регионов отмечается более высокое содержание свинца. Снег способен в значительной степени аккумулировать этот токсикант: в окрестностях крупных городов его содержание может достигать почти 1 млн мкг/л, а на некотором удалении от них ~1-100 мкг/л.

Водные растения хорошо аккумулируют свинец, но по-разному. Иногда фитопланктон удерживает его с коэффициентом концентрирования до 105, как и ртуть. В рыбе свинец накапливается незначительно, поэтому для человека в этом звене трофической цепи он не представляет серьёзной опасности. Метилированные соединения в рыбе в обычных условиях содержания водоемов обнаруживаются очень редко. В регионах с промышленными выбросами накопление тетраметилсвинца в тканях рыб протекает эффективно и быстро — острое и хроническое воздействие свинца наступает при уровне загрязненности 0,1-0,5 мкг/л. В организме человека свинец может накапливаться в скелете, замещая кальций[17].

Таким образом, согласно литературным сведениям, тяжелые металлы являются вполне серьёзной проблемой для окружающей среды. Наша задача, состоит в том, чтобы обезвредить сточные воды от тяжелых металлов. Следовательно, рассматривая основные методы очистки сточных вод от тяжелых металлов, мы выберем наиболее эффективный метод в данной главе.

Реагентные методы очистки от ТМ.

Реагентная очистка сточных вод состоит в том, что в очищаемый раствор вводится некое химическое вещество, мобилизованное очистить воду от примесей, вступив с ними в реакцию. В результате, происходит нейтрализация сточных вод, поскольку нерастворимые соединения выпадают в осадок, а растворимые перестают быть вредными. Выделяют два основных метода реагентной водоочистки: нейтрализация и окисление.

Нейтрализация представляет собой обработку стоков кислотами или щелочами, в результате чего достигается необходимое значение водородного показателя рН. Этот способ активно используется во многих производственных сферах: в текстильной промышленности, в машиностроении, в фармацевтической промышленности и др. В качестве реагентов, добавляемых в стоки, используют растворы кислот и щелочей. Иногда воду пропускают через специальные загрузки нейтрализующего действия (магнезит, доломит, мел), для чего предусмотрено специальное оборудование для очистки сточных вод [18].

Окисление заключается в добавлении в стоки разного рода окислителей. Это может быть сжиженный или газообразный хлор, диоксид хлора, хлорная известь, гипохлорат натрия или кальция, кислород и т.д. Данный метод особенно эффективен для отработанных стоков, в составе которых имеется цианид меди, цинка и другие похожие соединения. Эти стоки являются продуктом машиностроения и приборостроения, свинцово-цинковых производств, горнодобывающей и целлюлозобумажной промышленности. При этом протекают химические реакции, и токсичные вещества становятся безвредными. Недостатком очистки сточных вод окислением является большой расход дорогостоящих реагентов. Реагентная очистка сточных вод часто применяется в качестве второго и заключительного этапа после механической очистки, а при сильном загрязнении за ней следует биологическая очистка [19].

Основными недостатками данного метода являются сравнительно низкий экономический эффект очистки по ионам тяжелых металлов (так остаточная концентрация для ионов меди в очищенных стоках достигает 0,17 мг/л), большой расход реагентов и, как следствие, значительное увеличение общего солесодержания [20].

К сожалению, реагентные методы не обеспечивают нормативное качество воды для сброса не только в водоёмы, но и в канализационную сеть.

Биологические методы очистки от ТМ.

Биологические методы очистки можно рассматривать как альтернативу использованию химических реагентов. Сульфатредуцирующие бактерии (СРБ) привлекают внимание исследователей как потенциальные агенты очистки сточных вод, содержащих одновременно тяжелые металлы и сульфаты. Учитывая, что в сточных водах всегда присутствуют сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов, данная технология перспективна для предприятий текстильной и деревообрабатывающей промышленности. В биореакторах поддерживаются анаэробные условия, позволяющие сформировавшемуся биоценозу восстанавливать хром Cr6+ в хром Cr3+, который во вторичных отстойниках выпадает в осадок в виде Cr(OH)3 вместе с активным илом. Для развития сульфатвосстанавливающих бактерий в биореактор необходимо вводить органический субстрат. Восстановление хрома Cr6+ до хрома Cr3+ в основном проводится микроорганизмами Pseudomonas dechromaticons Rom. Если в сточных водах присутствуют сульфат ионы, то формируется биоценоз, включающий виды Desulfovibrio и Desulfotomaculum. Бактерии этих видов в анаэробных условиях восстанавливают сульфаты до сероводорода, который вступает в химические реакции с ионами тяжелых металлов, образуя нерастворимые сульфиды, выпадающие в осадок во вторичных отстойниках. Некоторые микроорганизмы и водоросли способны аккумулировать металлы, необходимые им для функционирования ферментов. У водорослей есть специальные транспортные системы, отвечающие за проникновение металлов — как в катионной, так и в анионной форме — внутрь клетки. В естественных прудах и биопрудах очистка воды от тяжелых металлов осуществляется личинками бесхвостых амфибий. Микpооpганизмы планктона могут накапливать в биомассе соединения меди в концентрации, превышающей их концентрацию в воде в 9000 pаз, соединения свинца — в 12000 pаз, кобальта — в 16000 pаз [18]. Высокая аккумулятивная способность микроводорослей по отношению к тяжелым металлам создает перспективы их использования при очистке сточных вод. Существующий опыт в биотехнологии показывает, что эффективность аккумулирования достигает 95% [21].

Мембранные методы очистки от ТМ.

Мембранный метод очистки входит в механический этап очистки сточных вод, и считается одним из перспективных.

Другим способом очистки воды от тяжелых металлов является мембранный метод, который заключается в применении специальной установки с перегородками-мембранами. Концентрация металлов в очищенной воде, как правило, не превышает 1 мг/л, в то время как сами они концентрируются по другую сторону мембраны в виде гелиевой массы.

Данный метод очистки воды от тяжелых металлов считается наиболее перспективным и эффективным. Высокое качество очистки воды от металлов обусловлены следующими качествами мембран:

. Мембраны обладают высокой селективностью, то есть способностью к разделению веществ; полупроницаемая перегородка пропускает через себя только воду, освобожденную от примесей, которые скапливаются по другую ее сторону.

. Материал, из которого изготовлены подобные перегородки для очистки воды от тяжелых металлов, отличается прочностью и химической стойкостью к среде обрабатываемой жидкости.

. Мембрана исправно выполняет свои функции на протяжении всего эксплуатационного срока, демонстрируя при этом высокую производительность.

В конце данного этапа сточные воды переводятся в первичные отстойники, где происходит выделение взвешенных веществ.

На этом этапе удается решить следующие задачи:

удаление 40-50 % ТМ;

усреднение сточных вод.

Преимуществом мембранного метода механической очистки воды от тяжелых металлов является то, что металлические примеси не оседают на фильтре и не забивают его поры, снижая эффективность работы установки: с помощью различных способов примеси удаляются с мембраны, не мешая ее работе.

Одним из видов мембранной очистки воды от тяжелых металлов является обратный осмос. Метод основан на том же принципе работы очистительной установки, но отличается тем, что к раствору прикладывается давление, превышающее его осмотическое давление. Под осмотическим давлением понимают такое давление, которое возникает в процессе осмоса, то есть самопроизвольного перетекания раствора через мембрану, где находится более концентрированный раствор. К недостаткам очистки воды от тяжелых металлов методом обратного осмоса можно отнести высокие требования к материалам (как и при биологической очистке воды), из которых изготавливаются компоненты очистительной установки, а также сложность, сопряженную с удалением концентрационного слоя, то есть преодолением концентрационной поляризации [22].

Обратный осмос через фильтры для очистки воды проходит достаточно стабильно и качественно, однако и он имеет некоторые недостатки: этот способ очистки воды

. недостаточно экономичен, т. е. фильтры за сутки могут пропустить не более 25 литров воды;

. лишает не только вредных, но и полезных элементов, что негативно сказывается на общем качестве воды и ее потребительских свойствах[23].

Ионообменные методы достаточно эффективны для очистки от многих растворов и даже от тяжелых металлов. Очистка производится синтетической ионообменной смолой и, если ей предшествует механическая очистка, позволяет получить выделенные из воды металлы в виде сравнительно чистых концентрированных солей. Однако наличие смолы может привести к вторичному загрязнению воды. Эффективность и экономичность извлечения ионов цветных, тяжелых и редких металлов из сточных вод методом ионного обмена зависит от их концентрации в воде, рН, общей минерализации воды. Ионообменная очистка сточных вод от ионов металлов получает все большее распространение. Изучение процесса ионообменной очистки сточных вод гальванотехнического завода [24], показывает, что с экономической точки зрения наиболее целесообразна ионообменная очистка не общего стока гальванического производства, а сточных вод, образующихся в отдельных технологических процессах и операциях содержащих как можно меньше количества металлов и кислот. В этом случае переработка и возврат в производство концентрированных растворов, образующихся при регенерации ионитов и содержащих различные химические продукты, вызывает наименьшие трудности. Ионообменные методы регенерации позволяют не только полностью извлекать цветные, тяжелые и редкие металлы из отработанных растворов, но также получать продукты регенерации в виде чистых солей металлов, пригодных для повторного использования в производстве с целью корректировки работающих электролитов. Кроме того, получаемая после ионообменной обработки очищенная вода, без дополнительной обработки может быть использована в качестве оборотной.

Таким образом, использование ионообменных методов с целью регенерации металлов позволяет достичь практически безотходной технологии в гальванических производствах.

Сточные воды при нанесении медно-цинкового покрытия содержат 20-25 мг/дм3 ионов меди и 40-45 мг/дм3 ионов цинка. Обменная емкость фосфорнокислого катионита КФП-12 по меди и цинку составляют 9,2 и 13,4 мг/г соответственно. Таким образом, происходит концентрирование ионов меди и цинка из раствора. Разделить данные ионы возможно на стадии десорбции.

Вымывание ионов будет определяться рН среды и образованием более устойчивого комплексного соединения при взаимодействии катиона металла с реагентом десорбирующего раствора, чем полимерный комплекс. По отношению к серной кислоте медь и цинк в растворах ведут себя по разному. Медь образует более устойчивые сульфатные комплексы, по сравнению с цинком, поэтому серная кислота является более эффективным десорбентом для ионов меди. На основании этого было проведено разделение ионов меди и цинка на стадии десорбции 0,2 моль/дм3 раствором серной кислоты. При пропускании 0,2 моль/дм3 серной кислоты через колонку с ионитом сначала десорбируются ионы меди, а затем ионы цинка [25].

Недостатком этого метода очистки является необходимость обезвреживания регенерационных растворов кислот и щелочей, применяемых для восстановления ионообменной способности смол.

Таким образом, установлены условия разделения и концентрирования ионов цинка и меди из отходов процесса рафинирования цинка.

Сорбционные методы очистки от ТМ.

Сорбционное извлечение металлов из сточных вод получило достаточно широкое распространение ввиду высокой эффективности процесса и отсутствия вторичных загрязнений. Сорбционные материалы поглощают из водных растворов металлы практически до любых остаточных концентраций [26].

В зависимости от механизма взаимодействия сорбента с сорбатом

сорбционные процессы бывают [27]:

адсорбция — концентрирование компонентов на поверхности инертного сорбента вследствие межмолекулярного взаимодействия;

экстракция — растворение компонентов в растворителе, нанесенном на сорбент;

ионный обмен — обратимая химическая реакция компонентов электролита с подвижными катионами или анионами ионита;

осадкообразование — образование компонентами раствора малорастворимых соединений при взаимодействии с химически активными веществами, находящимися в порах сорбента.

При адсорбции загрязнений, содержащихся в сточных водах, имеют

место три процесса: внешняя диффузия молекул из жидкой фазы к поверхности адсорбента, осуществляемая за счет броуновской диффузии или

перемешивании жидкости за счет турбулентной диффузии; внутренняя диффузия молекул по макропорам к поверхности микропор, скорость которой определяется строением адсорбента и размером молекул сорбируемого вещества; собственно адсорбция молекул растворенного вещества.

При адсорбции играют роль как физические, так и химические взаимодействия между адсорбентом и адсорбируемым веществом [28].

В случае физического взаимодействия загрязнения задерживаются на поверхности сорбента за счет слабых Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения. Задержание же загрязнений при химическом взаимодействии является результатом образования прочной связи между активными участниками на поверхности сорбента с загрязнениями [29].

Таким образом, эффективность сорбента зависит от наличия достаточной площади поверхности и присутствия активных, по отношению к загрязнениям сточных вод, участков на этой поверхности. Эффективность процесса адсорбции зависит не только от свойств и количества сорбента, но и от химической природы и концентрации адсорбируемых веществ. Чем выше концентрация вещества, там большее его количество будет адсорбировано на каждый грамм сорбента.

Скорость процесса адсорбции обусловлена скоростью диффузии растворенного вещества к поверхности сорбента через жидкостную пленку, которая окружает частицы сорбента и может быть увеличена перемешиванием, при этом возрастает скорость диффузии растворенного вещества с поверхности в поры. На скорость адсорбции влияют также размер частиц сорбента, скорость потока жидкости через сорбционную загрузку, концентрация загрязнений, температура, реакция среды.

Адсорбция — реакция экзотермическая, в которой имеет место уменьшение свободной энергии, поэтому при понижении температуры степень адсорбции увеличивается. На степень адсорбции оказывает также влияние реакция среды: в большинстве случаев снижение кислотности вызывает увеличение адсорбции загрязняющих веществ из сточных вод. Вещества, обладающие меньшей растворимостью, адсорбируются сильнее [30,31].

При адсорбции из растворов наряду с поглощением нейтральных молекул может происходить адсорбция ионов, содержащихся в растворе. При этом ион, заряженный положительно, адсорбируется преимущественно на сорбентах с отрицательно заряженной поверхностью, и наоборот. Эти процессы обычно сопровождаются явлением обмена ионами между адсорбентом и раствором — так называемой ионообменной адсорбцией [32].

Процесс сорбции может осуществляться в статических условиях (аппараты с перемешивающими устройствами), а также в динамических условиях (фильтры, аппараты с псевдосжиженным слоем) [33-36].

Процесс сорбции в статических условиях осуществляется путем интенсивного перемешивания обрабатываемой воды с сорбентом в течение определенного времени и последующего отделения сорбента от воды отстаиванием или фильтрованием. При последовательном введении новых порций сорбента в очищаемую воду можно очистить ее от загрязняющих веществ до любой концентрации.

Сорбция в динамических условиях осуществляется в адсорберах различной конструкции. Очистка воды на гранулированных сорбентах ведется в аппаратах с плотным, взрыхленным, движущимся и псевдосжиженным слоем. Одно- и многослойные адсорберы с плотным слоем сорбента работают с восходящим и нисходящим потоком воды, по параллельной и последовательной схемам [37].

Исходя из литературных данных, реагентные, мембранные и ионообменные методы очистки сточных вод не являются оптимальными, так как при их использовании образуется значительное количество вторичных отходов, требующих утилизации.

Так, существенным недостатком вышеуказанных методов при анализе вод является сложность исполнения и высокая стоимость, так как они требуют специального оборудования. Как видно из вышеизложенного, для очистки вод применяют различные методы, в целом каждая из которых имеет свои преимущества и недостатки. Однако физико-химический процесс, процесс сорбции — является одним из эффективных методов, которые изучены достаточно широко и в последние годы обделены особым вниманием. Сорбенты получили значительное внимание благодаря их связывающей способности, по отношению к ионам тяжелых металлов.

На этом фоне более перспективными выглядят сорбционные способы очистки, характеризующиеся отсутствием вторичного загрязнения очищаемой воды, эффективностью и низкой стоимостью процесса очистки.

1.3 Материалы, используемые в сорбционной очистке

сточный вода сорбент бентонит

Сорбционные методы основаны на избирательном поглощении загрязняющих веществ в поверхностном слое сорбента (адсорбция) или в его объеме (абсорбция). В частности для очистки воды используется процесс адсорбции, который может носить физический и химический характер. Отличие заключается в способе удержания адсорбируемого загрязнителя: с помощью сил молекулярного взаимодействия (физическая адсорбция) или благодаря образованию химических связей (химическая адсорбция или хемосорбция). Методы данной группы способны достичь большой эффективности и убирать из воды даже малые концентрации тяжелых металлов при больших ее расходах, что делает их предпочтительными в качестве методов доочистки на завершающих стадиях процесса водоочистки и водоподготовки [38].

В промышленности используются различные сорбенты, которые бывают углеродные и минеральные. К углеродным относят материалы которые получают при переработке различных органических материалов как: угли, торф и др. К минеральным же относят: цеолиты, алюмогели, силикагели. Их структура делается пористой, что значительно увеличивает удельную площадь адсорбента, приходящуюся на единицу его объема, из-за чего достигается большая эффективность процесса.

В качестве сорбентов достаточно долгое время использовались активированные угли (АУ). Их можно получать из углеродсодержащих материалов, таких как: древесина, уголь, полимеры, отходы целлюлозно-бумажной, пищевой, микробиологической и других отраслей промышленности. Сорбционная емкость гранулированных АУ составляет 60-200 мг/г по отношению к ионам ТМ, поэтому их можно использовать для очистки гальванических стоков от ионов тяжелых металлов [39].

Технология получения АУ достаточно трудная, что повышает стоимость готового продукта и приводит к необходимости преобразовывать сорбент. Для регенерации активных углей используют термические, химические или биологические методы [40]. К примеру, термический метод регенерации термическим способом в печах с косвенным нагревом составляет половину стоимости нового сорбента. Заменять АУ из-за высокой стоимости предприятиям невыгодно, поэтому вместо термической регенерации на предприятиях производят промывку горячей водой или паром, что не даёт 100%-ной регенерации, но обеспечивает работу очистных сооружений.

**[Смотрите также:   Дипломная работа по теме "Определение воздействия предприятия АО 'Вологодский завод строительных конструкций и дорожных машин' на окружающую среду"](https://sprosi.xyz/works/diplomnaya-rabota-na-temu-opredelenie-vozdejstviya-predpriyatiya-ao-vologodskij-zavod-stroitelnyh-konstrukczij-i-dorozhnyh-mashin-na-okruzhayushhuyu-sredu-imwp/" \t "_blank)**

Одним из перспективных направлений является получение дешевых сорбционных материалов на базе отходов промышленности, поскольку при этом отходы вторично используются [41, 42]. Отходы производства в качестве адсорбентов имеют свою приоритетную сторону — это дешевизна. Образующиеся после пиролиза отработанных покрышек, резиновые крошки и шинный кокс могут использоваться как углеродные сорбенты. Ферриты переходных металлов находят все большее применение в современных технологиях. Одним из направлений использования ферритов является способность ферритов адсорбировать ионы тяжелых металлов для очистки воды от стронция и урана [43]. Порошки ферритов, полученные из гальванических шламов, используются для извлечения сероводорода из выбросов после сжигания каменного угля [44].

Сорбционными свойствами обладают многие природные материалы, такие как цеолиты, сапропели, торфы и т.д. Стоимость природных сорбентов в десятки раз ниже, чем искусственных, поэтому часто их не регенерируют. Глинистые материалы (диатомит, опоки, трепел) — наиболее распространенные неорганические сорбенты для очистки воды. По физико-химическим свойствам они делятся на 2 группы.

Дисперсные кремнеземы осадочного происхождения, на 68-99 % состоят из аморфной двуокиси кремния. Среди них опоки обладают повышенным содержанием оксидов магния и железа (III), а трепел — оксида алюминия (до 15,7 %).

Слоистые и слоисто-ленточные алюможелезомагниевые силикаты делятся на минералы с расширяющейся (вермикулит, монтмориллонит) и жесткой структурой (каолинит, тальк, слюда) [45].

Было опубликовано значительное число публикаций, занимающихся сорбцией ионов тяжелых металлов на глинистых минералах. Эти минералы широко используются в адсорбции всех видов загрязняющих веществ из больших водоёмов. Значительное внимание было уделено модификации глины. Были проведены исследования, направленные на улучшение их качества и характеристик, путем интеркаляции и химической (кислотная или щелочная) активация [46-48]. Глинистые минералы обладают высокой сорбционной емкостью, вследствие их большой специфичности площадь поверхности (общая площадь поверхности естественного монтмориллонита составляет до 800 м2/ ч, а модифицированного монтмориллонита выше 103 м2/г), также они обладают хорошими ионообменными свойствами [49-51].

Несмотря на разнообразие применяемых адсорбентов, многие из них не удовлетворяют всему комплексу требований, предъявляемых к материалам подобного типа, в связи с чем поиск и разработка новых сорбционных материалов постоянно обновляется [52,53].

Интенсификация процессов осаждения ионов металлов и других загрязняющих веществ из сточных вод осуществляется дополнительным введением в очищаемые сточные воды флокулянтов. В мировой практике очистки воды большое распространение получили природные [54] и синтетические полимерные флокулянты, в частности полиакриламид [55].

Структура адсорбционного слоя существенно зависит от молекулярной массы полимера, т.е. чем больше молекулярная масса, тем больше толщина адсорбционного слоя.

Полимеры, имеющие многочисленные функциональные группы, такие как: карбоновую, аминовую, гидроксильную и сульфоновую, можно использовать в качестве комплексообразующих агентов для адсорбционного удаления ионов металлов из водных растворов. Однако механические свойства и прочность конструкции являются основным недостатком большинства полимеров для лечения воды. Например, полиакриловая кислота (ПАА) обладает многими полярными карбоксильными группами с возможностью образования сильных комплексов с ионами металлов. Однако высокая растворимость в воде ПАА сильно затрудняет применение этого полимера для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод. Если формы ПАА связать с глинистыми частицами, растворимость полимера становится пренебрежимо малой, поскольку полимер связан с нерастворимой глинистой частицей.

Полимеры, имеющие многочисленные функциональные группы, такие как: карбоновую, аминовую, гидроксильную и сульфоновую, можно использовать в качестве комплексообразующих агентов для адсорбционного удаления ионов металлов из водных растворов. Однако механические свойства и прочность конструкции являются основным недостатком большинства полимеров для лечения воды. Например, полиакриловая кислота (ПАА) обладает многими полярными карбоксильными группами с возможностью образования сильных комплексов с ионами металлов. Однако высокая растворимость в воде ПАА сильно затрудняет применение этого полимера для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод. Если формы ПАА связать с глинистыми частицами, растворимость полимера становится пренебрежимо малой, поскольку полимер связан с нерастворимой глинистой частицей.

Композиционные материалы, состоящие, из алюмосиликатов и модифицированные органическими полимерами в последнее время привлекают значительное внимание в качестве эффективных адсорбентов. Однако мало исследований направлено на сорбцию ионов металлов глинисто-полимерными композитами. Например, в работе [56] был синтезирован композит хитозан -полиакриловая кислота, для удаления Cu (II) из водного раствора. Также авторами [53], был разработан сорбент на основе бентонита и нанокомпозита полиакриловой кислоты для удаления удаления Pb (II) из сточных вод.

Акрилатные полимеры достаточно широко используются в качестве абсорбентов различных водных растворов, в частности, растворов солей моно- и поливалентных металлов, что делает возможным их применение в качестве основы материалов, используемых при очистке сточных и промышленных вод. Но используемые полимерные материалы обладают существенным недостатком — низкой прочностью. Для устранения этого недостатка в полимерную матрицу вводят различные наполнители, например, бентониты. Бентониты представляют собой глиноподобные материалы, которые используются для приготовления буровых растворов и в виноделии в качестве осветителей, и как сорбент для очистки сточных вод [57]. Наряду с этим, предметом Российских и зарубежных исследователей было применение полиэтилентерефталата (ПЭТ), в качестве эффективного сорбента для обработки технологических стоков [58].

Бентонит относится к глинистым природным минералам, обладающим высокой сорбционной способностью по отношению к ионам металлов, и может быть использован для очистки сточных вод, питьевых вод от токсичных и радиоактивных металлов. Бентонитовые глины состоят из минералов монтмориллонитовой группы, разделяющиеся на щелочные (натриевые и кальций-натриевые) и щелочно-земельные (кальциевые, магний-кальциевые, кальций-магниевые) разности. При гидратации натриевые бентониты поглощают большое количество влаги, в несколько раз превышающее собственную сухую массу. При любых видах бурения натриевый бентонит является основной составляющей буровых смесей, он упрочняет стенки бурового канала, охлаждает и смазывает буровой инструмент, удаляет грунт из скважины, помогает избежать ее закупоривания гелем, предотвращает просачивание грунтовых вод в зону бурения.

Бентониты, в составе которых находится кальций, используются для адсорбции масел и жиров и могут применяться в качестве моющих средств. Растворенный в воде калиевый бентонит образует гидроизолирующий вязкий гель, что делает его пригодным для использования в буровых растворах. Также его используют в качестве компонента в цементе, керамике, клее, наполнителе для кошачьих туалетов. Это различие обусловлено особенностями кристаллического строения смектитов, благодаря которым бентониты обладают многими специфическими свойствами, наиболее ценное из которых ионообменная способность [59].

В Восточном Казахстане имеются богатые залежи бентонитовых глин (Таганское месторождение), которые пригодны для извлечения ионов тяжелых металлов и их добыча не требует больших материальных затрат, т.к. является доступным и дешёвым в связи с тем, что бентонит местный материал.

Бентонит является одним из эффективных глинистых сорбентов, однако для улучшения свойств требует различной обработки.

С целью увеличения адсорбционной ёмкости бентонитовой глины по отношению к ионам ТМ её поверхность часто активируют щелочами и кислотами. Кислотная обработка бентонитовых глин — необходимая составляющая в технологии приготовления бентонитовых глин с высокой удельной поверхностью. Чаще всего при обработке глин используют серную и соляную кислоты [60].

Анализ работы [61], показал, что в результате обогащения глины гидроксидом натрия наблюдается увеличение удельной поверхности примерно на 10%. Повышение величины удельной поверхности можно объяснить тем, что исследуемые сорбенты представляют собой мелкие поликомпонентные системы, содержащие сорбционно активный монтмориллонит, который является функционально-активным минералом сорбента.

Также наряду с этим, в работе [62], была предложена модификация хитозана серосодержащими функциональными группами, в результате чего -S-группы образовали сшивки, которые улучшают долговечность хитозана при низких значениях рН раствора.

Таким образом, было установлено, что применение бентонитовых глин в качестве сорбентов для очистки от ионов ТМ, является эффективным, однако требует различного рода модификаций для повышения сорбционной активности. Так как, частицы большинства природных минералов заряжены отрицательно, наиболее эффективными регуляторами будут являться катионные флокулянты, а именно полиэтиленимин (ПЭИ). Анализ литературы также показал, что введение тиольных групп в структуру сорбента значительно увеличивает долговечность контакта с сорбатом. Поэтому, в данной работе для получения эффективного и доступного сорбента, были созданы: бентонит модифицированный полиэтиленимином вследствие высокой способности к комплексообразованию, и бентонит модифицированный тиомочевиной в связи с не токсичностью и доступностью последнего.

. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Получение сорбентов

Сорбенты получали путем модификации бентонитовой глины Динозаврового месторождения полиэтиленимином (ПЭИ) молекулярной массы 10000 г/моль, а также тиомочевиной (98%) — Россия.

Проводили предварительную щелочную активацию бентонитовой глины следующим образом.

К трём навескам бентонитовой глины массой 50 г добавили 5 г едкого натра, заливали 500 см3 дистиллированной воды, тщательно перемешивали и кипятили в течение 30 мин. После остужения смеси нейтрализовали соляной кислотой до кислой среды с pH≈6,0. Затем отделяли раствор от осадка и высушивали при t = 100-110 °С в течении 3-4 часов.

Модификация бентонита осуществлялась следующим образом:

Три навески высушенного бентонита после щелочной обработки массой 50г заливали 100 см3 раствора ПЭИ концентрации 0,1; 0,5; 1%. Затем для получения гомогенного раствора, контейнеры поместили в шейкер на 1 час при комнатной температуре. Отделили осадок от раствора и сушили объект при t = 100-110°С в течении 3-4 часов. Конечный продукт представлял собой порошок светло-серого цвета, который был использован для дальнейших исследований.

2.2 Методика определения физико-химических и текстурных свойств сорбента

.2.1 Определение влажности сорбента

Влажность сорбента определяли по разнице масс исходного образца массой 1 г и высушенного при 110 ºС в течение 1 ч в бюксе [63]:

, (1)

Где — масса навески образца до высушивания, г;

— масса навески образца после высушивания, г.

2.2.2 Определение зольности сорбента

Зольность сорбента определяли по разнице масс исходного образца массой 1 г и прокаленного при 900 ºС в течение 2 ч [64]:

, (2)

где  — масса навески образца до прокаливания, г;

— масса навески образца после прокаливания, г.

2.2.3 Определение суммарной пористости по воде

Навеску сорбента ~ 10 г помещают в тигель, добавляют дистиллированной воды и оставляют на 15 минут. Затем сливают оставшуюся воду и взвешивают сорбент.

Суммарную пористость  рассчитывали по формуле:

, (3)

где  — масса исходного сорбента, г;

— масса сорбента после отделения от воды, г;

— плотность воды, равная 1,000 г/см3 [65]

2.2.4 Определение суммарной пористости по ацетону

Для определения суммарной пористости по ацетону 100 см3 сорбента помещали в цилиндр на 100 см3, взвешивали. Суммарную пористость определяли по поглощению ацетона за 30 мин при комнатной температуре и вычисляли по формуле:

, (4)

где — масса цилиндра с сорбентом и ацетоном, г;

— масса цилиндра с сорбентом, г;

— плотность ацетона, равная 0,7908 г/см3;

V — объем сорбента, см3.

2.2.5 Определение адсорбционной активности по йоду

Пробу сорбента высушивают при 110-115°С в сушильном шкафу до постоянной массы. Около 1 г сорбента взвешивают, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см3, добавляют 100 см3 раствора йода в йодистом калии, закрывают пробкой и вручную взбалтывают в течение 30 мин. Затем раствору дают отстояться и из колбы пипеткой осторожно, отбирают 10 см3 раствора, помещают в коническую колбу вместимостью 50 см3 и титруют раствором тиосульфата натрия. В конце титрования добавляют 1 см3 раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски. Одновременно проводят определение начального содержания йода в растворе, для этого отбирают 10 см3 раствора йода в йодистом калии и титруют раствором тиосульфата натрия, добавив в конце титрования раствор крахмала.

Адсорбционную активность сорбента по йоду (Х) в процентах вычисляют по формуле:

Х =  (5)

где  — объем раствор тиосульфата натрия концентрации 1 моль/дм3 (0,1 н.), израсходованный на титрование 10 см3 раствора йода в йодистом калии, см3;

— объем раствор тиосульфата натрия концентрации 1 моль/дм3 (0,1 н.), израсходованный на титрование 10 см3 раствора йода в йодистом калии, после обработки сорбентом, см3;

,0127 — масса йода, соответствующая 1 см3 раствора тиосульфата натрия концентрации точно 0,1 моль/дм3 (0,1 н.), г;

— объем раствора йода в йодистом калии, взятый для осветления сорбентом, см3;

— масса навески сорбента, г.

За результат анализа принимают среднеарифметическое двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 3%.

2.2.6 Определение удельной поверхности (метод БЭТ)

Удельную поверхность определяли по методу БЭТ. Метод состоит в исследовании сорбции азота на поверхностях сорбента: предварительно обезгаженный образец охлаждается до температуры жидкого азота и при Т=const в системе над сорбентом устанавливается какое-то определенной давление Р1. Вследствие адсорбции азота оно понижается до некоторого равновесного давления Рр. Разница определяет количество адсорбированного газа V. Измеряя ΔP для различных P1, строится график зависимостиV=T(Рр) и величина удельной поверхности определяется по уравнению:

AБЭТ=Vm\*Na\*am, (6)

где Na -число Авогадро,

am -величина посадочной площадки, занимаемая молекулой адсорбата (азота) в плотном монослое( для азота am =0,162 мл/м2).

2.3 Методика исследования процесса сорбции тяжелых металлов

В работе был исследован процесс сорбции тяжелых металлов, а также влияние на процесс таких факторов, как концентрация модификатора в составе сорбента, температура, рН среды, масса сорбента.

2.3.1 Исследование влияния концентрации модификатора в составе сорбента

Для исследования влияния концентрации ПЭИ и тиомочевины в составе сорбента были использованы сорбенты, модифицированные растворами ПЭИ и Th концентрации 0,1; 0,5; 1%.

В пять стаканов помещали 1 г сорбента и заливали 100 см3 растворов, содержащих ионы Pb2+, Cd2+ концентраций 100-500 мкг/мл при комнатной температуре (25±5) ºС до установления равновесия.

Величину адсорбции для всех сорбентов рассчитывали по уравнению:

(7)

где сисх и сост — соответственно исходная и остаточная концентрация сорбата, мкг/см3;

V — объем раствора сорбата, см3;

m — масса сорбента, г.

Исходную и остаточную концентрацию кадмия и свинца определяли методом ААС на атомно-абсорбционном спектрофотометре Shimadzu 6200. Результаты были обработаны с помощью программного обеспечения ORIGIN 50.

Изучение изменения сорбционной емкости сорбента от концентрации сорбата проводили в течение промежутка времени, необходимого для наступления равновесия.

Для количественного описания равновесия сорбции использовали модели изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха:

(8)

где с — равновесная концентрация растворенного вещества над адсорбентом, мкг/см3;

А — величина адсорбции, мг/г;

— емкость адсорбционного монослоя или предельная адсорбция, мг/г;

b — константа адсорбционного равновесия.

(9)

где А — величина адсорбции, мг/г;

с — равновесная концентрация адсорбата, мкг/см3;

К и n — эмпирические параметры, постоянные для адсорбента и адсорбата при данной температуре.

2.3.2 Исследование влияния температуры на процесс сорбции

Для исследования влияния температуры был использован сорбент, модифицированный 0,1%-ным раствором ПЭИ.

В пять стаканов помещали по 1 г сорбента и заливали 100 см3 растворов, содержащих ионы Pb2+, Cd2+ концентраций 100-500 мкг/мл при температурах 289, 298, 308 К. Температурный режим создавался и регулировался при помощи термостата. Обработка результатов осуществлялась аналогично п. 2.3.1.

2.3.3 Исследование влияния массы сорбента на процесс сорбции

Опыт проводился аналогично п. 2.3.1 с использованием сорбентов массой 0,1; 0,5; 1 г, модифицированных 0,1%-ным раствором ПЭИ.

2.3.4 Исследование влияния рН среды на процесс сорбции

Для исследования влияния рН среды был использован сорбент, модифицированный 1%-ным раствором ПЭИ. Сорбцию проводили при значениях рН, равных 2, 3, 4, 5, 6.

В пять стаканов помещали по 1 г сорбента и заливали 100 см3 растворов, содержащих ионы Pb2+, Cd2+ концентрациями 100 мкг/мл при температуре 298 К. Необходимая величина рН достигалась путем добавления 0,1 н HCl в растворы солей, измерение рН проводили с помощью иономера рХ-150МИ.

Исходную и остаточную концентрацию кадмия и свинца определяли методом ААС на атомно-абсорбционном спектрофотометре Shimadzu 6200. Обработку результатов проводили аналогично п. 2.3.1.

2.4 Методы физико-химического исследования

2.4.1 Атомно-абсорбционная спектроскопия

Атомно-абсорбционный анализ (атомно-абсорбционная спектрометрия), метод количественного элементного анализа по атомным спектрам поглощения (абсорбции). Через слой атомных паров пробы, получаемых с помощью атомизатора, пропускают излучение в диапазоне 190-850 нм. В результате поглощения квантов света атомы переходят в возбужденные энергетические состояния. Этим переходам в атомных спектрах соответствуют так называемые резонансные линии, характерные для данного элемента. Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера мерой концентрации элемента служит оптическая плотность A = lg(I/I), где I и I-интенсивности излучения от источника соответственно до и после прохождения через поглощающий слой.

1-источник излучения; 2-пламя; 3-монохрома гор; 4-фотоумножитель; 5-регистрирующий или показывающий прибор.

Рисунок 1 — Принципиальная схема пламенного атомно-абсорбционного спектрометра.

2.4.2 Сканирующая (растровая) электронная микроскопия

Поверхность сорбентов изучалась сканирующим электронным микроскопом (рис.2). В растровых электронных микроскопах электронный луч, сжатый магнитными линзами в тонкий (10нм) зонд, сканирует поверхность образца, формируя на ней растр из нескольких тысяч параллельных линий. Возникающее при электронной бомбардировке поверхности вторичные излучения (вторичная эмиссия электронов, оже-электронная эмиссия и др.) регистрируются различными детекторами и преобразуются в видеосигналы, модулирующие электронный луч.

Изображение в РЭМ получают, сканируя пучком электронов по поверхности образца. Сигнал собирают, усиливают и обрабатывают, после чего демонстрируют на экране монитора (рис. 2)

Рисунок 2 — Принципиальная схема работы растрового электронного микроскопа.

2.4.3 ИК — спектроскопия

Образцы сорбентов изучали методом ИК- спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Specord М80 (Карл Цейс, Йена), в виде пресстаблеток с КВr. Минералогический анализ проводили путем сопоставления полученных ИК — спектров с корреляционными диаграммами групповых частот, а так же с эталонами ИК — спектрами мономинералов [66].

2.4.4 рН метрия

рН-мeтрия — совокупность потенциометрических методов определения водородного показателя <#»905439.files/image020.gif»>1/2Н2

Потенциал водородного электрода <#»905439.files/image021.jpg»>

Рисунок 3 — Иономер рХ — 150 МИ

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Физико-химические и текстурные характеристики сорбентов

Из литературных данных мы выяснили, что перспективными сорбентами по отношению к ионам тяжелых металлов являются бентонитовые глины. Изучение физико-химических и текстурных свойств сорбентов является актуальным, т.к. позволяет получить подробную информацию о влиянии модификатора на сорбционную активность бентонитовой глины.

В работе была исследована бентонитовая глина Динозаврового месторождения (Восточно-Казахстанская область). Выбор мecторождeния иccлeдуeмого материала обуcловлeн тeм, что карьeры ужe построены, вблизи имeeтcя дорога, что позволяeт вecти добычу глиниcтого cырья бeз прeдваритeльных подготовитeльных работ и экономичecких затрат. В качестве модификаторов были использованы: полимер — полиэтиленимин (ПЭИ), и тиомочевина (T), т.к. они образуют устойчивые хелатные комлексы с целым рядом металлов и не токсичны.

**[Смотрите также:   Дипломная работа по теме "Анализ качества очистки поверхностных вод в городе Кириллове"](https://sprosi.xyz/works/diplomnaya-rabota-na-temu-analiz-kachestva-ochistki-poverhnostnyh-vod-v-gorode-kirillove-imwp/" \t "_blank)**

Модифицирование и приготовление сорбентов осуществлялось по методике, описанной в главе 2, п. 2.1.

В данной работе для исследований был иcпользован бeнтонит компании B-clay, характеристики которого представлены в таблице 1. Исходя из данных таблицы 1, можно сделать вывод о том, что бентонит — практически мономинеральное сырье, в составе которого содержится около 90 — 95% монтмориллонита.

Таблица 1 — Характеристики бентонита Динозаврового месторождения.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| № | Характеристики | Значение |
| 1 | Фракция (мм) | 0,07 |
| 2 | Монтмориллонит (%) | 90-95 |
| 3 | Массовая доля влаги (%) | 12 |
| 4 | Песок (%) | 1-2 |
| 5 | Индекс набухания (на 2г) | 24 |

Физико-химические и текстурные характеристики модифицированных сорбентов и исходной бентонитовой глины представлены в таблице 2.

Таблица 2 — Физико-химические характеристики бентонитовой глины (БГ) и модифицированных сорбентов: (БГ+ПЭИ), (БГ+T).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Характeриcтика | БГ | БГ+T |
| Влажноcть, % | 8,640 | 4,700 | 4,523 |
| Зольноcть, % | 6,460 | 25,320 | 19,536 |
| Удeльная повeрхноcть, м2/г | 2,892 | 26,598 | 14,230 |
| Cуммарный объeм пор по ацeтону, cм3/г | 29,050 | 18,350 | 12,850 |
| Адcорбционная активноcть по йоду, % | 30,675 | 36,78 | 20,32 |
| Суммарный объем пор по воде, см3/г | 3,295 | 1,125 | 3,102 |
| Удельный объем пор, см3/г | 0,001 | 0,014 | 0,003 |

Исходя из данных, представленных таблице 2, можно заметить, что модифицирование исходной бентонитовой глины значительно увеличивает такие характеристики, как зольность, удельная поверхность, адсорбционная активность по йоду и удельный объем пор. Отсюда можно сделать вывод о том, что модифицирование бентонита полиэтиленимином и тиомочевиной, приводит к преобладанию мезо- и микропор в структуре сорбента, тем самым увеличивая адсорбционную активность по отношению к ионам тяжелых металлов.

О морфологии и составе поверхности сорбентов, свидетельствуют данные, полученные методом СЭМ, которые представлены на рисунке 4(a-b).

a)                                                    b)

Рисунок 4 — Микрофотография исходной Бентонитовой глины (а) и модифицированной Полиэтиленимином (b)

Как видно из снимков, исходная БГ обладает более плотной структурой по сравнению с БГ модифицированной ПЭИ. Предполагается, что частицы полимера внедряются в межслойное пространство бентонита, тем самым увеличивая размер пор и обуславливая наличие пустотного пространства для заполнения их ионами ТМ.

Получение информации о присутствии в образце частиц полиэтиленимина на поверхности бентонита позволило использовать ИК-спектроскопию, данные которых представлены ниже.

Рисунок 5 — ИК-спектр исходной БГ.

Рисунок 6 — ИК спектр БГ+ПЭИ

При интерпретировании спектра исходного бентонита видно, что основные, проявленные на них, полосы относятся к валентным связям кремния с кислородом и водорода с кислородом. Об этом свидетельствует выраженная широкая полоса при 1027 см-1 соответствующая валентным колебаниям Si-О-Si тетраэдров кремнекислородного каркаса, а полосы 469 и 523 см-1 — деформационным колебаниям связей Ме-О. Полоса в интервале 798,7 см-1отвечает Si-О-Si колебаниям колец из SiO4 тетраэдров. Полосы поглощения в области 695 и 1448 см-1связаны с примесью кальцита. Интенсивная, растянутая полоса в интервале 2513-3427 и полоса 1639 см-1 относятся к ОН-валентным и деформационным колебаниям свободной и связанной воды.

В спектре модифицированного полиэтиленимином бентонита наблюдается уменьшение интенсивности полосы в области 1600 см-1, что говорит о снижении количества свободных ОН-групп, вероятно, за счет образования связи с полимером. Появление пика 3617см-1 свидетельствует о появлении первичного амина в модифицированном сорбенте. Также, можно заметить, что практически все значения частоты пиков уменьшаются, что говорит об увеличении расстояния связей между атомами сорбента, а именно связей Si — O, Si — O — Si, Si — O — Al.

3.2 Сорбционные характеристики сорбентов БГ, БГ+ПЭИ, БГ+T, по отношению к ионам металлов — Pb2+ и Cd2+

На рисунках 7 и 8 представлены результаты сорбции ионов Cd2+ и Pb2+исходной БГ, БГ + ПЭИ, БГ+Th. Степень извлечения ионов металлов исходным бентонитом составляет около 40%, введение модификатора в состав сорбента значительно повышает степень извлечения ионов металлов, сорбентом БГ+Th, степень извлечения ионов металлов повышается порядка 60%, сорбентом БГ+ПЭИ достигает практически 100%.

Рисунок 7 — Зависимость степени извлечения ионов Cd2+ от времени исходной БГ, БГ + Th и БГ+ПЭИ ( Т = 298 К, рН = 6, Сисх= 100 мкг/мл, СПЭИ=0,1%, СTh=0,1%).

Рисунок 8 — Зависимость степени извлечения ионов Pb2+ от времени исходной БГ, БГ + Th и БГ+ПЭИ ( Т = 298 К, рН = 6, Сисх= 100 мкг/мл, СПЭИ=0,1%, СTh=0,1%).

3.3 Влияние различных факторов на процесс сорбции ионов Cd2+ и Pb2+

3.3.1 Влияние концентрации модификатора

Было изучено влияние концентрации полиэтиленимина и тиомочевины в составе сорбента, результаты исследования которых представлены на рис 9-12.

Рисунок 9 — Зависимость степени извлечения ионов Cd2+ сорбентами, модифицированными Th концентраций 0,1; 0,5; 1% от времени (Т=298К, рН = 6, Сисх=100 мкг/мл).

Рисунок 10 — Зависимость степени извлечения ионов Pb2+ сорбентами, модифицированными Th концентраций 0,1; 0,5; 1% от времени (Т=298К, рН = 6, Сисх=100 мкг/мл).

Рисунок 11 — Зависимость степени извлечения ионов Cd2+ сорбентами, модифицированными ПЭИ концентраций 0,1; 0,5; 1% от времени (Т=298К, рН = 6, Сисх=100 мкг/мл).

Рисунок 12 — Зависимость степени извлечения ионов Pb2+ сорбентами, модифицированными ПЭИ концентраций 0,1; 0,5; 1% от времени (Т=298 К, рН = 6, Сисх=100 мкг/мл).

Исходя из полученных графиков, на рисунках 9-10 мы видим, что наименьшая концентрация тиомочевины даёт наилучшую степень извлечения. Вероятно, это связано с ухудшением физической адсорбции в связи с блокированием активных центров сорбента, вследствие чего степень извлечения ионов кадмия и свинца снижается. Из рисунков 11-12, можно сделать вывод о том, что концентрация полиэтиленимина практически не оказывает влияния на степень извлечения ионов металлов и при всех концентрациях достигается практически полное извлечение ионов свинца и кадмия. Поэтому, экономически целесообразно для дальнейших исследований использовать сорбент, содержащий минимальное количество ПЭИ, равное 0,1%.

В результате анализа данных, для дальнейших элементарных исследований был использован сорбент БГ+ПЭИ, т.к. степень извлечения ионов кадмия и свинца данным сорбентом составляет практически 100%.

3.3.2 Модели изотерм адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха

В работе, было изучено влияние исходной концентрации ионов металлов в интервале концентраций 100-500 мкг/мл на процесс сорбции, при температуре 298К. В результате, были получены следующие изотермы (рисунок 13), а также рассчитано значение максимальной адсорбции, которое составило 16 мг/г и 20 мг/г для кадмия и свинца, соответственно.

Рисунок 13 — Изотерма адсорбции ионов Cd2+ (a) и Pb2+ (b) модифицированным сорбентом на основе бентонита, содержащего 0,1 % ПЭИ.

По данным изотермам адсорбции можно узнать, как ионы металлов распределены между адсорбентом и жидкой фазой при равновесии в зависимости от концентрации. Наиболее часто применяемые модели описания процессов адсорбции на границе раздела фаз твердое тело — жидкость — это модели изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха.

Если адсорбция протекает в гомогенной системе с образованием мономолекулярного слоя сорбата без взаимодействия активных центров сорбента друг с другом, то данный процесс называется моделью Ленгмюра. Изотерма Фрейндлиха в свою очередь использует эмпирический характер и применяется для описания гетерогенных систем [68].

По экспериментальным данным, на рисунке 13(a-b), были представлены изотермы адсорбции ионов кадмия и свинца, рассчитанные при различных исходных концентрациях ионов металлов. На рисунке 14(а) представлена теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, на рисунке 14(б) — Фрейндлиха. Также были рассчитаны константы изотерм по теории Ленгмюра и Фрейндлиха: K — константа равновесия адсорбции, А∞ — предельная адсорбция, β и 1/n — константы изотермы Фрейндлиха (таблица 3). Как видно из таблицы 3, корелляционные коэффициенты ближе к единице в случае с изотермой Ленгмюра, отсюда следует что данный процесс описывается теорией Ленгмюра, для иона кадмия и свинца [69].

a)

b)

Рисунок 14 — Модели изотерм адсорбции ионов Cd2+ и Pb2+Ленгмюра (a) и Фрейндлиха (b).

Таблица — 3. Характеристики изотерм адсорбции ионов металлов модифицированным сорбентом при Т = 298К.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ион металла | Теория Ленгмюра | | | Теория Фрейндлиха | | |
|  | K, л/мг | A∞, мг/л | R2 | β | 1/n | R2 |
| Cd2+ | 0,1422 | 15,8 | 0,973 | 5,82 | 4,8 | 0,847 |
| Pb2+ | 0,1082 | 11,6 | 0,941 | 3,4814 | 0,83 | 0,783 |

3.3.3 Влияние температуры

Процесс сорбции ионов кадмия и свинца модифицированным сорбентом был исследован при трех температурах: 277К, 298К и 308К.

Изучение влияния температуры позволило рассчитать константы скорости сорбции, скорости сорбции и энергии активации процесса, результаты которых представлены на рисунках 15-16 и в таблице 4.

Рисунок 15 — Зависимость степени извлечения ионов Cd2+ сорбентом БГ+ПЭИ при различных температурах от времени. (рН = 6, Сисх = 100 мкг/мл, Спэи = 0,1%).

Рисунок 16 — Зависимость степени извлечения ионов Pb2+ сорбентом БГ+ПЭИ при различных температурах от времени. (рН = 6, Сисх = 100 мкг/мл, Спэи = 0,1%).

Данные, представленные на рисунках 15 и 16 показали, что изменение температуры мало влияет на процесс сорбции ионов. Это, возможно, свидетельствует о хемосорбционном механизме и образовании комплекса между сорбентом и сорбатом.

Исследование влияния температуры на процесс сорбции позволило рассчитать кинетические характеристики процесса сорбции, результаты которых представлены в таблице 4.

Таблица 4 — Кинетические характеристики сорбции ионов Cd2+и Pb2+ модифицированным бентонитом.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Ион металла | Т, K | K, мин-1 | w, мкг/мл\*мин | Еа, кДж/моль |
| Cd2+ | 277 | 0,062 ± 0,002 | 1,22 | 5,285 |
|  | 298 | 0,079 ± 0,004 | 1,38 |  |
|  | 308 | 0,082 ± 0,001 | 1,63 |  |
| Pb2+ | 277 | 0,041 ± 0,001 | 0,47 | 12,795 |
|  | 298 | 0,047 ± 0,002 | 1,94 |  |
|  | 308 | 0,064 ± 0,003 | 2,22 |  |

Данные из таблицы 4 показывают, что с ростом температуры увеличиваются константы скорости процесса. Увеличение скорости сорбции, предположительно, связано с увеличением активности ионов ТМ в растворе а также ростом активных участков сорбции вследствие нарушения некоторых внутренних связей на поверхности сорбента [70].

Для определения термодинамических характеристик, таких как, константы равновесия, энтальпия, энтропия и энергия Гиббса были рассчитаны важнейшие характеристики изотерм адсорбции при различных температурах.

По данным таблицы 5, видно, что наиболее оптимальной температурой является 308К для ионов кадмия и 298К для ионов свинца, при которых константы равновесия и значения максимальной адсорбции максимальны. Данные таблицы показывают, что корелляционные коэффициенты ближе к единице по теории Ленгмюра для всех температур, как для иона кадмия, так и для свинца.

Таблица 5 — Характеристики изотерм адсорбции ионов металлов модифицированным сорбентом при различных температурах.

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ион металла | Теория Ленгмюра | | | | Теория Фрейндлиха | | |
|  | T,K | K, л/мг | А∞, мг/л | R2 | β | 1/n | R2 |
| Cd2+ | 277 | 0,2682 | 15,6 | 0,965 | 5,05 | 4,2 | 0,836 |
|  | 298 | 0,1422 | 15,8 | 0,973 | 5,82 | 4,8 | 0,847 |
|  | 308 | 0,1854 | 17,8 | 0,998 | 4,78 | 3,23 | 0,968 |
| Pb2+ | 277 | 0,460 | 5,8 | 0,923 | 2,26 | 0,51 | 0,888 |
|  | 298 | 0,1082 | 11,6 | 0,941 | 1,48 | 0,73 | 0,783 |
|  | 308 | 0,92 | 6,7 | 0,867 | 3,45 | 0,98 | 0,640 |

Чтобы объяснить влияние температуры на адсорбцию ионов металлов на сорбенте БГ+ПЭИ, были рассчитаны термодинамические параметры: свободная энергия Гиббса (ΔG), энтальпия (ΔH) и энтропия (ΔS). Результаты термодинамических расчетов указаны в таблице 6.

Таблица 6 — Термодинамические характеристики сорбции ионов Cd2+ и Pb2+ модифицированным бентонитом.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Ион металла | ΔH, кДж/моль | ΔG, кДж/моль | ΔS, Дж/моль\*К |
| Cd2+ | -11,2362 | 4,0595 | -54,9795 |
| Pb2+ | 45,5412 | 2,5036 | 139,6923 |

Из данных таблицы 6, видно, что отрицательное значение энтальпии для иона кадмия подтверждает экзотермический характер, это говорит о том, что реакция проходит с выделением теплоты. Положительное значение энтальпии показывает, что сорбция иона свинца являются эндотермическими по своей природе. Повышение температуры, носит диффузионный характер, который является эндотермическим процессом, т.е. рост температуры благоприятствует миграции ионов Cd2+ и Pb2+ в частицы сорбента БГ+ПЭИ.

Положительные значения свободной энергии Гиббса указывают на то, что сорбция ионов Cd2+ и Pb2+на поверхности сорбента не является самопроизвольным.

Положительное значение энтропии для иона свинца показывает увеличенную хаотичность на границе раздела фаз твердое тело/ жидкость во время адсорбционного процесса. Отрицательное значение изменения энтропии является показателем уменьшения хаотичности на границе раздела твердое тело/жидкость во время сорбции.

3.3.4 Влияние массы сорбента

Также, в данной работе мы исследовали оптимальную массу сорбента, для наиболее полного извлечения ионов кадмия и свинца, которая составила 1г на 100 см3 раствора соли металла для кадмия и свинца. На нижеприведённых графиках представлены результаты расчётов.

Рисунок 17 — Зависимость степени извлечения ионов Cd2+различными массами модифицированного сорбента от времени (Т=298К, рН = 6, Сисх = 100мкг/мл, СПЭИ = 0,1%).

Рисунок 18 — Зависимость степени извлечения ионов Pb2+различными массами модифицированного сорбента от времени (Т=298К, рН = 6, Сисх = 100мкг/мл, СПЭИ = 0,1%).

3.3.5 Влияние рН среды

В работе было исследовано оптимальное значение pH для более полного сорбирования ионов металлов. Зависимость степени адсорбции от кислотности среды изучалась при рН от 2 до 6.

Рисунок 19 — Зависимость адсорбции ионов Cd2+ (a) и Pb2+(b) от рН среды (Т=298К, Сисх = 100мкг/мл, Спэи = 0,1%).

Как видно из данных рисунков, увеличение рН способствует росту степени адсорбции для обоих металлов, достигая максимума при рН = 6. Вероятно, это связано с большей концентрацией ионов Н+ при низких значениях рН, создавая при этом конкуренцию ионам Pb2+и Cd2+ на отрицательно заряженной поверхности сорбента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1.Определено, что модифицирование бентонитовой глины полиэтиленимином (ПЭИ) увеличивает сорбционную активность природного минерала по отношению к ионам Cd2+ и Pb2+, степень извлечения которых повышается до (97±2)%, значения максимальной адсорбции составили 16 мг/г и 20 мг/г для кадмия и свинца соответственно.

2. Установлено, что полученный в работе сорбент БГ+Th является малоэффективным в процессе извлечения ионов Cd2+ и Pb2+ т.к. степень извлечения данным сорбентом, составляет 60±2%.

3. При анализе физико-химических и текстурных характеристик полученного сорбента установлено, что введение полиэтиленимина в состав бентонитовой глины значительно расширяет поры сорбента и увеличивает его удельную поверхность с 2,892 до 26,598 м2/г.

. На основе результатов по исследованию влияния различных факторов на процесс сорбции ионов Cd2+ и Pb2+ определены оптимальные значения проведения сорбции: оптимальная концентрация модификатора (ПЭИ) в составе сорбента, которая составила 0,1%, Т =298К, масса сорбента — 1г на100см3 раствора для кадмия и свинца соответственно, рН=6.0.

. Установлено, что процесс сорбции ионов Cd2+ и Pb2+ сорбентом БГ-ПЭИ описывается моделью Ленгмюра.

. Рассчитаны кинетические характеристики процесса сорбции. Показано, что константы скорости при увеличении температуры увеличиваются незначительно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1.            Уваров П. Ю. Какие бывают сточные воды — это загрязненные воды, требующие очистки // Экология. — 2013. — С. 236-312.

.              Скальный А.В. Микроэлементозы человека (диагностика и лечение) // Школа ботанической медицины. — М., 1999. — С. 92-93.

.              Е.П. Загорская, Очистка сточных вод на промышленных предприятиях г.Тольятти // Журнал — мир науки, культуры, образования. — 2012. — Вып.1. — 28c.

4.       Cоколова В.Н. Охрана производcтвeнных cточных вод и утилизация оcадков // Cтройиздат. — М., 1996.- 325 c.

5.            Батухтина Н.Г. Санитарная гидротехника. Методические указания к лабораторным работам: КГТУ. — Калининград, 2008. — 196 с.

6.       Черткова Е. Л. Методы очистки сточных вод. Классификация и показатели стоков // Экология. — 2012. — С. 238-312.

.        Авцын А.П. Микроэлементозы человека //- М.: Медицина. 1991. — 496 с.

8.       Л.А. Альжанова, Ю.И. Винокуров, А.С. Сейтказиев, З.Е. Бимурзаева, Фосфор в сточных водах города Тараз // Журнал — мир науки, культуры, образования <https://cyberleninka.ru/journal/n/mir-nauki-kultury-obrazovaniya>, выпуск № 4-1 / 2010 — 270 c.

.        Марченко А.Л., Христофорова Н.К., Чернова E.H. Приморье — Сравнительная характеристика содержания тяжелых металлов в массовых видах рыб южного Приморья // Материалы международной научно-практической конференции в области экологии и безопасности жизнедеятельности «Дальневосточная весна» (г. Комсомольск — на Амуре, 27 апреля 2006). Комсомольск-на-Амуре//ГОУВПО «КнАГТУ», 2006. — С. 181 — 184

.        Ваганов А.С. Содержание тяжелых металлов в тканях и органах леща Куйбышевского водохранилища / А.С. Ваганов, Е.С. Ваганова, Е.С. Климов // Тез. докл. Всерос. научно-практической конф. «Экологические проблемы промышленных городов», Саратов, 2011. Саратов: СГТУ, 2011. — С. 32-34.

.        Говоркова Л.К. Выявление факторов накопления тяжелых металлов в органах рыб различных трофических групп (на примере Куйбышевского водохранилища): Автореф. дис… канд. биолог, наук / Л.К. Говоркова; Казанский гос. ун-т. Казань, 2004 — 24 с.

.        Говоркова Л.К Опасность загрязнения промысловых рыб Куйбышевского водохранилища тяжелыми металлами / Л.К. Говоркова, Н.Ю. Степанова, O.K. Анохина, О.Г. Яковлева, В.З. Латыпова // Безопасность жизнедеятельности. 2004. — №2. — С.45-51.

.        Воробьев Д.В. Биогенная миграция металлов в грунтах, воде и растениях Нижней Волги /Воробьев Д.В., Андрианов В.А., Осипов Б.Е.// Сб. статей (Составители: В.П. Пилипенко и А.В. Федотова). Астрахань. Издательский дом Астраханского госуниверситета, ч.II. 2007. — С. — 16-22.

.        Будников Г.К., Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем // Журнал — Казанский государственный университет — 1998. — 23с.

15.           Красногорская Н. Н., Пестриков С. В., Легуше Э. Ф., Сапожникова Е. Н., Анализ эффективности реагентных методов удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод // Безопасность жизнедеятельности. 2004. №3. С. 21-23.

16.     Игнатов Б. М. Химическая очистка сточных вод — эффективный метод водоочистки. — URL: <#»905439.files/image042.jpg»>

|  |
| --- |
| [Вернуться в библиотеку по экономике и праву: учебники, дипломы, диссертации](http://учебники.информ2000.рф/index.shtml)  [Рерайт текстов и уникализация 90 %](http://учебники.информ2000.рф/rerait-diplom.shtml)  [Написание по заказу контрольных, дипломов, диссертаций. . .](http://учебники.информ2000.рф/napisat-diplom.shtml) |