

Модифицированные сорбенты на основе шлама содового производства для извлечения ионов тяжёлых металлов из водных растворов и сточных вод

© 2018. И. С. Глушанкова, д. т. н., профессор,
Е. В. Калинина, к. т. н., доцент, Е. Н. Демина, студент,
Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, Россия, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29,
e-mail: irina_chem@mail.ru, kalininaelena1@rambler.ru,
ekaterina-demina00@mail.ru

Очистка промышленных и поверхностных сточных вод от ионов тяжёлых металлов (ИТМ) до нормативных требований к сбросу очищенных сточных вод в природные водоёмы является одной из сложных экологических и технологических проблем. Для глубокой очистки сточных вод от ИТМ наиболее перспективно использование дешёвых сорбентов, полученных из отходов производства. Одним из многотоннажных отходов технологии неорганических веществ является шлам, образующийся при получении кальцинированной соды аммиачным методом Сольве. В настоящее время шламы складываются в шламонакопителях и являются длительным источником загрязнения объектов окружающей среды. Научные разработки по утилизации шламов с получением строительных материалов и др. не нашли широкого практического использования, что связано с неоднородностью гранулометрического и химического состава отходов.

Проведённый рентгенофазовый анализ и исследования физико-химических и химических свойств образцов отходов показал, что его основными компонентами являются карбонат кальция (кальцит) и гидроксид кальция (портландит). Известно, что природный карбонат кальция (известняк, доломит) способен к извлечению ИТМ из водных растворов с образованием менее растворимых основных солей, карбонатов, и гидроксокарбонатов ТМ. Установлено, что образцы шлама обладают высокой сорбционной активностью при извлечении ионов меди (II) и цинка из низко концентрированных растворов (сорбционная ёмкость из растворов с концентрацией ИТМ 50 мг/дм³ по ионам меди составляет 35,0 мг/г, сорбционная ёмкость по ионам цинка – 40 мг/г). Для повышения эксплуатационных свойств образцов шлама разработан способ его модификации с получением гранулированного сорбента, заключающийся в обработке отхода силикатом натрия. Исследовано влияние дозы силиката натрия в составе сорбента на механическую прочность и сорбционные свойства полученных образцов. Установлено, что введение 8,6% SiO₂ в шлам приводит к повышению механической прочности на истирание с 50 до 80%, и не оказывает значительного влияния на сорбционную активность материала. Выявлены кинетические и сорбционные закономерности извлечения ионов меди (II) и цинка на модифицированных сорбентах. На основании анализа полученных изотерм адсорбции определены константы адсорбционного равновесия и максимальные величины адсорбции ($A_{\max}(\text{Cu}^{2+}) = 50,8$ мг/г; $A_{\max}(\text{Zn}^{2+}) = 97,1$ мг/г). Полученные сорбционные материалы можно рекомендовать для очистки поверхностных и сточных вод от ИТМ.

Ключевые слова: ионы тяжёлых металлов, шлам содового производства, карбонат кальция, сорбенты, сорбционная ёмкость.

Modified sorbents based on soda production sludge for extracting ions of heavy metals from aqueous solutions waste water

© 2018. I. S. Glushankova ORCID: 0000-0003-3376-8000,
E. V. Kalinina ORCID: 0000-0003-2360-5750, E. N. Demina ORCID: 0000-0002-1194-4459,
Perm National Research Polytechnic University,
29 Komsomolsky Prospect, Perm, Perm Region, Russia, 614990,
e-mail: irina_chem@mail.ru, kalininaelena1@rambler.ru,
ekaterina-demina00@mail.ru

The purification of industrial and surface wastewater from heavy metal ions (HMI) to requirements for the discharge of treated wastewater into natural waters is one of the most complicated environmental and technological problems. For the deep purification of waste water from the HMI, the use of cheap sorbents obtained from production waste is the most promising. One of the many-tonnage wastes of technology of inorganic substances is the sludge formed in the production of soda by the ammonia Solvay's method. Currently, sludge is stored in sludge accumulators and is a long-term source of pollution of environmental objects. Scientific developments in the utilization of slimes with the production of building

materials, etc., have not found wide practical use, which is due to the heterogeneity of the granulometric and chemical composition of the waste. Carried out X-ray phase analysis and studies of the physicochemical and chemical properties of waste samples showed that its main components are calcium carbonate (calcite) and calcium hydroxide (portlandite). It is known that the natural mineral limestone efficiently extracts HMI from aqueous solutions with the formation of less soluble basic salts, carbonates, and hydroxy carbonates of HM. It has been established that sludge samples have high sorption activity when copper(II) and zinc ions are extracted from low concentrated solutions (sorption capacity for copper ions is 35.0 mg/g, sorption capacity for zinc ions is 40 mg/g). To increase the operational properties, a method has been developed for the production of a modified granular sorbent based on the sludge of soda production, consisting in treating with sodium silicate. The effect of a dose of sodium silicate in the sorbent composition on the mechanical strength and sorption properties of the obtained samples was studied. It has been established that the introduction of 8,6% SiO₂ into the sludge leads to an increase in the mechanical strength by 50–80%, and does not have a significant effect on the sorption activity of the material. The kinetic and sorption regularities of extraction of copper(II) ions and zinc on modified sorbents are revealed. Based on the analysis of the adsorption isotherms obtained, the adsorption equilibrium constants and maximum adsorption values ($A_{max}(\text{Cu}^{2+}) = 50.8 \text{ mg/g}$; $A_{max}(\text{Zn}^{2+}) = 97.1 \text{ mg/g}$) were determined. Obtained sorption materials can be recommended for wastewater treatment from HMI.

Keywords: heavy metals ions, soda production sludge, calcium carbonate, sorbents, sorption capacity.

Очистка промышленных и поверхностных сточных вод от ионов тяжёлых металлов (ИТМ) до нормативных требований к сбросу очищенных сточных вод в природные водоёмы является одной из сложных экологических и технологических проблем. Для этих целей в настоящее время используются методы ионного обмена [1–6], адсорбции [7–9], мембранные (наночелювчатая и обратный осмос) и электрохимические процессы [1, 4].

Каждый из перечисленных методов обладает рядом преимуществ и недостатков. Так мембранные и электрохимические методы очистки сточных вод целесообразно использовать для локальной очистки сточных вод небольшого объёма. При использовании мембранных технологий возникает проблема утилизации концентратов.

С учётом принципов устойчивого развития, циркулярной экономики (экономики замкнутого цикла), а также утверждённой Правительством РФ «Стратегией развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления» для глубокой очистки сточных вод от ИТМ наиболее перспективно использование дешёвых природных материалов и сорбентов, полученных из отходов производства.

В настоящее время этой проблеме уделяется значительное внимание, и обзор научно-технической информации показал, что для очистки воды от тяжёлых металлов (ТМ) используются:

- природные материалы (древесный уголь, антрацитовая крошка, дроблёный керамзит, модифицированные глины, цеолиты, известняки, доломиты и др.) [9–14];

- активные угли, полученные термической деструкцией полимерных отходов,

скорлупы орехов, рисовой шелухи, отходов сельского хозяйства и др. [1, 2, 9];

- шлаки, шламы водоподготовки, фосфогипс и др. [15].

Для модифицирования отходов применяются методы кислотной и щелочной обработки, а также используются связующие компоненты, гидрофобизирующие добавки с целью получения гранулированных композиционных материалов.

Одним из многотоннажных отходов технологии неорганических веществ является шлам, образующийся при получении кальцинированной соды аммиачным методом Сольве. Так, в Пермском крае в г. Березники в шламонакопителях складировано более 50 млн т отходов, основным компонентом которых является карбонат кальция.

Несмотря на имеющиеся научные разработки по утилизации и переработке шламов с получением асфальтобетонов, стеновых и древесно-цементных материалов, силикатного кирпича, они не нашли широкого практического использования, что связано с неоднородностью гранулометрического и химического состава шламов, зависящих от продолжительности депонирования отходов, изменения технологических параметров, климатических факторов и др. [16].

Расширение областей использования отходов и ассортимента продуктов на их основе является актуальной экологической и технологической задачей.

Анализ научно-технической информации показал, что природные материалы на основе карбоната кальция (известняк, доломит, кальцит, мрамор) способны к поглощению ИТМ [14, 15, 17].

Целью настоящего исследования являлась разработка способа получения модифициро-

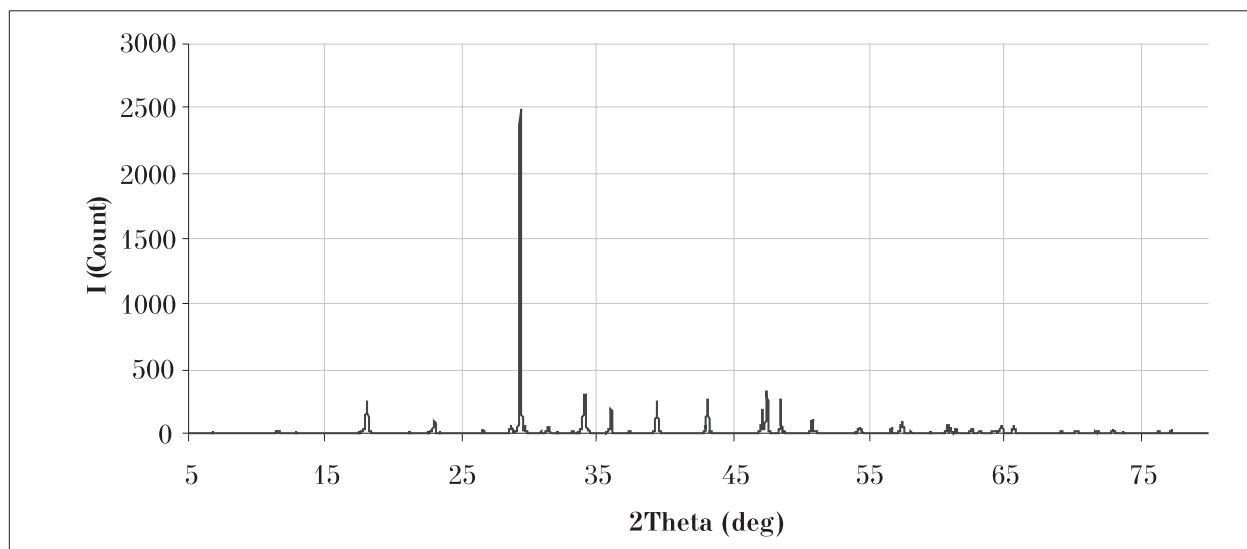


Рис. 1. Рентгенограмма образца шлама содового производства
 Fig. 1. X-ray diffraction sample of soda sludge

Таблица 1 / Table 1

Количественное соотношение кристаллических фаз в образце шлама содового производства
 The quantitative ratio of the crystal phases in a sample of soda production sludge

Фаза Phase	Массовое соотношение фаз, % Mass ratio of phases, %	
	ШСП Sample soda sludge	МС-1 Modified sorbent
CaCO ₃ (минерал «Calcite», простран-ственная группа R-3c, тригональная кристаллическая структура) / Mineral «Calcite», space group R-3c, trigonal crystal structure	84,8	87,3
Ca(OH) ₂ (минерал «Portlandite», пространственная группа P-3m1, тригональная кристаллическая структура) / Mineral «Portlandite», space group P-3m1, trigonal crystal structure	15,2	12,7

ванного гранулированного сорбента на основе отходов содового производства для извлечения ИТМ из водных растворов и сточных вод.

Объекты и методы исследования

Для экспериментальных исследований были отобраны образцы шлама содового производства (ШСП) пятилетнего срока складирования, частично отмытого атмосферными осадками от водорастворимых солей, размером гранул 0,25–0,50 мм. По стандартным методикам были исследованы химический и рентгенофазовый состав образцов отхода, а также проведён анализ водных вытяжек шлама (соотношение шлам : вода – 1:10) по следующим показателям: pH водной вытяжки, содержание хлорид-, сульфат-, карбонат-ионов, ионов кальция и магния, сухой остаток. Определён класс опасности отхода. По классификатору МПР образцы относятся к 5 классу опасности.

Усреднённый состав шлама (в пересчёте на сухой): CaCO₃ – 58,0%; MgCO₃ – 14%; Ca(OH)₂ – 12,0%; CaCl₂ – 4,0%; SiO₂ – 4,5%, Al₂O₃ – 3,2%; CaSO₄ – 4,3%. Значение pH водной вытяжки шлама составило 8,2.

Исследование фазового состава образца ШСП проводилось с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 японской фирмы «Shimadzu» с программным обеспечением «XRD 6000/7000 Ver. 5.21». Определение фазового состава анализируемого образца проводилось с использованием базы данных «ICDD PDF-4+, 2016». Рентгенограмма образца ШСП представлена на рисунке 1.

Наиболее интенсивные пики на рентгенограмме образца являются характеристическими для следующих веществ: CaCO₃ (минерал «Calcite», тригональная кристаллическая структура, d = 3,031 Å) и Ca(OH)₂ (минерал «Portlandite», тригональная кристаллическая структура). Количественное соотношение

основных фаз в пробе представлено в таблице 1.

Для возможности использования образцов шлама в качестве загрузки сорбционных фильтров или кассет, повышения механической прочности частиц шлама и получения гранулированных сорбентов исходный шлам модифицировали введением в него связующего компонента – раствора жидкого стекла (концентрация силиката натрия в пересчёте на SiO₂ 28%). Обработанные жидким стеклом образцы гранулировали методом экструзии и высушивали на воздухе.

На высушенных при 105 °С образцах ШСП и модифицированных гранулированных образцах в статических условиях при перемешивании исследовалась адсорбция ионов меди(II) и цинка из модельных растворов, содержащих 50–500 мг/дм³ ионов, на основании полученных данных строили изотермы адсорбции. Для определения констант адсорбционного равновесия полученные изотермы были представлены в координатах уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра [17, 18].

В связи с тем, что извлечение ИТМ на образцах шламов протекает в результате сложного гетерогенного диффузионного процесса, исследовалась зависимость сорбционной ёмкости сорбента от времени контакта.

Динамические испытания образцов проводили в сорбционных колонках диаметром 12 мм с высотой слоя сорбента от 100 до 500 мм. Анализируемый раствор пропускали через слой сорбента со скоростью 2 м/ч до полного проскока извлекаемого иона в фильтрат.

По полученным данным строили выходные кривые сорбции и определяли динамическую ёмкость сорбента.

Результаты исследований и обсуждения

Анализ научно-технической информации показал, что на карбонатсодержащих минералах (известняк, доломит) возможны адсорбция ИТМ в виде малорастворимых основных солей, гетерогенное замещение ионов кальция на ИТМ с образованием менее растворимых карбонатов, или гидрокарбонатов ТМ [14].

В присутствии гидроксида кальция, содержащегося в ШСП, возможно также образование малорастворимых гидроксидов. Теоретически возможность протекания подобных процессов определяется на основе данных о величине ПР – произведения растворимости малорастворимого соединения. [19]. Проведён термодинамический анализ возможных процессов образования малорастворимых соединений ТМ в присутствии карбоната и гидроксида кальция и рассчитаны остаточные концентрации ИТМ в водном растворе. Результаты расчётов представлены в таблице 2.

Проведённый анализ и сравнение остаточных расчётных концентраций в воде с ПДК_{рыбхоз} свидетельствует о том, что использование шлама может обеспечить очистку сточных вод от ионов железа(III) и железа(II), меди(II), цинка до требований к сбросу в водоём рыбохозяйственного назначения. Следует отметить, что большинство ИТМ вследствие гидролиза

Таблица 2 / Table 2

Расчётная растворимость гидроксидов и карбонатов тяжёлых металлов
Estimated solubility of hydroxides and carbonates of heavy metals

ИТМ ions heavy metals	ПР MeCO ₃ SPC MeCO ₃	Растворимость MeCO ₃ , моль/дм ³ Solubility, mol/dm ³	Остаточная концентрация мг/дм ³ Residual concentration, mg/dm ³	ПР Me(OH) _n SPC Me(OH) _n	Растворимость Me(OH) _n , моль/дм ³ Solubility, mol/dm ³	Остаточная концентрация, мг/дм ³ Residual concentration, mg/dm ³
Ca ²⁺	3,8 · 10 ⁻⁹	6,16 · 10 ⁻⁵	2,46	5,5 · 10 ⁻⁶	1,11 · 10 ⁻²	44,4
Fe ²⁺	3,5 · 10 ⁻¹¹	5,9 · 10 ⁻⁶	0,33	8,0 · 10 ⁻¹⁶	1,4 · 10 ⁻⁵	7,8 · 10 ⁻⁴
Fe ³⁺	–	–	–	6,3 · 10 ⁻³⁸	2,5 · 10 ⁻¹³	1,39 · 10 ⁻⁵
Cu ²⁺	2,5 · 10 ⁻¹⁰	1,58 · 10 ⁻⁵	1,0	2,2 · 10 ⁻²⁰	1,75 · 10 ⁻⁷	0,01
Mn ²⁺	1,8 · 10 ⁻¹¹	4,24 · 10 ⁻⁶	0,23	4,0 · 10 ⁻¹⁴	2,13 · 10 ⁻⁵	0,10
Pb ²⁺	7,5 · 10 ⁻¹⁴	2,74 · 10 ⁻⁷	0,57	3,2 · 10 ⁻¹⁶	4,34 · 10 ⁻⁶	0,9
Zn ²⁺	1,45 · 10 ⁻¹¹	3,8 · 10 ⁻⁶	0,25	1,2 · 10 ⁻¹⁷	1,44 · 10 ⁻⁶	0,0093
Cd ²⁺	1,0 · 10 ⁻¹²	1 · 10 ⁻⁶	0,112	2,2 · 10 ⁻¹⁴	1,75 · 10 ⁻⁵	1,96
Co ²⁺	1,05 · 10 ⁻¹⁰	1 · 10 ⁻⁵	0,59	1,6 · 10 ⁻¹⁵	7,3 · 10 ⁻⁶	0,436

Примечание: ПР – произведение растворимости малорастворимого соединения.
Note: SPC – solubility product constant of a slightly soluble compound.

Таблица 3 / Table 3

Характеристики полученных гранулированных образцов
Characteristics of the obtained granular samples

Показатель Index	Доля оксида кремния SiO ₂ в образце, % The fraction of silicon oxide SiO ₂ in the sample, %			
	0 (ШСП) sample soda sludge	8,6 (МС-1) MS-1	13,8 (МС-2) MS-2	18,4 (МС-3) MS-3
Сорбционная ёмкость по Cu ²⁺ , мг/г Sorption capacity according to Cu ²⁺ , mg/g	30,1±3,0	28,8±2,9	26,6±2,6	24,6±2,4
Сорбционная ёмкость по Zn ²⁺ , мг/г Sorption capacity according to Zn ²⁺ , mg/g	35,0±3,5	31,1±3,1	29,0±2,9	27,0±2,8
Механическая прочность, % Mechanical strength, %	< 50	80±4	85±4	90±4

образуют малорастворимые основные соли, гидроксокарбонаты ТМ, например, соединения типа CuCO₃ · Cu(OH)₂, которые характеризуются более низкой растворимостью в воде (растворимость CuCO₃ · Cu(OH)₂ составляет 1,2 · 10⁻⁸ моль/дм³, растворимость основных карбонатов свинца – 2,2 · 10⁻⁸ моль/дм³).

В работе исследовалась адсорбция ионов меди(II) и цинка на образцах ШСП и модифицированных сорбентах. Сорбционная ёмкость высушенных при 105 °С образцов ШСП определялась при извлечении ионов меди(II) и цинка из модельных растворов с концентрацией 50 мг/дм³ и составила по ионам меди(II) 35,0 мг/г, по ионам цинка – 40,0 мг/г.

При получении модифицированных сорбентов на основе ШСП исследовали влияние дозы жидкого стекла в пересчёте на оксид кремния на механическую прочность и сорбционную активность полученных образцов по отношению к ионам меди(II) и цинка (табл. 3).

Установлено, что оптимальная доля SiO₂ в образцах должна составлять 8,6–14,0%, при этом механическая прочность образцов увеличивается на 30–35%. Введение связующего компонента не оказывает значительного влияния на сорбционную активность материала. Проведённый рентгенофазовый анализ образца МС-1 показал, что при обработке ШСП жидким стеклом не произошло формирование новых кристаллических фаз (табл. 1), т. е. жидкое стекло является аморфным связующим и не образует прочных кристаллических соединений с компонентами шлама, чем, по-видимому, и объясняется незначительное влияние связующего на сорбционную ёмкость модифицированных образцов.

Введение связующего не только позволило получить гранулированный материал, но и значительно повысить его химическую устой-

чивость. Проведённые эксперименты показали, что полученные модифицированные образцы устойчивы в слабокислых средах (рН = 2–4). При рН = 3 экстракция ионов кальция из образцов сорбентов снизилась по сравнению с образцами ШСП более чем в 40 раз.

Извлечение ионов ТМ на модифицированных образцах протекает в результате сложного гетерогенного диффузионного процесса, что оказывает значительное влияние на скорость адсорбции. В ходе проведения исследований изучалась кинетика процесса извлечения ионов меди(II) и цинка на образце МС-1. Полученные зависимости адсорбционной ёмкости по ИТМ от времени представлены на рисунке 2а.

Время достижения адсорбционного равновесия при извлечении ионов меди составляет 6 часов (рис. 2а), при извлечении ионов цинка – более 15 часов, что свидетельствует как о сложности и длительности протекающих процессов, связанных с формированием новых кристаллических фаз, так и различном механизме адсорбции ионов меди и цинка на модифицированном сорбенте.

Установлена линейная зависимость lgA от времени контакта при извлечении ионов меди(II) (рис. 2б), т. е. скорость адсорбции ионов меди может быть описана кинетическим уравнением первого порядка. На основании экспериментальных данных рассчитана константа скорости адсорбции – K_{cu} = 0,25 1/ч.

Полученные на образце МС-1 изотермы адсорбции ионов меди(II) и цинка были представлены в координатах уравнений Фрейндлиха ($A = K_q C^n$) и Ленгмюра ($A = A_{MAX} \cdot \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C}$)

и рассчитаны основные константы, позволяющие определить величину адсорбции при различных равновесных концентрациях ИТМ в растворе, а также максимальную величину

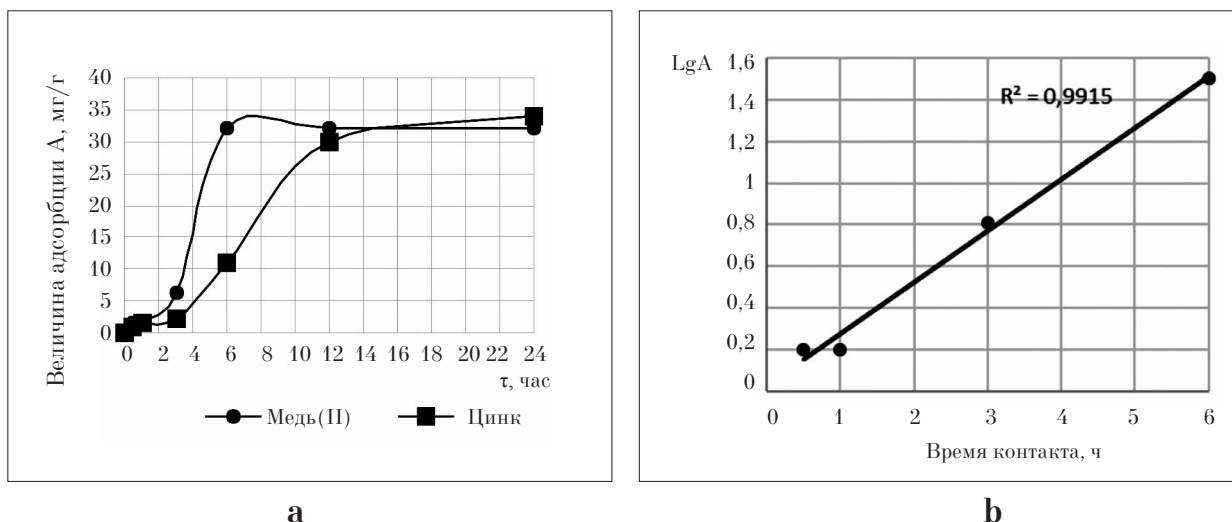


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции ионов меди(II) и цинка на образце МС-1: а) кинетическая кривая; б) кинетическая кривая извлечения ионов меди, построенная в координатах уравнения первого порядка
Fig. 2. Kinetic curves of adsorption of copper(II) ions on the MS-1 sample: а) kinetic curve; б) kinetic curve constructed in the coordinates of the first-order equation

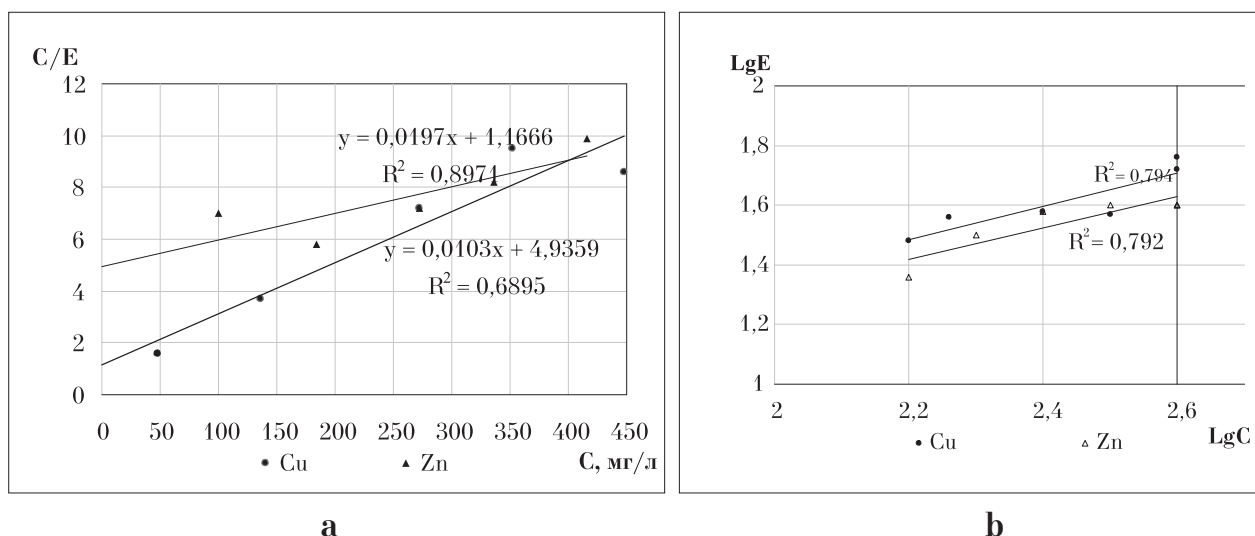


Рис. 3 Изотермы адсорбции ионов меди и цинка представленные в координатах уравнения Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б)
Fig. 3. Isotherms of adsorption of copper and zinc ions are represented in the coordinates of the equation of Langmuir (a) and Freundlich (b)

Таблица 4 / Table 4

Постоянные в уравнениях Фрейндлиха и Ленгмюра при извлечении ионов меди и цинка на образце МС-1 / Constants in the Freundlich and Langmuir equations in the extraction of copper and zinc ions on a sample of MS-1

ТМ НМ	Постоянные в уравнении Фрейндлиха Constants in the Freundlich equation		Постоянные в уравнении Ленгмюра Constants in the Langmuir equation	
	K_f	n	A_{max}	K_L
Zn	1,7	0,58	97,1	0,051
Cu	3,1	0,49	50,8	0,023

Примечание: A_{max} – максимальная величина адсорбции, мг/г, K_L – константа адсорбционного равновесия.
 Note: A_{max} – the maximum value of adsorption, mg/g, K_L – the adsorption equilibrium constant.



Рис. 4. Фильтрующие кассеты для очистки поверхностных вод
Fig. 4. Filter cassettes for surface water treatment

адсорбции ТМ. Результаты представлены на рисунке 3 и в таблице 4.

Процесс извлечения ионов меди на модифицированном сорбенте МС-1 с высокой степенью достоверности аппроксимируется (коэффициент корреляции $-0,90$) уравнением Ленгмюра, которое описывает процессы мономолекулярной адсорбции на энергетически однородной поверхности, а также физическую адсорбцию в микропорах активных углей [17].

Поглощение ионов цинка на МС-1 с высоким коэффициентом корреляции описывается эмпирическим уравнением Фрейндлиха, которое часто используют для описания адсорбции веществ из растворов на гетерогенной поверхности. Полученные результаты также свидетельствуют о различных механизмах адсорбции ионов меди(II) и цинка на исследуемом сорбенте.

Согласно данным, представленным в работе [14], на известняке ионы меди сорбируются с образованием малорастворимого гидроксосульфата меди – познякита, кристаллическая структура которого подобна кальциту (моноклинная сингония).

Ионы цинка поглощаются природным известняком с образованием гидроксокарбоната цинка [14], кристаллическое строение которого отвечает тригональной сингонии, отличающейся от сингонии кальцита и портландита, чем и может быть объяснено различие

в кинетике адсорбции этих ионов и в типе изотерм адсорбции.

Следует отметить, что в отличие от природных известняков, содержащих в основном карбонат кальция, ШСП и модифицированные сорбенты содержат карбонат магния, гидроксид кальция (до 15%), присутствие которых также влияет на механизм адсорбции ионов ТМ.

На гранулированном образце МС-1 были проведены динамические испытания по извлечению ионов меди(II) из растворов сульфата меди с концентрацией 50 мг/л при скорости потока 2 м/час. Установлена высокая эффективность очистки модельного раствора. Остаточная концентрация ионов меди в фильтрате составляла менее 0,01 мг/л. 1 г сорбента способен поглотить 120–150 мг ионов меди(II). Особенностью сорбционной очистки растворов от ИТМ на полученных образцах является значительное превышение величины динамической ёмкости сорбента в сравнении со статической. Следует отметить, что в фильтрат выделяются ионы кальция в количестве неэквивалентном сорбируемому ионам меди, что также подтверждает механизм адсорбции ионов меди(II) в результате формирования новых кристаллических фаз основных солей меди(II) на поверхности и внутри гранул, а также частичном замещении ионов кальция на ионы меди с образованием гидроксокарбоната меди.

Проведённые исследования показали, что полученные сорбционные материалы с учётом кинетических особенностей целесообразно использовать в кассетных фильтрах для очистки поверхностных ливневых и сточных вод (рис. 4).

Выводы

Проведённый химический и рентгенофазовый анализ образцов шлама содового производства показал, что его основными компонентами являются карбонат кальция (кристаллическая форма «кальцит») и гидроксид кальция (кристаллическая форма «Portlandite»). Термодинамический анализ теоретически возможных процессов, протекающих при извлечении ИТМ на образцах шлама содового производства и модифицированных сорбентах, с образованием малорастворимых соединений – карбонатов, гидроксидов и гидрокарбонатов ТМ позволил определить, что расчётные остаточные концентрации ионов меди, цинка и железа (II, III) значительно ниже предельно допустимых концентраций, установленных для водоёмов рыбохозяйственного назначения. Установлено, что сорбционные ёмкости образцов шлама при извлечении ионов меди (II) и цинка из низкоконцентрированных растворов (50 мг/л) достаточны для использования шлама в качестве сорбентов.

Установлены условия модификации образцов шлама содового производства с целью повышения эксплуатационных свойств и получения механически прочных и гранулированных сорбентов. При использовании в качестве связующего компонента жидкого стекла (массовая доля 8–10%) получены гранулированные сорбенты, обладающие высокой механической прочностью (80% и более) и сорбционной активностью по отношению к ИТМ.

Установлены кинетические и сорбционные закономерности извлечения ионов меди и цинка на модифицированных сорбентах.

Полученные сорбционные материалы можно рекомендовать для использования в сооружениях очистки поверхностных и сточных вод от ИТМ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-45-590169 «Получение модифицированных сорбентов для очистки природных и сточных вод при переработке шламов содового производства предприятий Пермского края».

Литература

1. Maximous N.N., Nakhla G.F., Wan W.K. Removal of heavy metals from wastewater by adsorption and membrane processes: a comparative study // International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering. 2010. V. 4. No. 4. P. 49–53.
2. Barakat M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater // Arabian Journal of Chemistry. 2011. V. 4. P. 361–377.
3. Bulut Y., Tez Z. Removal of heavy metal ions by modified sawdust of walnut // Fresenius Environmental Bulletin. 2013. V. 12 (12). P. 1499–1504.
4. Исаева О.Ю. Исследование перспективных методов очистки сточных вод от тяжёлых металлов с целью создания эколого-геохимических барьерных зон: Дисс. ... канд. техн. наук. Уфа: Уфимский государственный авиационный технический университет. 2006. 174 с.
5. Polad M. Method of wastewater treatment from heavy metal ions using nanoactivated complexes of natural zeolite and diatomite // Young Scientist USA. 2017. V. 10. P. 17.
6. Atkovska A., Lisichkov K., Ruseska G., Dimitrov A.T., Grozdanov A. Removal of heavy metal ions from wastewater. Using conventional and nanosorbents // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2018. V. 53. No. 2. P. 202–219.
7. Kadirvelu K., Thamaraiselvi K., Namasivayam C. Removal of heavy metal from industrial wastewater by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste // Bioresource Technology. 2001. No. 76. P. 63–65.
8. Гавриленко М.А., Малышева Ж.В., Кузьмина А.Г. Способ получения сорбента // Патент Российской Федерации № 2384363. Заявка: 2009100493/15, 11.01.2009. Опубликовано 20.03.2010.
9. Gaboune A., Ray S.S., Ait-Kadi A., Riedl B., Bousmina M. Polyethylene clay nanocomposites prepared by polymerization compounding method // J. Nanosci Nanotechnol. 2006. V. 6. No. 2. P. 530.
10. Quang T. Nguyen, Donald G. Baird preparation of polymer-clay nanocomposites and their properties // Advances in polymer technology. 2006. V. 25. No. 4. P. 270–285.
11. Sdiri A.T., Higashi T. Adsorption of copper and zinc onto natural clay in single and binary systems // Inter. J. Env. Sci. 2010. No. 11. P. 1081–1092.
12. Melichova Z., Hromada L. Adsorption of Pb²⁺ and Cu²⁺ ions from aqueous solutions on natural bentonite // Polish J. Env. Stud. 2013. V. 22. No. 2. P. 457–464.
13. Ghormi F., Lahsini A., Laajeb A., Addaou A. The removal of heavy metal ions (copper, zinc, nickel and cobalt) by natural bentonite // Larhyss jour. 2013. V. 12. P. 37–54.
14. Меркулова Е.Н., Жижжаев А.М., Чугуевская М.А. Эффективность использования природных карбонатов кальция в качестве коллекторов тяжёлых цветных

металлов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2009. № 15. С. 486–491.

15. Николаева Л.А., Голубчиков М.А., Захарова С.В. Гранулированные гидрофобные адсорбенты на основе карбонатного шлама осветлителей ХВО КТЭЦ-1 для доочистки сточных вод от нефтепродуктов // Энергосбережение и водоподготовка. 2012. № 4. С. 24–30.

16. Калинина Е.В. Утилизация шламов карбоната кальция в производстве товарных продуктов строительной отрасли // Вестник ПНИПУ. «Урбанистика». 2012. № 1. С. 97–113.

17. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка сточных вод. М.: Химия, 1982. 168 с.

18. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.

19. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. Спб.: Специальная Литература, 1998. 232 с.

References

1. Maximous N.N., Nakhla G.F., Wan W.K. Removal of heavy metals from wastewater by adsorption and membrane processes: a comparative study // International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering. 2010. V. 4. No. 4. P. 49–53.

2. Barakat M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater // Arabian Journal of Chemistry. 2011. V. 4. P. 361–377.

3. Bulut Y., Tez Z. Removal of heavy metal ions by modified sawdust of walnut // Fresenius Environmental Bulletin. 2013. V. 12 (12). P. 1499–1504.

4. Isaeva O.Yu. Investigation of promising methods of wastewater treatment from heavy metals in order to create ecological and geochemical barrier zones: Dis. ... kand. tekhn. nauk. Ufa: Ufimskiy gosudarstvennyy aviatsionnyy tekhnicheskiiy universitet, 2006. 174 p. (in Russian).

5. Polad M. Method of wastewater treatment from heavy metal ions using nanoactivated complexes of natural zeolite and diatomite // Young Scientist USA. 2017. V. 10. P. 17.

6. Atkovska A., Lisichkov K., Ruseska G., Dimitrov A.T., Grozdanov A. Removal of heavy metal ions from wastewater. Using conventional and nanosorbents // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2018. V. 53. No. 2. P. 202–219.

7. Kadirvelu, K., Thamaraiselvi K., Namasivayam C. Removal of heavy metal from industrial wastewater by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste // Bioresource Technology. 2001. No. 76. P. 63–65.

8. Gavrilenko M.A., Malysheva Zh.V., Kuzmina A.G. Method for obtaining the sorbent // Patent RU 2384363. Application: 2009100493/15, 11.01.2009. Date of publication: 20.03.2010 (in Russian).

9. Gaboune A., Ray S.S., Ait-Kadi A., Riedl B., Bousmina M. Polyethylene clay nanocomposites prepared by polymerization compounding method // J. Nanosci Nanotechnol. 2006. V. 6. No. 2. P. 530.

10. Quang T. Nguyen, Donald G. Baird preparation of polymer-clay nanocomposites and their properties // Advances in polymer technology. 2006. V. 25. No. 4. P. 270–285.

11. Sdiri A.T., Higashi T. Adsorption of copper and zinc onto natural clay in single and binary systems // Inter. J. Env. Sci. 2010. No. 11. P. 1081–1092.

12. Melichova Z., Hromada L. Adsorption of Pb²⁺ and Cu²⁺ ions from aqueous solutions on natural bentonite // Polish J. Env. Stud. 2013. V. 22. No. 2. P. 457–464.

13. Ghormi F., Lahsini A., Laajeb A., Addaou A. The removal of heavy metal ions (copper, zinc, nickel and cobalt) by natural bentonite // Larhyss jour. 2013. V. 12. P. 37–54.

14. Merkulova E.N., Zhizhaev A.M., Chuguevskaya M.A. The effectiveness of the use of high-performance cores in the casing of the brighteners of the older intelligent metals // Gornyy informatsionno-analiticheskiiy byulleten (nauchno-tekhnicheskiiy zhurnal). 2009. No. 15. P. 486–491 (in Russian).

15. Nikolaeva L.A., Golubchikov M.A., Zakharova S.V. Granulated hydrophobic adsorbents based on carbonate slag of HVO clarifiers KTETS-1 for post-treatment of sewage from oil products. // Energosberezheniye i vodo-podgotovka. 2012. No. 4. P. 24–30 (in Russian).

16. Kalinina E.V. Utilization of calcium carbonate slimes in the production of commodity products of the construction industry // Vestnik PNIPIU. “Urbanistika”. 2012. No. 1. P. 97–113 (in Russian).

17. Smirnov A.D. Scorption sewage treatment. Moskva: Khimiya, 1982. 168 p. (in Russian).

18. Keltsev N.V. Basics of adsorption technique. Moskva: Khimiya, 1984. 592 p. (in Russian).

19. Ravdel A.A., Ponomareva A.M. Quick reference book of physical and chemical quantities. Sankt-Peterburg: Spetsialnaya Literatura, 1998. 232 p. (in Russian).