Мандзий Марина Романовна. Разработка технологии адсорбционной очистки сточных вод с использованием модифицированных алюмосиликатных сорбентов : Дис. ... канд. хим. наук : 03.00.16 : Кемерово, 2004 157 c. РГБ ОД, 61:05-2/133

Министерство образования Российской Федерации

На правах рукописи

Ґ

Мандзий Марина Романовна

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ АДСОРБЦИОННОЙ

ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ

МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ

Специальность: 030016 - “Экология”

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

научный руководитель: доктор технических наук, профессор Шевченко Т.В.

Кемерово 2004

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 8

1.1. Загрязнение сточных вод соединениями тяжелых металлов и фтора 8

1.2. Методы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и фтора 13

1.3. Метод адсорбционной очистки сточных вод 16

1.4. Адсорбенты, используемые в технологии очистки сточных вод

от различных примесей 22

1.4.1. Углеродные сорбенты 23

1.4.2. Применение углеродных сорбентов в процессе очистки

сточных вод от ионов тяжелых металлов 26

1.4.3. Неуглеродные сорбенты 27

1.4.4. Применение неуглеродных сорбентов для извлечения ио¬нов ТМ из водных растворов 31

1.5. Модифицированные адсорбенты 33

1.5.1. Получение модифицированных кремнеземов 34

1.5.2. Взаимодействие неорганических ионов с химически модифи¬цированными кремнеземами 38

1.5.3. Применение модифицированных сорбентов для очистки сточ¬ных вод от ионов тяжелых металлов 39

1.6. Методы регенерации сорбентов 41

ВЫВОДЫ ПО ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ 44

ГЛАВА 2. ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 45

2.1. Структура эксперимента 45

2.2 Объекты исследования 48

2.3. Методы исследования 51

2.3.1. Исследование кинетики сорбции 54

2.3.2. Исследование адсорбционного равновесия ионов металлов из

водных растворов минеральными сорбентами 55

з

2.3.3. Изучение природы адсорбции тяжелых металлов 56

2.3.4. Исследование динамики адсорбции ионов меди горелой 57

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ ТМ АЛЮМО- 59

СИЛИКАТНЫМИ СОРБЕНТАМИ

3.1. Подбор сорбентов и исследования их свойств 59

3.1.1. Горелая порода 59

3.1.2. Базальтовое волокно 61

3.1.3. Получение и исследование композиционного сорбента СОАП 62

3.2. Сорбция ионов тяжелых металлов немодифицированньши сорбентами 69

3.2.1. Адсорбция ионов ТМ из водных растворов в равновесных условиях

3.2.2. Изучение природы адсорбции ионов меди, кадмия, свинца и 70 ртути исследуемыми сорбентами

3.2.3. Исследование кинетических особенностей сорбции ионов ТМ 82

3.3. Разработка способов модифицирования сорбентов 85

3.3.1. Адсорбция ионов ТМ модифицированными сорбентами в 88

равновесных условиях 91

3.3.2. Кинетические особенности сорбции ионов тяжелых метал¬лов модифицированными сорбентами 109

3.4. Подбор способа регенерации отработанных сорбентов 114

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ 117

4.1. Исследование процесса адсорбции ионов меди в динамических условиях 117

4.2. Очистка сточных вод Ленинск-Кузнецкого завода шахтно¬пожарного оборудования 123

ГЛАВА 5. АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СВ ОТ ФТОРА 127

5.1. Кинетические исследования 128

5.2. Исследование адсорбции ионов фтора в статических условиях 128

ВЫВОДЫ 132

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 134

ПРИЛОЖЕНИЕ 148

ВЫВОДЫ

1. Для адсорбционной очистки сточных вод от ионов ТМ и фтора подобраны эффективные природные материалы - ГП и БВ. Методом высокотемпературной обработки смеси, состоящей из отходов алюминиевого производства и монтмориллонитовой глины в массовом соотношении 1:1 получен микропористый сорбент с высокой (800 кг/см2) механической прочностью и повышенным (около 500 см/кг3) объемом микропористого пространства, доказано, что максимальная адсорбционная активность и высокая механическая прочность нового сорбента наблюдается для образцов, полученных при их двухстадийяом нагревании до температуры 900 градусов с последующим спеканием в этих условиях в течение 2-3,5 часов.
2. На основании экспериментальных и литературных данных предложены научные принципы оптимального подбора модификаторов: химическое сродство к адсорбционной матрице и адсорбируемым ионам, способность создавать с ними химические соединения, способные на стадии регенерации легко удаляться с поверхности. Разработана технология модификации сорбентов - горелой породы, СО АП и базальтового волокна, приводящая к увеличению (в 2-5 раз) их адсорбционной активности, растворами карбоната, фосфата натрия и карбоксиметилцеллюлозы для адсорбционной очистки от ионов меди, кадмия, свинца и ртути и растворами сульфата алюминия и хлорида кальция для очистки СВ от ионов фтора.
3. Установлены закономерности и механизмы процессов адсорбции ионов ТМ и фтора на исследуемых модифицированных и немодифицированных сорбентах в статических условиях. Определены константы уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра, Дубинина-Радушкевича. Изостерическим методом, с помощью уравнения Клаузиуса-Клапейрона изучена природа адсорбционных сил. Доказано, что адсорбция ТМ на немодифицированных сорбентах идет по типу физической адсорбции, на модифицированных - по смешанному механизму с преобладанием химической адсорбции. Определен оптимальный

интервал значений pH (рН>7) водных сред для адсорбционной очистки СВ от ионов ТМ и фтора.

1. Изучены сравнительные кинетические особенности процесса адсорбции ионов ТМ и фтора модифицированными и немодифицированнымн сорбентами. Определены скорости и константы скорости процессов адсорбции. Установлено, что наибольшая скорость адсорбции ионов ТМ наблюдается на горелой породе и сорбенте СОАП, модифицированных фосфатом и карбонатом натрия
2. Разработан способ регенерации отработанных сорбентов с помощью растворов аммиака, соляной кислоты, фосфата и карбоната натрия, позволяющий на 90-99% восстанавливать их адсорбционную емкость. Представлены механизмы процессов десорбции.
3. Изучена адсорбция ионов меди из модельных водных растворов в динамических условиях немодифицированной и модифицированной горелой породой. Рассчитаны основные динамические характеристики сорбентов.
4. На примере гальванического цеха завода шахтно-пожарного оборудования (г. Ленинск-Кузнецкий) представлена принципиальная технологическая схема адсорбционной очистки СВ от ионов меди, кадмия и свинца. Разработанная технология позволяет снижать их концентрацию в очищенной воде до значений, ниже ПДК, установленных для рыбохозяйственных водоемов. Ожидаемый эколого-экономический эффект от внедрения предлагаемой технологии на заводе составит около 200 тыс. рублей в год.