

- фосфористых доменных чугунов / И.А. Сиявяский, И.Ф. Селянин // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2001. – № 6. – С. 53 – 55.
7. Лубяной Д.А. Результаты внедрения термовременной обработки на предприятиях Кузбасса // Литейщик России. – 2004. – № 7. – С. 22 – 23.
8. Результаты внедрения ресурсосберегающей технологии в литейном цехе ОАО «ЗСМК» / В.И. Чичков, Д.А. Лубяной, Ю.Н. Самсонов и др. // Литейщик России. – 2004. – № 7. – С.27 – 29.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА НОВЫХ СОРБЕНТАХ

Э.А. Камбарова¹, Н.С. Мурзакасымова¹, Н.А. Бектенов²

Научный руководитель – профессор М.А. Гавриленко¹

¹ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

² *Казахский национальный педагогический университет имени Абая, г. Алматы, Казахстан*

Актуальность. Создание эффективных и недорогих сорбентов широкого профиля является актуальной проблемой. В связи с этим необходимо использование новых модифицированных ионообменников, применяемых для очистки сточных вод и контроль за содержанием различных веществ в окружающей среде. С целью повышения сорбционных характеристик производят модифицирование. Модифицированные сорбенты с улучшенными сорбционными и кинетическими характеристиками имеют большие перспективы, такие как высокопроницаемые сетчатые полиэлектролиты, обладающие большой скоростью поглощения ионов крупных размеров, ценными физико-химическими свойствами; являются дешевыми природными минералами, модифицированными полиэтиленполиамином и эпоксидными смолами с целью получения реакционноспособных сополимеров с эпоксидными группами, способными участвовать в реакциях отверждения в присутствии соединений кислот и основной природы. Исследование обусловлено необходимостью очистки сточных вод металлургических предприятий от ионов Pb^{2+} . Соединения свинца относятся к токсичным веществам, проявляющим мутагенные, канцерогенные свойства, кроме того, встроенные в биогенные формы ионы Pb^{2+} обладают свойством локально накапливаться в природных объектах, тем самым являясь сильным экотоксикантом.

Цель: определить сорбционные свойства природного цеолита и его модифицированной формы по отношению к иону Pb^{2+} и оптимизировать условия сорбции.

Объекты: Шанханайский природный цеолит и его модифицированные полиэтиленполиамином (ПЭПА) и эпоксидной смолой (ЭД-20) формы.

Введение. Ионы свинца являются стойкими экотоксикантами с низкой скоростью удаления из экосистем и организма человека. Значительная биоаккумуляция привела к включению ионов свинца в контрольные списки Евросоюза по директиве ЕС 2013/39 [1, 15] по регламенту контроля на содержание ионов тяжелых металлов в объектах окружающей среды. Концентрация ионов Pb^{2+} в водах рек может колебаться от 0,1 до 100 мкг/л, причем среднее значение, обычно не превышает 10 мкг/л. В непроточных водоемах это значение ниже, и составляет 4,5 мкг/л [16]. Допустимое содержание ионов свинца в питьевой воде находится в диапазоне 1–60 мкг/л в зависимости от региона, и в Европе и России не превышает 20 мкг/л [17].

С учетом объемов потребляемой воды, физико-химическая адсорбция является наиболее привлекательной методикой очистки, что обусловлено широким ассортиментом разработанных сорбентов, низким энергопотреблением и высокой эффективностью [10, 6]. Обычные очистительные сооружения эффективны в отношении органических веществ, однако удаление ионов тяжелых металлов не всегда происходит полностью, что делает необходимыми доочистку и контроль качества воды. Синтетические ионообменные материалы являются эффективными сорбентами для ионов свинца и других тяжелых металлов, причем наиболее распространенными становятся модифицированные ионообменники [4]. Разработанные и распространенные коммерческие сорбенты обеспечивают высокие скорости удаления, но их высокая стоимость является недостатком в крупнотоннажных системах. Таким образом, поиск альтернативы в виде недорогих природных сорбентов с минимальным модифицированием поверхности доступными реагентами является насущной необходимостью [8]. Исследования продемонстрировали эффективность использования для этой цели активированного угля, углеродных нанотрубок, природных и синтетических цеолитов [7, 9]. Разработка казахстанских природных месторождений цеолитов предоставляет новые природные материалы для интенсивного развития как фундаментальных исследований сорбентов, так и для их практического применения. Исследование химического и фазового состава цеолитовых туфов Тайжургенского и Шанханайского месторождений показало возможность использования казахстанских цеолитов [5]. Установлено, что такие цеолиты с высоким содержанием кремнезема являются эффективными адсорбентами для очистки загрязненной воды [11]. Например, для удаления ионов тяжелых металлов из воды рекомендован мезапористый цеолитный сорбент фожазит, поверхность которого обработана щелочью [14].

Другой цеолит, модифицированный смесью окисленного полиэтилена и полипропилена, использовали для удаления ионов Pb^{2+} и Cu^{2+} из воды [12]. Исследован процесс очистки воды от Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} природным цеолитом Ягоднинского месторождения Камчатской области из водных ресурсов в диапазоне концентраций 0,5–3,5 мг-экв/л. Установлено, что модифицирование поверхности кислотой приводит к активации функциональных групп и увеличению его эффективности [3]. Такие результаты свидетельствуют о том, что модифицированные природные цеолиты являются перспективными недорогими материалами для очистки воды от тяжелых металлов [2].

Объектом настоящего исследования является оценка изменения сорбционных свойств Шанханайского природного цеолита и его модифицированных полиэтиленполиамином (ПЭПА) и эпоксидной смолой (ЭД-20) форм по отношению к иону Pb^{2+} от таких факторов как pH среды, концентрация иона в растворе и от времени контакта.

Экспериментальная часть. Модифицирование цеолита. Шанханайский цеолит получен из месторождения Республики Казахстан, Алматинской области, Кербулакский район, г. Сары-Озек. Перед модификацией предварительно минерал измельчали до диаметра зерен 0,4 мм. Для повышения извлекающей способности и селективности природного Шанханайского цеолита, сорбент модифицировали полиэтиленполиамином (ПЭПА, Россия, ТУ 2413-357-00203447-9920) и эпоксидной смолой (ЭД-20, Россия, ГОСТ 10587-84). К 100 г полученного цеолитного порошка добавляли ЭД-20 массой 30 г до полного покрытия поверхности, затем небольшими порциями добавляли 30 г ПЭПА и перемешивали в течение 10 мин. Полученную массу выгружали в фарфоровые чашки и отверждали в сушильном шкафу в течение 10 ч при 120°C. Затем массу вынимали и охлаждали при комнатной температуре в течение 10 ч. Образцы полученного модифицированного цеолита обрабатывали 5 % раствором HCl для регенерации хлоридной формы, затем, путем отмывки водой доводили до нейтральной pH и обрабатывали 5 % раствором NaOH. Полученный модифицированный цеолит сушили до постоянного веса в муфельной печи при 120°C. Анионообменную емкость продукта (СОЕ, мг-экв/г) определяли в статических условиях по 0,1 N раствору HCl [18].

Реактивы, растворы, материалы. Спектрофотометрическое определение Pb^{2+} в растворе после сорбции связано с образованием комплексного соединения, которое можно охарактеризовать взаимодействием ионов Pb^{2+} с сульфарсазеном. Данное комплексное соединение окрашено в желто-оранжевый цвет [13]. В работе использованы растворы 10 мг/л $Pb(NO_3)_2$, 0,05 М $Na_2B_4O_7$, 0,1 М HNO_3 , 0,1М NaOH. Растворы исходных солей готовили по точной навеске, растворы меньших концентраций последовательным разбавлением исходных растворов непосредственно перед использованием. Растворы 0,05% сульфарсазена готовили растворением в 0,05 моль/л $Na_2B_4O_7$. Для всех растворов использована бидистиллированная вода.

Аппаратура и приборы. Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu, Япония). Оптическую плотность измеряли при длине волны 530 нм в кюветках толщиной слоя 1 см. Для перемешивания использовали мультитротатор MultiBio RS-24 (BioSan, Латвия).

Результаты. Получен сорбент на основе Шанханайского природного цеолита и его модифицированных полиэтиленполиамином (ПЭПА) и эпоксидной смолой (ЭД-20) форм. Установлена оптимальная pH от 7 до 9 для очистки воды от ионов свинца. В указанном диапазоне pH сорбция ионов свинца на модифицированных образцах выше, чем у природного сорбента от 50 до 90 %. Таким образом, для достижения полноты извлечения количество модифицированного сорбента необходимо в 2 раз меньше в нейтральной среде и в 5 раз меньше в слабощелочной среде. Время сорбции не превышает 90 мин. Модифицированный природный цеолит может быть эффективно использован в качестве сорбционного материала для очистки сточных вод.

Литература

1. Андрусина И.Н., Голуб И.А., Малецкий З.В., Лубянова И.П. Опасен ли свинец в воде? – Киев, 2016. – 28 с.
2. Antonio O. S. Silva, Marcelo J. B. Souza, Anne M. G. Pedrosa, Ana C. F. Coriolano, Antonio S. Araujo. Development of HZSM-12 zeolite for catalytic degradation of high-density polyethylene // Microporous and Mesoporous Materials. – 2017. – V. 244. – P. 1 – 6.
3. Belova T.P. Adsorption of heavy metal ions (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} and Fe^{2+}) from aqueous solutions by natural zeolite // Heliyon. – 2019. – V. 5. – 02320.
4. Bektenov N.A., Tsoy I.G., Kambarova E.A., Ybyrayymzhanova L.K. Water purification from heavy metals with ionites // The scientific heritage. – 2019. – V. 38. – P. 30 – 34.
5. Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М. Органоминеральные сорбенты и полифункциональные системы на основе природного алюмосиликатные сорбенты и угольноминерального сырья. – Алматы: Изд-во ТОО «Print-S», 2007. – 373 с.
6. Жубанов К.А., Бабусенко Р.М., Тимофеева В.Ф., Солохина К.Н. Исследование фазового и химического состава природных цеолитов и катализаторов на их основе // Известия НАН РК. Серия химия. – Казахстан, 2000. – № 5. – С. 158 – 162.
7. Жубанов К.А., Бабусенко Р.М., Тимофеева В.Ф., Солохина Н.Н. Состав и термоустойчивость цеолитсодержащего туфа Шанханайского месторождения // Вестник Казахского национального университета имени аль-Фараби. Серия химия. – 2004. – № 3. – С. 75 – 78.
8. Zaiku X., Qingling C., Chengfang Z. Influence of citric zoid treatment on the Surface acid properties of zeolite beta 111 // Physical Chemistry. – 2000. – V. 104 B. – № 13. – P. 2853 – 2859.
9. Курбангалиева Г.В., Кудереева Л.А., Конусбаев С.Р. Влияние кислотной активации на физико-химические свойства природных цеолитов // Вестник Казахского национального университета имени аль-Фараби. Серия химия. – 2004. – Т. 34. – № 2. – С. 52 – 56.
10. Liang P., Sang H. Determination of trace lead in biological and water samples with dispersive liquid-liquid microextraction preconcentration // Analytical Biochemistry. – 2008. – V. 380. – P. 21 – 25.
11. Nan Jiang, Ran Shang, Sebastiaan G., J. Heijman, Luuk C. Rietveld High-silica zeolites for adsorption of organic micro-pollutants in water treatment // A review Water Research. – 2018. – V. 144. – P. 145 – 161.
12. Rassoulinejad S. Mousavi, J. Azamat, A. Khataee, Y. Zhang. Molecular dynamics simulation of water purification using zeolite MFI nanosheets // Separation and Purification Technology. – 2020. – V. 234. – 116080.
13. Rosenstein C., Hirsch S. Chemical analysis of plating solutions // Metal Finishing. – 2002. – V. 100. – P. 509 – 554.
14. Sulaiman K. O., Sajid M., Alhooshani K. Application of porous membrane bag enclosed alkaline treated Y-Zeolite for removal of heavy metal ions from water // Microchemical Journal. – 2020. – V. 152. – P. 124 – 135.
15. Tuzen M., Soylak M., Parlar K. Cadmium and lead contamination in tap water Samples from Tokat, Turkey // Bull. Environ.

- Contam. Toxicol. – 2005. –V. 75 (2). – P. 284 – 289.
- ГОСТ 24902-81. Вода хозяйственно-питьевого назначения. Общие требования к полевым методам анализа. – М.: Стандартинформ, 1999. – 114 с.
 - World Health Organization, Guidelines for Drinking-Water Quality Health Criteria and Other Supporting Information, V. 2, 2nd ed., WHO, Geneva. – 1996. – P. 973.
 - ГОСТ 20255.1-89. Иониты. Метод определения статической обменной емкости. – М.: Стандартинформ, 2002. – 5 с.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ И НИКЕЛЯ ИЗ ЗОЛ ТЭЦ ОТ СЖИГАНИЯ МАЗУТА

Д.Ю. Кашеков

Научный руководитель – д.т.н. Г.Б. Садыхов

Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия

Для исследований были использованы пробы золы с российской ГРЭС (государственной районной электростанции) в г. Конаково. В качестве реагента для разложения пентаоксида ванадия в процессе окислительного обжига применили карбонат натрия крупностью $-0,1$ мм марки ХЧ. Для выщелачивания использовали дистиллированную воду и серную кислоту марки ХЧ.

Исходную золу измельчали в ступке. Затем проводили подготовку шихты путём смешивания золы с карбонатом натрия, причём для исследования его влияния использовали сухое и влажное смешивание. Влажное смешивание было исполнено путём брикетирования шихты и последующей сушки. Сухое смешивание золы с содой было использовано в экспериментах по изучению продолжительности окислительного обжига (добавка соды 20 %) и изучению влияния типов смешивания шихты (добавка соды 50 %). В остальных случаях использовалось влажное смешивание. Полученные пробы помещали в кварцевые лодочки и отправляли на обжиг. Обжиг проводили в муфельной печи. Время обжига составляло 60 мин, однако в исследовании влияния продолжительности окислительного обжига временной интервал составил 15-120 мин. Температура обжига составляла 350 °С в исследованиях влияния продолжительности обжига и влияния типа смешивания шихты на извлечение ванадия и никеля, в исследовании влияния добавки карбоната натрия интервал температур составил 300-500 °С. Полученные слёпки подвергали последовательному водному и кислотному выщелачиванию. Водное выщелачивание проводили при температуре 70-80 °С и соотношении Т: Ж=1:20 в течение часа при перемешивании с помощью магнитной мешалки. После окончания выщелачивания раствор фильтровали на вакуум-фильтре. В растворе определяли содержание V_2O_5 , а твёрдый остаток подвергали кислотному выщелачиванию 3%-ной серной кислотой при комнатной температуре и соотношении Т:Ж=1:20 в течение часа при перемешивании магнитной мешалкой. После выщелачивания раствор фильтровали на вакуум-фильтре. Раствор анализировали на содержание V_2O_5 и Ni. По результатам анализа рассчитывали извлечения ванадия и никеля в раствор.

Фазовый состав зол определяли с применением методов рентгенофазового анализа (РФА). Как показали данные рентгенофазового анализа, основной фазой является магнетит Fe_3O_4 . Ванадий в золе распределён между V_3O_5 и шпинелью $VO \cdot Fe_2O_3$. Из-за низкого содержания никеля в ней сложно точно определить, в каких точно формах он находится. Согласно данным РФА, он находится в виде карбида Ni_3C и оксида NiO. Также обнаружены такие фазы, как SiO_2 , значительная часть которого представлена кристаллическим кварцем, муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, небольшое количество сложных силикатов Na, Mg, Al, Ca и гётит FeOOH.

По данным РФА и химического анализа, ванадий и никель могут находиться как в водо- и кислоторастворимых фазах, так и в нерастворимых. Для определения возможности извлечения ванадия и никеля из зол без добавок соды провели непосредственное гидрометаллургическое разложение отдельно водой при температуре 80 °С и раствором 3%-ной серной кислоты при комнатной температуре. В результате установлено, что при непосредственном водном выщелачивании степень извлечения составили: для V_2O_5 – 1,9%, для NiO – 0,5%. Это показывает достаточно высокую экологическую опасность, т.к. ПДК V_2O_5 в воде не более 0,1 г/м³ [1]. При непосредственном выщелачивании 3%-ым раствором серной кислоты степень извлечения для V_2O_5 составила 55 %, для NiO – 57 %. Для увеличения степени извлечения ванадия и никеля из зол необходимо максимально перевести ванадий в V^{5+} , а никель в NiO, т.е. в растворимые формы. Таким образом, для более полного извлечения ванадия и никеля необходимо применение предварительного окислительного обжига.

Окислительный обжиг является важнейшей частью схемы, т.к. позволяет перевести ванадий и никель в растворимые формы. Обжиг имеет множество параметров для изучения, такие как продолжительность, температура, состав шихты. В качестве добавки к золе был выбран карбонат натрия, который позволяет перевести ванадий в водорастворимые ванадаты натрия. Исследования по извлечению целевых металлов из продуктов обжига проводили как при водном, так и при сернокислотном выщелачивании для определения количества образования водорастворимых соединений и общего вскрытия золы.

Результаты исследования влияния продолжительности на суммарную степень извлечения ванадия и никеля представлены на рис. 1.

Установлено, что увеличение продолжительности окислительного обжига более 60 минут не приводит к росту степени извлечения ванадия и никеля и сохраняется на уровне 66,5% для ванадия и 66,9% для никеля. Таким образом, дальнейшие исследования проводились при продолжительности окислительного обжига 60 минут для обоих образцов зол.