

Свергузова С. В., д-р техн. наук, проф.
Тарасова Г. И., канд. хим. наук, проф.
Малахатка Ю. Н., аспирант

Белгородский государственный университет имени В.Г. Шухова

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЫЛИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

makakhatka@yandex.ru

Рассмотрены вопросы необходимости очистки водных объектов от тяжелых металлов, а также возможность использования отхода производства строительных материалов в качестве сырья для реагентной очистки железно- и цинкосодержащих модельных растворов.

При исследовании было установлено, что при добавлении пыли БКСМ к модельным растворам, содержащим ионы Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , эффективности очистки возрастает до 98%.

Ключевые слова: очистка сточных вод, тяжелые металлы, реагентная очистка.

Сточные воды многих промышленных производств представляют собой поликомпонентные системы, очистка которых связана с протеканием коллоидно-реагентно-сорбционных процессов. К одним из таких систем относятся сточные воды гальванических производств, содержащие тяжелые и цветные металлы в виде различных соединений. Часто для очистки подобных вод используются дорогостоящие реагенты и сорбенты, которые, к тому же, после использования должны быть регенерированы или подвергнуты захоронению, что значительно удорожает процессы очистки [1]. В то же время на многих производствах образуются крупнотоннажные промышленные отходы, которые ввиду особенности своих физи-

ко-химических свойств могут быть использованы в водоочистке с достаточно высокой эффективностью. Кроме того, они не нуждаются в регенерации в виду их дешевизны, а осадки, полученные при этом, могут быть в дальнейшем утилизированы при изготовлении полезной продукции. Поэтому разработка способов очистки сточных вод от тяжелых металлов с использованием отходов производств является актуальной задачей [2].

В работе использовалась пыль аспирационного устройства, образующаяся при производстве силикатных бетонов Белгородского комбината строительных материалов (АУ БКСМ), имеющая следующий усредненный химический состав (табл. 1) [3]:

Таблица 1

Химический состав пыли

Химический состав пыли, %								
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	П.П.П.	Σ
45,7	46,8	0,7	2,12	0,05	0,03	0,3	4,1	99,8

Наряду с химическим составом определяли физико-химические свойства пыли: насыпную, истинную плотности (пикнометрическим мето-

дом в спиртовом растворе), содержание в ее составе $(CaO)_{акт}$, удельную поверхность, pH водной вытяжки и др. (табл. 2.)

Таблица 2

Физико-химические характеристики пыли БКСМ

Характеристика	Размерность	Значения
Влажность, W	%	0,05
pH водной вытяжки	-	12
Насыпная плотность, $\rho_{нас}$	кг/м ³	730
Истинная плотность, $\rho_{ист}$	кг/м ³	2700
Содержание $CaO_{акт}$	%	48

Гранулометрический состав исследуемой пыли определяли на лазерном анализаторе размеров частиц «MicroSizer - 201». Так как в ходе очистки с использованием пыли могут протекать процессы растворения, массопереноса, адсорбции-десорбции, образования и растворения осадка, коагуляции и др., то сведения о размере частиц взаимодействующих веществ играет значительную роль.

На графике рис. 1 представлено процентное содержание частиц указанного гранулометрического состава в данном изучаемом образце пыли.

Вид кривой говорит о полидисперсности пыли. Размер частиц варьируется в диапазоне от 0,2 до 600 мкм. Из графика следует, что размер частиц максимальной фракции частиц пыли составляет от 3 до 40 мкм.

Для определения фазового состава был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) пыли БКСМ (рис.2), который подтвердил качественный состав пыли по основным ингредиентам и показал наличие следующих пиков: $Ca(OH)_2$ – портландит, $d(A) = 4,969; 2,640; 2,284; 2,243; 1,935; 1,797; 1,694$; SiO_2 – кварц, $d(A) = 4,270; 3,351$; CaO – $d(A) = 2,456; 1,223$; $CaCO_3$ – кальцит, $d(A) = 2,134$;

$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - метасиликат кальция, $d(A) = 2,97$; β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - ларнит, $d(A) = 2,748; 1,9166$ [4].

По форме частицы в порошках подразделяют на равноосные, имеющие примерно одинаковые размеры по трем осям, волокнистые, длина которых значительно больше других размеров, и плоские, длина и ширина которых значительно больше толщины. Для определения формы частиц нами были проведены микрофотографические исследования.

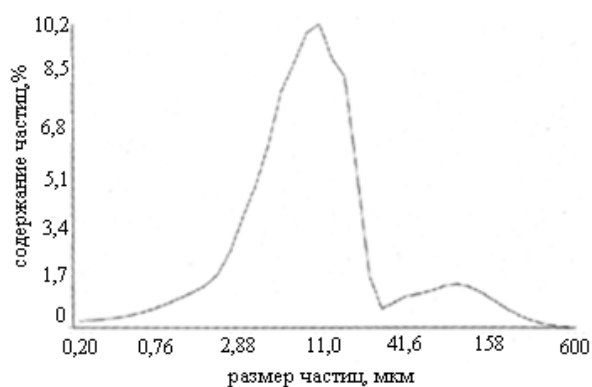


Рис. 1. Соответствие весовой доли частиц пыли заданным значениям размеров частиц

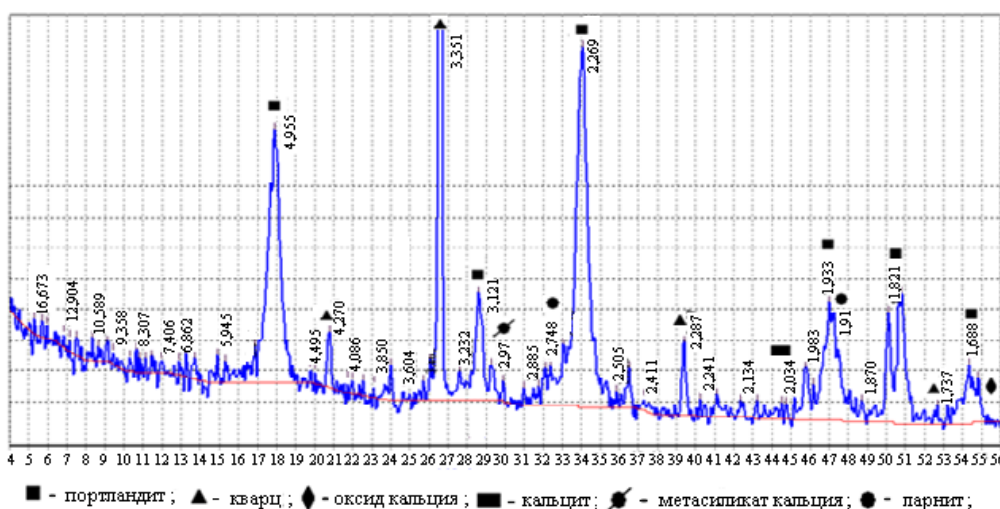


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ пыли БКСМ

На микрофотографии (рис.3), видно, что частицы пыли представлены конгломератами, имеющими округлые формы с множеством выступов, впадин и других дефектов поверхности, что говорит о наличии высокоразвитой поверхности пыли. Последний фактор свидетельствует в пользу наличия у пыли БКСМ адсорбционных свойств. Размеры отдельных участков представленных конгломератов не превышают 2 мкм.

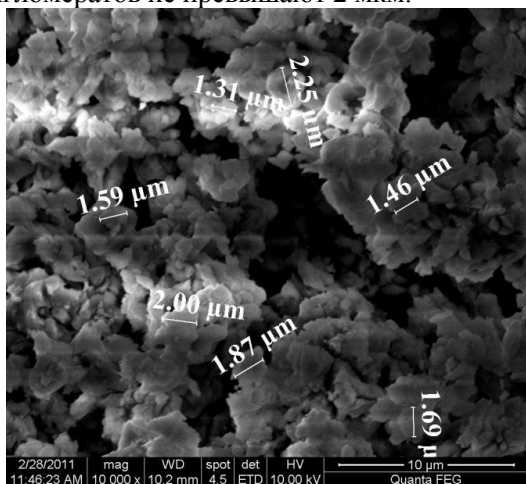


Рис. 3 Тонкодисперсная структура пыли БКСМ

В процессах очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов важную роль играет pH среды. Поэтому в экспериментах определяли pH водной вытяжки из пыли БКСМ. Для этого готовили суспензию

путем добавления пыли БКСМ к дистиллированной воде в соотношении 1:10. pH исходной дистиллированной воды предварительно корректировали до значения 6,8 с помощью 0,1 н. растворов NaOH и HCl. К 100 мл дистиллированной воды добавляем различные навески пыли массой от 0,05 до 0,2 г. После 20-минутного перемешивания измеряли pH суспензии на pH-метре марки И-500. Результаты исследования, представленные на рис. 4, показывают, что уже при массе добавки пыли 0,05 г pH среды достигает значения 11,6, а при добавке в 0,1 г достигает 12,3 и при дальнейшем увеличении массы навески практически не изменяется. Увеличение pH среды суспензии можно объяснить растворением CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержащихся в пыли БКСМ.

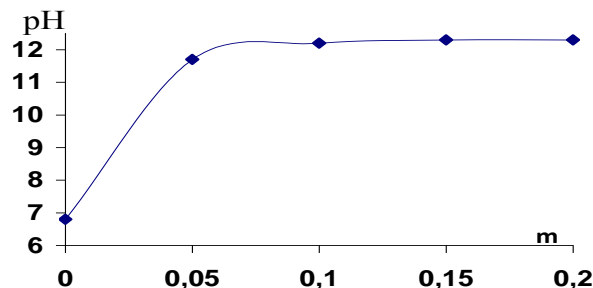


Рис. 4. Зависимость pH дистиллированной воды от массы добавки пыли БКСМ

В связи с тем, что в модельных растворах протекает гидролиз солей железа, цинка и рН среды отличается от рН дистиллированной воды, необходимо было исследовать изменение рН среды модельных растворов после добавления к ним различных навесок пыли БКСМ.

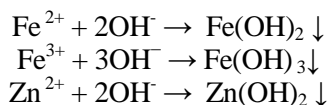
Готовили модельные растворы с концентрациями Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} 10 и 20 мг/л. С целью предотвращения гидролиза ионов металлов рН среды модельных растворов корректировали до значения 2 с помощью HCl (конц). К 100 мл модельного раствора добавляли заданную навеску пыли БКСМ, суспензию перемешивали в течение 20 мин, после чего определяли значение рН.

Изменение рН железо(II)(III)- и цинкосодержащих модельных растворов при добавке пыли БКСМ представлены на рис. 5.

Результаты исследований показывают, что при повышении массы пыли, добавляемой к модельному раствору рН среды повышается. Это обстоятельство является очень важным в процессе очистки растворов, содержащих ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , поскольку выведение перечисленных ионов из раствора в виде малорастворимых гидроксидов напрямую зависит от рН среды, которое отражает содержание в растворе ионов OH^- , участвующих в формировании осадка $Me(OH)_n$.

При добавлении к модельным растворам пыли БКСМ в количестве 0,02 г на 100 мл рН раствора с концентрацией Fe^{3+} 10 мг/л составляет 7, а для раствора с концентрацией Fe^{3+} 20 мг/л – 5,8; раствора с концентрацией Zn^{2+} 10 мг/л рН = 5,4, для Zn^{2+} 20 мг/л рН = 4,9 при времени контакта 10 мин. Из справочных данных[5] известно, что осадок $Fe(OH)_3$ – уже при 2,3; $Zn(OH)_2$ – при рН = 6,4 и $Fe(OH)_2$ - при рН = 7,5.

Очистка сточных вод с помощью пыли БКСМ сопровождается выпадением малорастворимых и нерастворимых осадков по следующим схемам:



Гидроксиды $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ и $Zn(OH)_2$ обладают низкими значениями растворимости.

Зная концентрации ионов, взаимодействующих между собой в растворе, можно вычислить произведение их текущих концентраций. Резуль-

таты расчета (без учета гидролиза) произведены по формуле:

$$X_i = [nZ]^n \cdot [mN]^m,$$

где X_i – произведение концентраций; $[Z]$ и $[N]$ – концентрации ионов в растворе, моль/л; n и m – показатели степени, соответствующие стехиометрическим коэффициентам в уравнениях диссоциации данных веществ. Если найденная величина больше произведения растворимости, значит, осадок образуется; если ниже – то осадок образоваться не может. Расчет выполнялся для концентрации ионов $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = [Zn^{2+}] = 10$ мг/л.

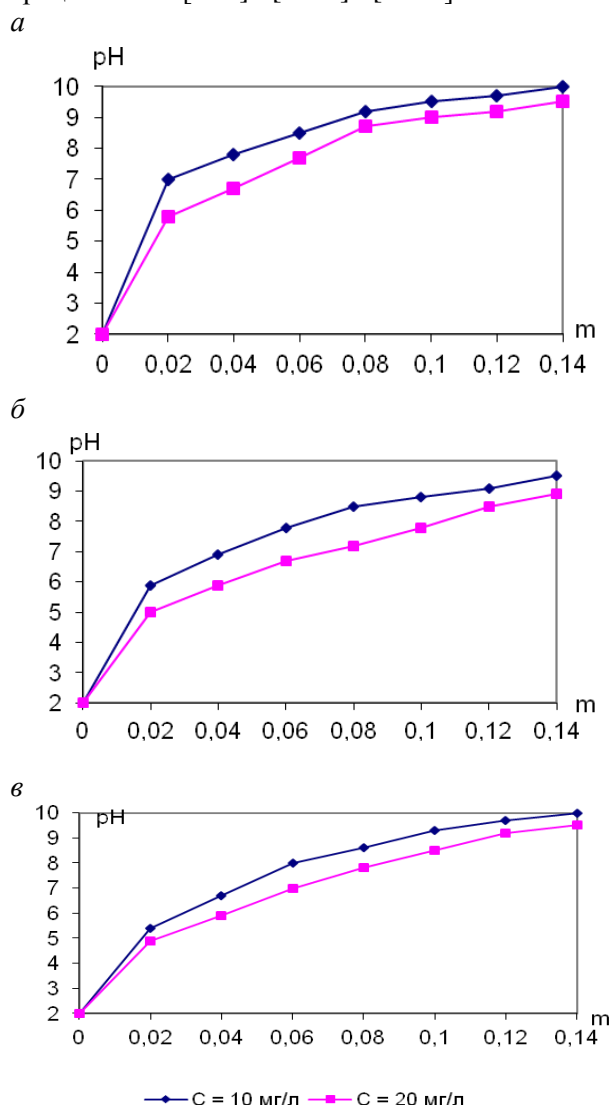


Рис. 5. Изменение рН модельных растворов, содержащих ионы а)- Fe^{3+} , б)- Fe^{2+} , в)- Zn^{2+} в зависимости от массы добавки пыли БКСМ

Таблица 5

Вероятность образования осадков

Гидроксид	Произведение растворимости	Произведение концентраций (рН=10)	Образование осадка
$Fe(OH)_2$	$1,65 \cdot 10^{-15}$	$2,33 \cdot 10^{-10}$	+
$Fe(OH)_3$	$7,94 \cdot 10^{-38}$	$2,19 \cdot 10^{-3}$	+
$Zn(OH)_2$	$5 \cdot 10^{-26}$	$1,35 \cdot 10^{-15}$	+

Из табл. 5 следует, что во всех трех случаях в растворах создаются благоприятные условия для образования осадков гидроксидов металлов, по-

скольку произведение концентраций взаимодействующих ионов выше произведений растворимости этих веществ.

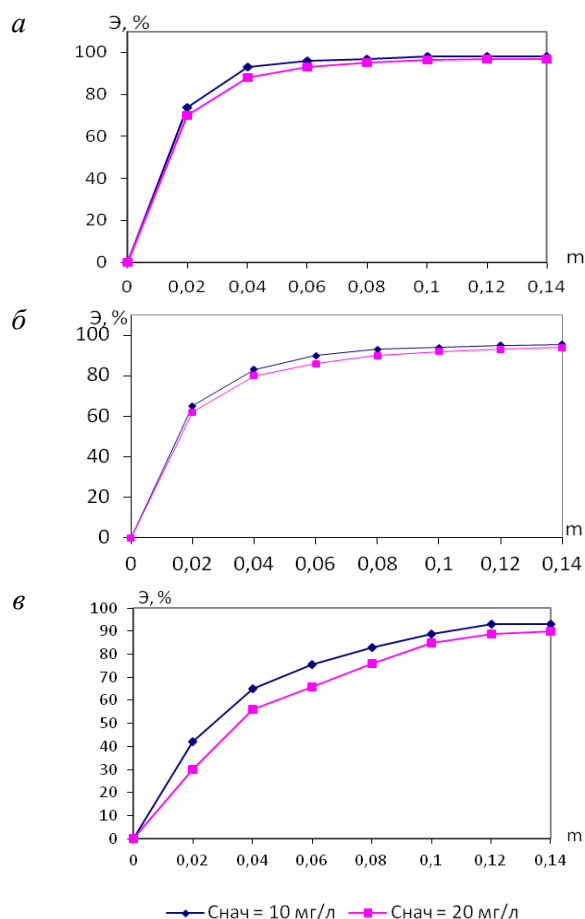


Рис. 6. Изменение эффективности очистки модельных растворов, содержащих ионы а)-Fe³⁺, б)-Fe²⁺, в)-Zn²⁺ в зависимости от массы добавки пыли БКСМ

Для того, чтобы произошло химическое, физическое или физико-химическое взаимодействие, необходим контакт взаимодействующих веществ. При этом в соответствии с законом действия масс, скорость процесса прямо пропорциональна концентрации взаимодействующих частиц. Значит, скорость реакций, протекающих в процессе очистки модельных растворов от ионов Fe³⁺, Fe²⁺, Zn²⁺ должна быть пропорциональной массе добавляемой пыли БКСМ. Для того, чтобы определить рациональное количество добавляемой пыли, при котором достигается максимальная эффективность очистки и с целью избежания передозировки пыли проводились исследования зависимости эффективности очистки от массы добавляемой пыли БКСМ. Этот фактор очень важен в технологии очистки, т.к. излишняя добавка пыли приводит к образованию избыточного количества осадка водоочистки, влечет за собой излишние транспортные расходы на перевозку пыли БКСМ и осадка.

В данной серии опытов использовали модельные растворы, содержащие ионы Fe³⁺, Fe²⁺, Zn²⁺ с концентрацией 10 и 20 мг/л. К 100 мл модельного раствора добавляли расчетное количество пыли БКСМ. Масса навески варьировалась от 0,02 до 0,14 г на 100 мл раствора. Длительность перемешивания полученных суспензий во всех

опытах данной серии составляла 30 минут, температура реакционной среды не изменялась и составляла 20°C. После окончания перемешивания суспензию фильтровали через бумажный фильтр и в фильтрате определяли остаточную концентрацию ионов Fe³⁺, Fe²⁺ фотоколориметрическим методом [6]. Эффективность очистки рассчитывали по формуле:

$$\mathcal{E} = \frac{C_{нач} - C_{кон}}{C_{нач}} \cdot 100\%$$

где $C_{нач}$ – начальная концентрация ионов железа и цинка, мг/л; $C_{кон}$ – конечная концентрация ионов железа и цинка, мг/л; \mathcal{E} – эффективность очистки, %.

Максимальная степень очистки для ионов железа(III) составляет 98% для модельного раствора с концентрацией ионов Fe³⁺ = 10 мг/л и 97% для модельного раствора с концентрацией ионов Fe³⁺ = 20 мг/л и достигается при добавлении 0,1 г/100 мл модельного раствора (рис.6а). Для очистки от железа (II) при добавлении 0,12 г/100 мл модельного раствора достигается максимальная эффективность, степень очистки для ионов железа(II) составляет 95% для модельного раствора с концентрацией ионов Fe²⁺ = 10 мг/л и 93% для модельного раствора с концентрацией ионов Fe²⁺ = 20 мг/л (рис.3б).

Для цинка максимальная эффективность очистки достигается при добавлении 0,12 г/100 мл модельного раствора и составляет 92% для модельного раствора с концентрацией Zn²⁺, равной 10 мг/л и 90% при концентрации Zn²⁺, равной 20 мг/л (рис.6в).

Таким образом, в ходе исследований была установлена принципиальная возможность использования пыли БКСМ для очистки водных сред от тяжелых металлов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Майстренко В.Н. Экологический мониторинг суперэкоотоксикантов/В.Н. Майстренко. - М.: Химия, 1996.-320 с.
2. Юсорин Ю.С. Промышленность и окружающая среда/ Ю.С. Юсорин.- М.: 2002.-450 с.
3. ГОСТ 5382–91 «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа»
4. В.С. Горшков Методы физико-химического анализа вяжущих веществ/ В.С. Горшков. - М.: Высшая школа, 1981.- 330 с.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии/ Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия, 1971.- 450 с.
6. Тикунова И.В., Дробницкая Н.В., Артеменко А.И. Справочное руководство по аналитической химии и физико-химическим методам анализа/ И.В.Тикунова, Н.В. Дробницкая, А.И. Артеменко.- М.: Высшая школа, 2009.- 415 с.