

Modified sorbents based on waste of groundwater purification
**Martemianova I.¹, Martemianov D.², Mosolkov A.³, Plotnikov E.⁴, Korotkova E.⁵,
Sirotkina E.⁶**

Модифицированные адсорбенты на основе отходов водоочистки подземных вод
**Мартемьянова И. В.¹, Мартемьянов Д. В.², Мосолков А. Ю.³, Плотников Е. В.⁴,
Короткова Е. И.⁵, Сироткина Е. Е.⁶**

¹Мартемьянова Ирина Владимировна / Martemianova Irina – аспирант,
кафедра физической и аналитической химии;

²Мартемьянов Дмитрий Владимирович / Martemianov Dmitrii – инженер,
лаборатория 12;

³Мосолков Алексей Юрьевич / Mosolkov Alexey – аспирант;

⁴Плотников Евгений Владимирович / Plotnikov Evgenii – кандидат химических наук, научный сотрудник;

⁵Короткова Елена Ивановна / Korotkova Elena – доктор химических наук, профессор,
кафедра физической и аналитической химии,

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
Национальный исследовательский Томский политехнический университет;

⁶Сироткина Екатерина Егоровна / Sirotkina Ekaterina – доктор химических наук, профессор,
кафедра высокомолекулярных соединений и нефтехимии,

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск

Аннотация: актуальность работы обусловлена содержанием в сточных, а иногда и в природных водах соединений тяжёлых металлов и мышьяка, выше предельно допустимых концентраций. Кроме того на водозаборах накапливаются железосодержащие отходы, при обезжелезивании и деманганизации подземных вод. Цель работы заключалась в оценке пригодности использования некоторых фракций из образующихся железосодержащих отходов, для очистки водных растворов от ионов тяжёлых металлов и мышьяка. Определение сорбционной способности проводили в статическом режиме при перемешивании на магнитной мешалке. Определение ионов тяжёлых металлов и мышьяка в фильтратах осуществляли методом инверсионной вольтамперометрии и фотоколориметрии. Удельную поверхность и удельный объём пор исследуемых образцов сорбентов определяли методом БЭТ. Получены некоторые характеристики разных фракций отходов станций обезжелезивания подземных вод: величины удельных поверхностей и удельный объём пор. Проведены сорбционные исследования полученных образцов адсорбентов в статических условиях. На основании полученных данных, были построены графические зависимости степени сорбции неорганических ионов от времени контакта железосодержащих сорбентов с модельными растворами.

Определена возможность практического использования железосодержащих отходов водозаборов в качестве адсорбентов, при извлечении ионов тяжёлых металлов и мышьяка из водных сред.

Abstract: relevance of the work is depended from contaminate heavy metal and arsenic compounds above maximum allowable concentration in waste and sometimes in natural waters. In addition there are iron wastes accumulated by deferrization and demanganation in the water intake structures. Aim of the work was to assess the reasonableness of the certain fractions usage which produced from iron- containing wastes for water solutions purification from heavy metals and arsenic ions. Sorption capacity was determined in static mode by magnetic stirring. Heavy metals and arsenic ions in the filtrates were determined by stripping voltammetry and photocolometry. Specific surface and specific volume of the test pieces were determined by BET method. There are some characteristics of different fractions from deferrization stations of groundwater: specific surface and specific pore volume. Sorption studies of obtained samples were conducted in static conditions. Based on the evidence found the characteristic curves of inorganic ions sorption degree from the contact time of iron-containing sorbents with model solutions were built. The possibility of practical use of iron- containing waste from water intakes as adsorbents is defined by extraction of heavy metals and arsenic ions from aqueous media.

Ключевые слова: сорбент, мышьяк, очистка воды, тяжёлые металлы, подземные воды.

Keywords: sorbent, arsenic, water purification, heavy metals, groundwater.

Ни для кого не секрет, что нахождение соединений тяжёлых металлов и мышьяка в природных и сточных водах является сегодня серьёзной проблемой [1, с. 391]. Очень часто их содержание в воде превышает предельно допустимые концентрации [2, с. 30]. Среди различных методов по удалению соединений тяжёлых металлов и мышьяка из водных сред, сорбционный метод является одним из наиболее эффективных [3, с. 6]. В современной водоочистке находит применение огромное количество

различных сорбционных материалов. Одним из основных недостатков многих существующих сорбентов является их недостаточная доступность и высокая стоимость. Поэтому поиск и создание новых, более дешёвых сорбционных материалов является актуальной задачей [4, с. 667]. На многих водозаборах используют подземную воду для снабжения населения, в результате обезжелезивания и деманганации которой образуется огромное количество железосодержащих отходов [5, с. 81]. На основании анализа литературных источников известно, что соединения железа, особенно в наноразмерном состоянии, широко используются в сельском хозяйстве, медицине и при производстве сорбционных материалов. Поэтому проведение исследований по использованию железосодержащих отходов станций обезжелезивания подземных вод в качестве сорбционных материалов представляет определённый интерес.

Объектом исследования в данной работе служили две фракции железосодержащих отходов станции обезжелезивания подземной воды, на водозаборе Академгородка (г. Томск, Россия). Фракция 1 представляет собой охристый осадок различной дисперсности, в основном, оксигидроксида железа в наноразмерном состоянии. Фракция 2 – это минеральные агрегаты (в виде гранул-оолитов) размером от 0,1 до 2,5 мм в диаметре, сформировавшиеся в процессе фильтрации воды через зернистые фильтры обезжелезивания. Исследуемые в данной работе фракции отходов водоочистки получают из осадка, образующегося на фильтрах с зернистой загрузкой песка при фильтровании воды, поступающей из скважины. Вода из скважины поступает на вентиляционную градирню с последующим прохождением через фильтрующую зернистую загрузку песка. Далее формируется осадок двух типов: охристый осадок различной дисперсности, в основном, оксигидроксида железа в наноразмерном состоянии (фракция 1) [6, с. 1147] и минеральные агрегаты (в виде гранул-оолитов) размером от 0,1 – 2,5 мм в диаметре, сформировавшиеся в процессе фильтрации воды через зернистые фильтры обезжелезивания (фракция 2).

Из литературы известно, что минеральные агрегаты образуются как на фильтрах с зернистой загрузкой, так и во взвешенной массе илистого или коллоидного осадка, а также на скважинном оборудовании [7, с. 68]. Размеры агрегатов находятся в прямой зависимости от времени работы фильтра. Загрузка фильтров периодически промывается восходящим потоком воды. Загрязнённая вода поступает в отстойники, где при отстаивании накапливается осадок сметанообразной консистенции светлорыжевого цвета и агрегаты в виде горошин размером от 0,1 до 2,5 мм. Размер данных горошин зависит от времени работы фильтра.

Задачами исследования являлось определение величины удельной поверхности и удельного объёма пор у исследуемых образцов материалов, а также определение сорбционных свойств образцов железосодержащих отходов (фракция 1 и фракция 2), при извлечении ионов As^{3+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} из модельных растворов.

Для оценки структурных характеристик полученных образцов материалов использовали метод тепловой десорбции азота. По результатам измерений оценивали величину площади удельной поверхности ($S_{уд}$) и значения удельного объёма пор (P) образцов с использованием анализатора «СОРБТОМЕТР М». Прибор «СОРБТОМЕТР М» обеспечивает измерения удельной поверхности при различных парциальных давлениях газа-адсорбата по методу БЭТ в соответствии с ГОСТ 23401-90 и методу STSA, что позволяет дополнительно определять объём микропор и суммарный объём мезо- и макропор испытуемых образцов.

Определение сорбционных свойств образцов железосодержащих отходов (фракция 1 и фракция 2) осуществляли в статическом режиме, при перемешивании на магнитной мешалке. Навески исследуемых сорбентов брали в количестве 1 г каждый, которые помещали в стеклянные стаканы объёмом 100 $дм^3$ и добавляли модельные растворы в размере 100 $дм^3$. Процесс статической сорбции осуществляли при времени контакта: 5, 15, 60, 90 и 150 минут, с дальнейшим отделением фильтрата от сорбента на бумажном фильтре «синяя лента». Модельные растворы готовились на дистиллированной воде, с использованием государственных стандартных образцов (ГСО) состава ионов мышьяка, кадмия, свинца, цинка, меди и железа. Определение концентраций ионов As^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} осуществляли методом инверсионной вольтамперометрии. Определение концентраций ионов Fe^{3+} проводили фотоколориметрически.

В таблице 1 приведён ряд физико-химических свойств исследуемых образцов сорбентов на основе отходов станций обезжелезивания воды.

Таблица 1. Фракционный состав, удельная поверхность и удельный объём пор исследуемых образцов сорбентов

| Наименование образца | Размер гранул, мм | $S_{уд}$, $м^2/г$ | P , $см^3/г$ |
|----------------------|-------------------|--------------------|----------------|
| Фракция 1 | Менее 0,1 | 165,05 | 0,071 |
| Фракция 2 | 0,1 – 2,5 | 21,9 | 0,01 |

Из таблицы 1 видно, что удельная поверхность и удельный объём пор гораздо больше у образца под названием «Фракция 1».

В таблице 2 показаны сорбционные свойства исследуемых образцов сорбентов при извлечении ионов As^{3+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} из водных растворов. Время процесса сорбции, при перемешивании на магнитной мешалке составлял 150 минут.

Таблица 2. Сорбционные характеристики исследуемых образцов сорбентов

| Наименование образца | Определяемый элемент | Начальная концентрация, мг/дм ³ | Конечная концентрация, мг/дм ³ | Степень сорбции, % |
|----------------------|----------------------|--|---|--------------------|
| Фракция 1 | As^{3+} | 10,3 | 0,0071 | 99,93 |
| | Fe^{3+} | 10,83 | 0,27 | 97,51 |
| | Cd^{2+} | 8,72 | 0,00375 | 99,95 |
| | Cu^{2+} | 5,27 | 0,0204 | 99,61 |
| | Pb^{2+} | 10 | 0,000945 | 99,99 |
| | Zn^{2+} | 7,5 | 0,0108 | 99,85 |
| Фракция 2 | As^{3+} | 10,3 | 0,0136 | 99,86 |
| | Fe^{3+} | 10,83 | 0,23 | 97,88 |
| | Cd^{2+} | 8,72 | 1,51 | 82,69 |
| | Cu^{2+} | 5,27 | 0,6 | 88,62 |
| | Pb^{2+} | 10 | 0,000702 | 99,99 |
| | Zn^{2+} | 7,5 | 1,56 | 79,2 |

Из таблицы 2 ясно, что по таким элементам, как As^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , фракция 1 показывает лучшие сорбционные свойства, по сравнению с фракцией 2. При сорбции ионов Fe^{3+} и Pb^{2+} из модельного раствора, фракция 2 имеет немного лучшие сорбционные характеристики, по сравнению с фракцией 1.

Из представленных сорбционных характеристик у материалов видно, что оба исследуемых образца хорошо извлекают такие ионы как As^{3+} , Fe^{3+} и Pb^{2+} . Поэтому есть необходимость более подробно рассмотреть сорбционные свойства материалов при извлечении элементов при различном времени контакта. На рисунке 1 представлены сорбционные свойства исследуемых образцов при извлечении ионов Fe^{3+} из модельного раствора.

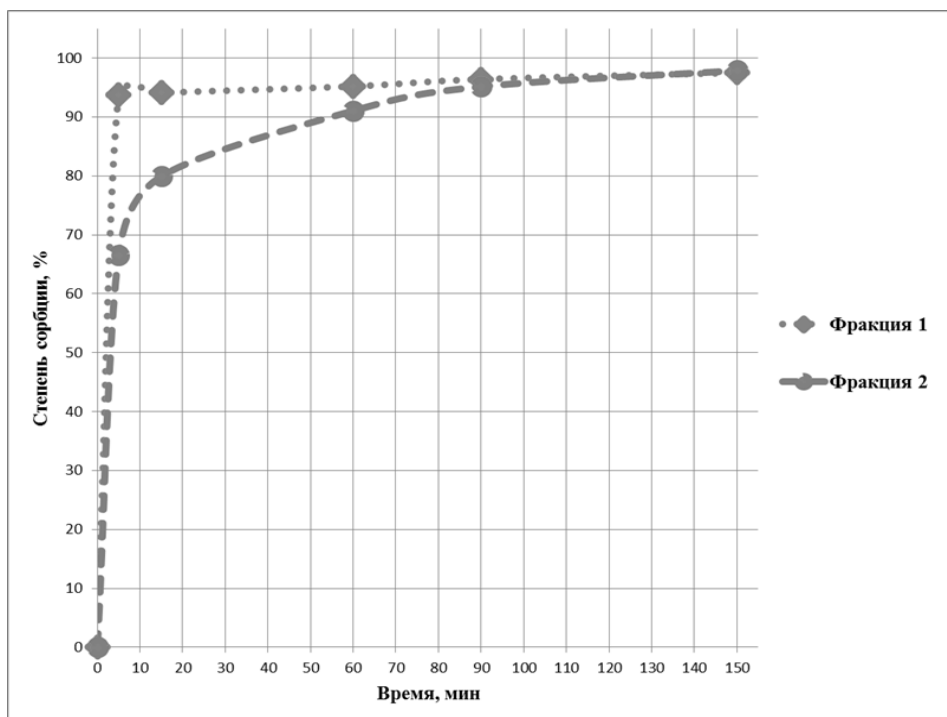


Рис. 1. Извлечение ионов Fe^{3+} из модельного раствора с использованием исследуемых образцов при разном времени контакта

Из рисунка 1 видно, что уже на 5 минуте процесса сорбции имеет место высокая степень очистки раствора, особенно у образца первой фракции. На 90 минуте процесса сорбционные свойства фракции 2 доходят до уровня свойств фракции 1.

Исследования сорбционных свойств образцов материалов по извлечению из модельного раствора ионов As^{3+} при различном времени контакта представлены на рисунке 2.

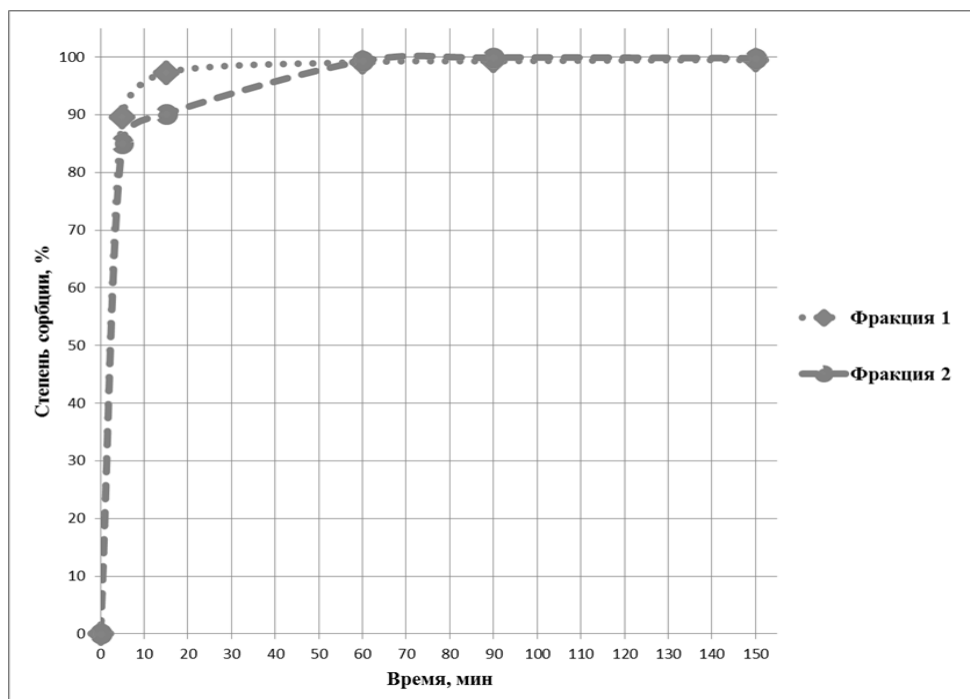


Рис. 2. Степень извлечения ионов As^{3+} из модельного раствора при различном времени контакта

На рисунке 2 видно, что уже на 5 минуте процесса сорбции, наблюдается высокая степень очистки модельного раствора у обоих исследуемых образцов. У фракции 1 степень сорбции представлена несколько выше, но на 60 минуте у обоих образцов степень очистки становится одинаковой.

В процессе работы удалось выделить два образца (фракция 1 и фракция 2) из железосодержащих отходов станции обезжелезивания воды, на водозаборе Академгородка (г. Томск, Россия).

Определили удельную поверхность и удельный объём пор выделенных образцов.

Исследовали сорбционные характеристики образцов железосодержащих отходов по извлечению ионов As^{3+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} из модельных растворов, в процессе статической сорбции.

Сделан вывод о возможности использования железосодержащих отходов станций обезжелезивания подземных вод, для эффективной очистки воды от ионов тяжёлых металлов и мышьяка.

Литература

1. Мазур И. И., Молдаванов О. И., Шишов В. Н. Инженерная экология. Общий курс. Справоч. Пособие. М.: Высш. Школа, 1996. Т. 2. 638 с.
2. Мартемьянов Д. В., Галанов А. И., Юрмазова Т. А., Короткова Е. И., Плотников Е. В. Сорбция ионов As^{3+} , As^{5+} из водных растворов на вермикулитобетоне и газобетоне модифицированных оксигидроксидом железа. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 2014. Том 57. Вып. 11. С. 30-33.
3. Мартемьянова И. В., Мосолков А. Ю., Плотников Е. В., Воронова О. А., Журавков С. П., Мартемьянов Д. В., Короткова Е. И. Исследование свойств наноструктурного адсорбента. // Мир науки, 2015. Выпуск 2. С. 1-10.
4. Мартемьянов Д. В., Галанов А. И., Юрмазова Т. А. Определение сорбционных характеристик различных минералов при извлечении ионов As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} из водных сред. // Фундаментальные исследования, 2013. № 8 (часть 3). С. 666-670.
5. Лисецкий В. Н., Брюханцев В. Н., Андрейченко А. А. Улавливание и утилизация осадков водоподготовки на водозаборах г. Томска. Томск: Изд-во НТЛ, 2003. 164 с.
6. Новоселова Л. Ю., Сироткина Е. Е. Структура сорбентов на основе термически активированного железосодержащего осадка водоподготовки // Журнал физической химии, 2010. № 6. Т. 84. С. 1146-1151.
7. Покровский Д. С., Дутова Е. М., Rogov Г. М., Вологодина И. В., Тайлашев А. С., Лычагин Д. В. Минеральные новообразования на водозаборах Томской области. Томск: Изд-во НТЛ, 2002. 174 с.