

УДК. 628.337

**В.Филипчук, канд.техн.наук.***Рівненський державний технічний університет*

## ДООЧИСТКА МЕТАЛОМІСТКИХ СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

*У статті розглядається можливість додаткової очистки металомістких стічних вод від іонів важких металів за допомогою сульфідів, лугів і коагулянтів*

Вивчення складу домішок у металомістких стічних водах різних промислових підприємств країн Східної Європи, України і Росії показує, що протягом останнього десятиліття у стічних водах спостерігається значне (у 10-30 разів) збільшення вмісту іонів важких металів (ІВМ). Характерним для країн СНД, у тому числі України, є досить високі вимоги до очищених стічних вод щодо цих домішок, які часто значно менші від даних вимог у західних країнах Європи. Якщо за більшістю іонів важких металів в Україні встановлені норми для скиду в середньому у межах 0.1-0.05 мг/л, то в західних країнах 0.5-2.0 мг/л, тобто у 5-10 разів більше. Використання найбільш поширеної технології вилучення ІВМ за рахунок їх осадження у вигляді гідроксидів дозволяє досягти концентрації кольорових металів в очищеній воді не нижче 0.2-0.5 мг/л.

Більшість очисних станцій, що діють вітчизняних підприємствах, в складних умовах реформування національного промислового виробництва при відсутності достатніх коштів на реконструкцію підприємств, застарілого водоочисного обладнання, низького рівня обслуговуючого персоналу не в змозі забезпечити нормативні вимоги до якості очищеної води. Зазначені обставини вимагають розробки нових технологій доочистки стічних вод від ІВМ, які не потребують вкладання значних коштів на реконструкцію водоочисних станцій і надають можливість їх реалізації на нині діючих очисних спорудах.

Нині найбільш рекомендованою технологією доочистки стічних вод від ІВМ є іонообмінна, яка включає послідовну обробку води на катіонітових і аніонітових фільтрах [1,2]. Згідно з даними німецької фірми "Blasberg" [3], після іонообмінних фільтрів звичайно в очищеній воді вміст іонів важких металів складає такі концентрації: мідь - не більше 0.4 мг/л, нікель - 1.0 мг/л, хром(III) - 1 мг/л, цинк - 5 мг/л, кадмій - 0.1 мг/л. Для зниження концентрації іонів важких металів до 0.1-0.2 мг/л і нижче потрібно застосовувати два-три ступені іонообмінних фільтрів [4]. Тобто використання іонообмінної технології тільки для окремого вилучення іонів важких металів не завжди вирішує проблему глибокої доочистки металомістких стічних вод до потрібних нормативів і, крім того, потребує додаткового встановлення обладнання для попереднього вилучення із стічної води органіки та інших домішок, а також спеціальних споруд для очистки кислих і лужних елюатів від іонообмінних фільтрів.

Перспективним є доочистка стічної води від ІВМ шляхом сорбції на гідроксидах коагулянтів. Відомо, що при осадженні іонів важких металів у вигляді гідроксидів, сульфідів та інших сполук формування осаду нерозчинних сполук металів проходить шляхом утворення аморфного осаду. У цьому випадку додавання до стічної води реагентів викликає утворення великої кількості дрібних зародкових кристалів, які ростуть не через відкладення на їх поверхні відповідної речовини, а в результаті їх коагуляції.

На процес коагуляції нерозчинних сполук металів значний вплив має наявність коагулюючих електролітів, і особливо величина рН середовища, низьке значення якого призводить до гальмування процесу коагуляції. Важливу роль відіграє також наявність у металомісткій стічній воді органічних сполук, зокрема ПАВ, які сприяють стабілізації колоїдних розчинів і утворенню ліофільних колоїдів. Важливим фактором, що

підвищує стійкість колоїдних систем, є утворення сольватних (гідратних) оболонок, для руйнування яких потрібна значна кількість коагулянту [5].

Зазначені фактори сприяють тому, що утворений осад має дрібну структуру, при седиментації частинки не повністю осідають і при наступному фільтруванні проходять в очищену воду, знижуючи міру очистки води від важких металів. На наш погляд, це є однією з основних причин значного перевищення експериментальних даних щодо залишкових концентрацій металів над розрахунковими значеннями. У тому випадку, якщо аморфний осад тривалий час витримувати у стічній воді, то поступово відбуваються процеси більш глибокого гідролізу і коагуляції частинок, старіння осаду, його переходу у кристалічну форму, що сприяє поглибленню міри вилучення дрібних частинок і тим самим підвищенню ефективності очистки води від металів (табл.1).

Таблиця 1

Залежність залишкових концентрацій деяких металів (мг/л) від тривалості гідролізу

Метал	Величина рН, од.	Тривалість гідролізу, години					
		0	1.5	3	6	12	24
Нікель	7.2	7.0	3.8	3.6	3.3	3.0	3.0
	9.4	7.0	0.34	0.16	0.13	0.13	0.13
Алюміній	7.2	32.4	4.0	0.7	<0.05	<0.05	<0.05
	9.4	29.7	2.7	0.7	<0.05	<0.05	<0.05

Особливо дрібні частинки утворюються при використанні для доочистки від іонів важких металів сульфиду натрію. Так, згідно з розрахунковими даними, вилучення іонів міді, нікелю, цинку у вигляді сульфідів можливе у широкому діапазоні рН до залишкових концентрацій менше 0.01 мг/л. Однак, згідно з експериментальними даними, при вихідному вмісті іонів металів 5 мг/л вилучення цинку можливе тільки до концентрацій 0.11-0.13 мг/л при рН 5-7, міді – до 0.3-0.5 мг/л при рН 11, нікелю – до 0.08-0.01 при рН 9-11 (табл.2). При введенні сульфиду спостерігається деяке потемніння розчинів, його зафарбування внаслідок утворення колоїдних частинок сульфідів металів, особливо притаманне сульфідам міді і цинку, які не затримуються на фільтрі, проходять у фільтрат і знижують міру очистки води, що, зокрема, найбільш помітно у лужному середовищі при рН 10-11.

Таблиця 2

Залежність залишкових концентрацій деяких металів (мг/л) від схеми очистки сульфідом натрію при різних дозах і рН підлучення розчину

рН	Схема очистки розчину								
	+Na <sub>2</sub> S+NaOH			+Na <sub>2</sub> S+FeCl <sub>3</sub> +NaOH			+Na <sub>2</sub> S+Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> +NaOH		
	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
3	0.32/	0.72/	2.05/	0.74/	0.58/	1.25/	-	-	-
	0.57	0.875	3.62	2.93	2.62	3.36			
5	0.11/	0.55/	1.64/	0.09/	0.15/	1.45/	-	-	-
	2.19	0.58	3.55	0.27	0.70	2.12			
7	0.13/	0.82/	0.68/	0.18/	0.16/	0.75/	<10 <sup>-2</sup> /	0.067/0	1.85/
	1.25	0.85	1.73	0.25	1.0	1.57	0.08	.12	2.85
9	0.73/	0.87/	0.08/	0.20/	0.17/	<10 <sup>-2</sup>	<10 <sup>-2</sup> /	0.05/	<10 <sup>-2</sup> /
	1.97	1.32	1.05	2.46	0.74	/0.75	<10 <sup>-2</sup>	0.10/	<10 <sup>-2</sup>
11	1.13/	0.25/	<10 <sup>-2</sup> /	0.40/	1.16/	<10 <sup>-2</sup> /	-	-	-
	1.55	1.92	<10 <sup>-2</sup>	3.07	2.58	<10 <sup>-2</sup>			

Примітки: 1-вихідна концентрація іонів металів-5 мг/л, доза коагулянту -10 мг/л; 2-кількість Na<sub>2</sub>S у стехіометричних дозах до кількості іонів металу складає: у чисельнику – 1 : 10, у знаменнику – 1 : 2.

Отже використання широко пропонованого додаткового осадження іонів важких металів за допомогою тільки сульфідних реагентів [6,7,8] не завжди ефективно і навіть часто, наприклад при наявності іонів заліза, призводить до погіршення якості очищеної води. Повторне додавання у цьому випадку коагулянтів, особливо трьохзарядних катіонів ( $Al^{3+}, Fe^{3+}$ ), сприяє коагуляції дрібних завислих частинок і покращанню вилучення іонів важких металів.

Так, дозування у воду після введення сульфиду натрію коагулянту  $Al_2(SO_4)_3$  приводить до значного поліпшення якості очищеної води. При оптимальних рН у межах 5-7, при яких утворюється гідроксид алюмінію, цинк і нікель вилучаються до концентрацій, менших 0.01 мг/л, а мідь – до 0.1-0.12 мг/л, що є значно нижчим, ніж при осадженні цих металів у вигляді гідроксидів або сульфідів. При використанні для коагуляції  $FeCl_3$  ступінь очистки значно менший, ніж при використанні  $Al_2(SO_4)_3$  або тільки сульфиду і не перевищує для цинку 0.1-0.2 мг/л, міді – 0.6-0.7 мг/л, нікелю – 0.7-0.8 мг/л. Це пояснюється тим, що добуток розчинності  $Fe_2S_3$  ( $10^{-88}$ ) значно нижчий, ніж у сульфідів інших металів ( $10^{-22}$ - $10^{-36}$ ). В результаті спочатку протікає реакція сульфідів з залізом, а тільки потім з іншими металами, що веде до зниження коагулюючої дії залізного коагулянту.

Оскільки аморфні осаді гідроксидів металів складаються із дуже малих кристалів, то їх поверхня досить велика, що зумовлює значну поверхневу енергію осаду. Особливо крихку, об'ємну структуру з розвиненою поверхнею мають гідроксиди  $Al(OH)_3$  та  $Fe(OH)_3$ . Внаслідок цього аморфні осаді сприяють співосадженню аніонів та катіонів інших металів за рахунок їх адсорбції із стічної води. При введенні в стічну воду солей алюмінію або заліза(III) утворення осаду гідроксидів буде супроводжуватись зв'язуванням у нерозчинні продукти мікрокомпонентів інших металів, які також можуть утворювати гідроксиди.

На міру співосадження впливає досить широкий спектр параметрів. Але враховуючи те, що при очистці стічних вод ряд факторів, таких, як: температура стічної води, концентрація компонентів і реагентів, швидкість додавання реагентів і тривалість перемішування, витримка осаду над водною фазою - є у більшості випадків нерегульованими, то вплив на параметри співосадження в основному обмежується такими факторами, як рН середовища і концентрація коагулянту. Так, проведені досліді показали, що окреме використання коагулянтів при дозах 100-200 мг/л дозволяє досягти залишкових концентрацій міді 0.13-0.15 мг/л, хрому(III), нікелю і цинку менше 0.01 мг/л, що практично є аналогічним до застосування сульфиду натрію разом з коагулянтом (табл.3). Збільшення дози коагулянтів підвищує міру співосадження іонів важких металів і, зокрема, приводить до зростання глибини доочистки води навіть у нейтральному середовищі.

Таблиця 3

Залишкові концентрації деяких металів (мг/л) при очистці розчинів коагулянтами при різних дозах і рН підлушення

Іон металу	рН розчину	$FeCl_3$				$Al_2(SO_4)_3$	
		Доза коагулянту, мг/л					
		10	50	100	200	10	100
Мідь	5.0	1.63	1.23	0.92	0.53	-	-
	7.0	0.26	0.20	0.17	0.17	0.13	0.10
	9.0	0.17	0.13	0.13	0.13	-	-
Нікель	7.0	0.98	0.80	0.25	0.18	0.54	0.51
	9.0	0.18	0.01	<0.01	<0.01	-	-
Цинк	7.0	1.57	0.68	0.62	0.35	0.56	0.22
	9.0	0.34	0.18	<0.01	<0.01	-	-
Хром(III)	7.0	0.02	0.012	0.01	0.008	0.024	0.02

Примітка: вихідна концентрація іонів металів-5 мг/л.

При очистці металомістких стічних вод від високотоксичних іонів хрому(VI) досить розповсюдженим методом є відновлення його у хром(III) за допомогою солей заліза(II), в результаті чого утворюється суміш гідроксидів (СГ)  $Cr(OH)_3$  та  $Fe(OH)_3$ . При значних коливаннях вихідної концентрації іонів хрому(VI) і дозуванні сталої кількості відновника можливе “проскакування” в очищену воду залишкових концентрацій іонів хрому(VI). У зв’язку з цим важливе значення має можливість сорбції залишкового хрому(VI) на гідроксидах  $Cr(OH)_3$  та  $Fe(OH)_3$ . Формою іонів хрому(VI), що сорбуються, є протонований іон  $HCrO_4^-$ , який здатний взаємодіяти з активними групами поверхні оксигідратів з утворенням координаційного зв’язку між ними [9].

Проведені дослідження показали, що з підвищенням вихідної концентрації хрому(VI), що вводиться у розчин із сталим вмістом твердої фази, величина питомої сорбції зростає за лінійним законом. При підвищенні концентрації адсорбтива до 500 мг/л лінійний характер сорбції зберігається. При цьому величина відносної сорбції складає 30-40%. Вивчення впливу величини рН на сорбцію, показало, що залежність виражається кривими, максимум яких припадає на інтервал значень рН 5-7 (рис.1). За межами цього діапазону сорбція знижується, що пояснюється зміною стану іонів хрому(VI) у розчині від величини рН [10]. При цьому в оптимальній області рН СГ сорбує до 40% інгредієнту (рис.2).

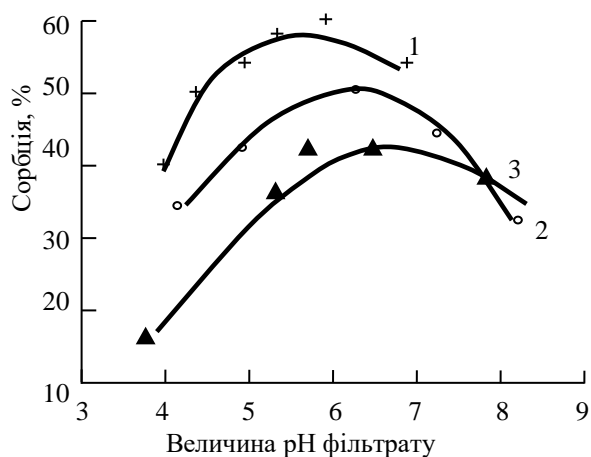


Рис.1

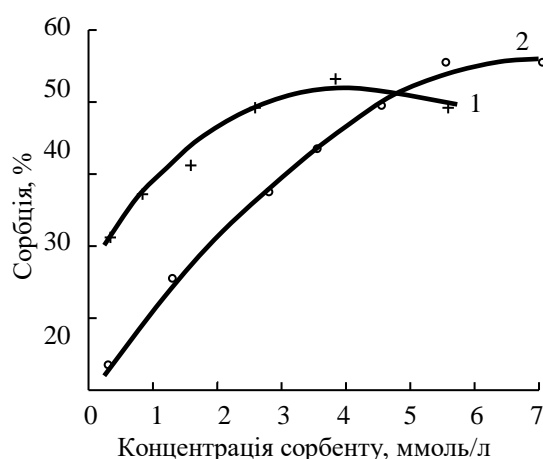


Рис.2

Рис.1. Сорбція іонів хрому(VI) за допомогою  $Fe(OH)_3$ , осаджених із розчинів, приготовлених на дистильованій (1) і водопровідній (2) воді та з реального стоку (3) в залежності від величини рН при концентраціях хрому(VI) 50 мг/л, сорбенту 150 мг/л.

Рис.2. Сорбція іонів хрому(VI) за допомогою суміші гідроксидів (СГ), осаджених із розчинів, що приготовлені на дистильованій (1) воді та з реального стоку (2) в залежності від кількості сорбенту при концентрації хрому(VI) 50 мг/л.

За своєю сорбційною здатністю оксигідрати можна розмістити у такій послідовності:  $Fe(OH)_3 > СГ > Cr(OH)_3$ . При цьому на  $Fe(OH)_3$  в процесі сорбції вилучається на 10-20% більше хрому(VI), ніж на СГ і  $Cr(OH)_3$ . З часом протікає старіння осаду гідроксидів, що призводить до зниження їх сорбційної здатності. Найбільше знижуються сорбційні властивості гідроксидів у перші декілька годин після утворення. Дослідження зміни сорбційної здатності гідроксидів у часі показали, що навіть після витримки осаду протягом однієї години  $Fe(OH)_3$  може поглинути близько 55%, а СГ і  $Cr(OH)_3$  близько 40% іонів хрому(VI) (табл.4). Після витримки осаду на протязі 1-7 діб величина сорбції хрому(VI) знижується до 10-25%.

Таблиця 4

Зміна сорбційної ємкості осаду  $Fe(OH)_3$ ,  $Cr(OH)_3$  та СГ у процесі старіння

Сорбент	Тривалість старіння, хвилини						
	1	5	10	15	30	45	60
	Сорбція, %						
$Fe(OH)_3$	53,6	45,6	57,1	50,4	57,2	44,2	57,2
$Cr(OH)_3$	40,8	36,4	43,2	45,6	32,0	43,2	41,2
СГ	34,0	36,4	43,2	38,8	43,2	43,2	41,2

### Висновки

- Для досягнення національних вимог до якості очищених металомістких стічних вод від ІВМ пропонуємо доочистку цих вод із застосуванням сульфідів разом з алюмінієвим коагулянтном або окреме застосування металевих коагулянтів. Коагулянт потрібно вводити у підкислену стічну воду з наступним підлученням з метою створення умов для початку утворення гідроксидного осаду у кислому середовищі з закінченням його формування у лужному середовищі.
- При хімічному або електрохімічному введенні залізних коагулянтів в межах рН 5-7 на гідроксидах заліза і хрому(III) протікає сорбція такого високотоксичного іону, як шестивалентний хром. Величина сорбції на суміші гідроксидів досягає 40-50%, а сорбційна здатність гідроксидів зберігається протягом декількох годин.

*The paper considers the possibility of additional treatment of metal-containing sewage from heavy metals ions using sulphides, alkalis and coagulants*

### Література

- Очистка промышленных сточных вод // Galvanotechnik. - V.41. - III. - №420. - Pariz, 1972. - P. 209-213.
- Буткуте Э.Л. и др. Применение ионообменных смол для очистки сточных вод // Труды АН ЛитССР, серия Б. - Т.2(93). - Вильнюс, 1976. - С.103-109.
- Нейтрализация сточных вод. // Экспресс-информация. Вып.1. - Тольятти, 1973. - 28с.
- Волоцков Ф.П. Очистка и использование сточных вод гальванических производств. - М.: СИ, 1983. - 103 с.
- Зайцев О.С. Общая химия. Состояние веществ и химические реакции. - М.: Химия, 1990. - 352 с.
- Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. - Л.: Химия, 1977. - 464 с.
- Maly J., Slavinek P. Cistení průmyslových odpadních vod. – Brno: NOEL 2000, 1996. -255s.
- Милованов Л.В., Краснов Б.П. Методы химической очистки сточных вод. - М.: Недра, 1967. - 148 с.
- Назирманов Б.Н. и др. Сорбция анионов хрома(VI) гидроксидом железа(III) // Соосаждение с гидроокисями. - Душанбе, 1977. - Вып.2. - С.58-65.
- Aori F., Mameori M. Recovery of chromium(VI) from waste waters with iron(III) hydroxide. I. Adsorption mechanism of chromium(VI) on iron(III) hydroxide // Water Res. - 1982. – 16. - №6. - P.793-798.

*Одержано 12.02.2002 р.*