

Д.А. ВОЛКОВ, А.Ю. ЧИРИКОВ, И.Ю. БУРАВЛЕВ, А.А. ЮДАКОВ

## Очистка многокомпонентных неорганических сточных вод от катионов $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ и $\text{Fe}^{2+}$ , включающая утилизацию осадка

*Представлено исследование процесса очистки многокомпонентных неорганических сточных вод сложного состава от катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , включающего утилизацию осадка с получением конечных продуктов, безопасных для окружающей природной среды и пригодных для вторичного использования.*

*Ключевые слова: промышленные сточные воды, шестивалентный хром, ферритная суспензия, магнитная сепарация, утилизация осадка, алюмотермическое восстановление.*

**Multicomponent inorganic wastewater purification from  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  cations, including sludge utilization.** D.A. VOLKOV<sup>1</sup>, A.Yu. CHIRIKOV<sup>1</sup>, I.Yu. BURAVLEV<sup>1, 2</sup>, A.A. YUDAKOV<sup>1, 2</sup> (<sup>1</sup>Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, <sup>2</sup>Far Eastern Federal University, Vladivostok).

*The paper presents a study of the purification process of multicomponent inorganic wastewaters of complex composition from  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  cations, comprising sludge utilization with obtaining final products that are safe for the environment and suitable for recycling.*

*Key words: industrial wastewater, hexavalent chromium, ferrite suspension, magnetic separation, sludge utilization, aluminothermic reduction.*

Обезвреживание и утилизация сточных вод – одна из важных экологических проблем современности, в основе решения которой лежат физико-химические и/или биохимические процессы обработки. Ежегодно общемировое использование водных ресурсов в среднем возрастает приблизительно на 1 % в результате совокупного воздействия таких факторов, как демографический рост, социально-экономическое развитие и меняющиеся модели потребления [20]. В то же время в мире наблюдается истощение ресурсов пресной питьевой воды, происходит загрязнение рек и озер опасными химическими соединениями. Многие опасные для здоровья химические соединения, приводящие к заболеваниям людей и загрязнению окружающей природной среды (ОПС), присутствующие в

---

ВОЛКОВ Дмитрий Анатольевич – ведущий инженер-технолог (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), ЧИРИКОВ Александр Юрьевич – ведущий инженер-технолог (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), \*БУРАВЛЕВ Игорь Юрьевич – кандидат химических наук, научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), доцент (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток), ЮДАКОВ Александр Алексеевич – доктор технических наук, заведующий Инженерно-технологическим центром (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). \*E-mail: buravlev.i@gmail.com

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, тема № 0265-2019-0002. Испытания на установке нейтрализации и очистки химических стоков проведены при поддержке проекта № 18-3-024 комплексной программы фундаментальных научных исследований Дальневосточного отделения РАН «Дальний Восток» на 2018–2020 гг. В работе использовано оборудование ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований».

питьевой воде, берут начало из промышленных сточных вод (ПСВ). Наиболее опасными и часто встречающимися в ПСВ являются свинец, мышьяк, кадмий, хром, ртуть, медь, цинк, никель [21].

Методика обработки ПСВ не имеет решения в общем виде, поскольку обширное разнообразие видов производств не позволяет установить типовую схему обработки. Общим требованием такой обработки будет получение конечного продукта, пригодного для утилизации, в связи с чем обработка ПСВ проводится в два последовательных этапа: 1) нейтрализация стоков с получением чистой воды и осадка требуемых свойств; 2) экологически приемлемая утилизация осадка. Все осадки, прежде чем будут возвращены в цикл производства, использованы повторно или сброшены в окружающую среду, нуждаются в специальной обработке, которая обычно заключается в концентрировании (сгущении), обезвоживании (удалении воды) и стабилизации. Обработка осадков становится неизбежным завершением процессов очистки воды и может обходиться дороже, чем обработка воды в соответствии с инвестиционными и эксплуатационными расходами.

Ввиду принадлежности осадка ПСВ к веществам с высоким классом опасности их размещение и хранение на полигонах твердых бытовых отходов недопустимо; необходимы специальные полигоны, исключающие вынос тяжелых металлов в окружающую среду. Наиболее распространенный путь ликвидации осадков, полученных в результате очистки ПСВ, – их стабилизация путем капсулирования (утилизация) в исходных смесях при крупнотоннажном производстве строительных материалов [13, 14, 18]. Но это не решает проблему полностью: качество строительных материалов, полученных с использованием утилизируемых осадков, низкое, после окончания срока эксплуатации они неминуемо окажутся на свалке, где под воздействием осадков и кислот в почве будет происходить процесс выщелачивания тяжелых металлов [16, 23]. Таким образом, проблема утилизации осадков ПСВ, несмотря на большое количество исследований в этой области, остается актуальной. Особый интерес представляет комплексное извлечение ценных компонентов из осадков.

Существует множество способов удаления тяжелых металлов из загрязненных вод [9, 19]. Самыми простыми, экономичными и распространенными считаются реагентный и сорбционный методы [17, 22]. Менее распространены электродиализ, обратный осмос, биологические методы, а также комбинированные способы очистки [2, 10]. При удалении тяжелых ионов металлов путем обмена, сорбции или химической реакции нашли применение функционализированные материалы на основе железа [1, 12, 15]. Ферромагнитные соединения, имеющие дефекты в кристаллических решетках, имеют повышенную емкость поглощения. Именно такая структура осадков и образуется в реальных условиях при ферритной обработке ПСВ. Магнетит можно использовать как утяжеляющую добавку, позволяющую интенсифицировать процессы осветления ПСВ и уплотнения осадка. Ферриты, являющиеся зернистыми и магнитными, могут быть легко отделены от раствора фильтрованием, декантацией или магнитной сепарацией [15]. Стоимость обработки может быть дополнительно снижена за счет использования промышленных отходов (травильные растворы, металлическая стружка) в качестве источника катионов  $Fe^{2+}$ . Способ также позволяет непосредственно обрабатывать ПСВ, содержащие Cr (VI), поскольку он восстанавливается до Cr (III) при смешивании с раствором сульфата железа, который также может быть использован в качестве источников катиона железа  $Fe^{2+}$ . Отмечено, что сорбционная очистка сточных вод с использованием ферритного шлама наиболее эффективна при суммарном содержании ионов металлов от 10 до 50 мг·л<sup>-1</sup> [1]. Изучение выщелачиваемости ионов тяжелых металлов из ферритизированных шламов показало, что их растворимость в 30–50 раз меньше в водных и в сотни раз – в кислых вытяжках по сравнению с исходными шламами [1]. Подобные продукты можно подвергать компактному захоронению в открытом грунте. При этом остается возможность дальнейшего использования ценных компонентов. По нашему мнению, из всего многообразия методов очистки многокомпонентных ПСВ от опасных химических загрязнений предпочтительнее из них,

при которых предполагается меньший объем химической обработки, минимизирование образующихся осадков и получение осадков с заранее прогнозируемыми для отделения и утилизации свойствами. Цель данного исследования – разработка эффективного, доступного, низкочувствительного, безопасного и надежного способа очистки ПСВ, включающих несколько различных растворенных металлов, который позволит получать конечный продукт, безопасный для окружающей природной среды и пригодный для дальнейшего использования.

## Материалы и методы исследования

Предлагаемый метод очистки многокомпонентных неорганических ПСВ сложного состава состоит из последовательных процессов: 1) приготовление ферритной суспензии (ФС); 2) обработка химических стоков реагентами и ФС; 3) осаждение осадка и фильтрация надосадочной жидкости; 4) сгущение, сушка и термообработка осадка; 5) подготовка терморекционной смеси на основе осадка и восстановление осадка алюминиотермическим (АТ) методом; 6) утилизация продуктов АТ-реакции. Экспериментальная часть заключается в поиске алгоритма осаждения наиболее часто встречающихся катионов-загрязнителей и проверке работоспособности разработанного решения на большом объеме ПСВ сложного состава.

Процесс ферритизации стоков с образованием нерастворимых соединений шпинельного типа осуществляли введением ферритной суспензии в модельные растворы, содержащие катионы металлов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  (табл. 1).

Для приготовления 2 л ферритной суспензии 1 л раствора, содержащего 150 г  $\text{FeCl}_3$  и 250 г  $\text{FeSO}_4$ , при интенсивном перемешивании (2000 об/мин) вливали в 1 л 20%-го водного  $\text{NaOH}$ , нагретого до  $60 \pm 10$  °С. Через 10 мин перемешивания для окисления избыточного  $\text{FeSO}_4$  и активации (улучшения сорбционных свойств) получаемого феррита в суспензию добавляли 10 г  $\text{NaNO}_2$ , после чего продолжали перемешивание в течение 1 ч.

В качестве окислителя и хлорирующего агента использовали водный раствор  $\text{NaClO}$  с содержанием активного хлора 74 г/л. Подкисление растворов с целью снижения значения pH на всех этапах обработки проводили 2%-м водным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

В качестве катионного флокулянта использовали Praestol 650TR, в качестве анионного – Praestol 2540.

Для оценки возможности фильтрации ферритизированного осадка исследовали его гранулометрический состав и распределение размера частиц. Анализ проводили посредством лазерного анализатора частиц Analysette-22 NanoTec/MicroTec/XT фирмы «Fritsch» (Германия) с диапазоном измерений 0,01–2000 мкм. Элементный состав образцов определяли энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным методом на приборе Shimadzu EDX 800 HS. Идентификацию фаз полученных образцов осуществляли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на многоцелевом рентгеновском дифрактометре «D8 Advance» (Bruker AXS, Германия). Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе Q-1500 системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey (Венгрия). Катионный состав водных растворов определяли методом атомной абсорбции (ААС) с использованием спектрометра Thermo Scientific Solaar M Series (Thermo, США). Сушку осадка осуществляли в сушильном шкафу с принудительной конвекцией Binder FD53, термическую обработку образцов – в муфельной печи Naber therm L9/13/B180.

Нормы ПДК загрязняющих веществ в сточных водах определены в соответствии с нормативами водоотведения (сброса) по составу сточных вод, сбрасываемых в городскую

Таблица 1  
Химический состав исходного модельного раствора

Показатель	Концентрация, мг·л <sup>-1</sup>
Cu	31,7
Zn	105,0
Ni	28,4
Cr(III)	43,0
Pb	16,2
Fe	0,81

канализацию Владивостокского городского округа, утвержденными постановлением администрации г. Владивосток от 22.03.2013 г. [8].

При сравнении результатов очистки модельных растворов в процессе нейтрализации с введением и без введения ФС модельный раствор подщелачивали 20%-м раствором NaOH. Введение ФС осуществляли при перемешивании растворов. Затем добавляли анионный флокулянт в количестве  $0,5 \text{ мл}\cdot\text{л}^{-1}$ , продолжали перемешивание в течение 1–2 мин и оставляли для отстаивания. Осадок отделяли магнитной сепарацией, надосадочную жидкость фильтровали и анализировали.

Для испытаний по варьированию pH и выбору флокулянта брали 2 образца модельной смеси по 1 л каждый, подщелачивали до pH 9,5–10,5, затем добавляли ФС. Полученную суспензию разделяли на два образца, в каждый из которых добавляли флокулянт в количестве  $0,5 \text{ мл}\cdot\text{л}^{-1}$ : в один – анионный, во второй – катионный. После отстаивания каждую пробу разделяли на две части, в одну из которых вторично добавляли ФС, после чего пробу нейтрализовали до pH 7,5–8,5. В первом случае нейтрализацию проводили без отделения полученного при подщелачивании ферритсодержащего осадка; во втором случае осадок отделяли, к жидкости добавляли исходную ФС и проводили нейтрализацию. После отстаивания проб в течение 2 ч осадок отделяли фильтрованием.

Для лучшего извлечения из модельного раствора амфотерных гидроксидов цинка обработку производили в два этапа с промежуточным отделением осадка. Реагентную очистку проводили путем повышения pH очищаемых стоков до 9,5–10,5 (с последующим отделением образовавшегося осадка и снижением pH до 7–8) и дополнительного отделения осадка амфотерных гидроксидов. Для укрупнения осадка использовали флокулянт ( $0,2\text{--}0,3 \text{ мл}\cdot\text{л}^{-1}$ ). После отстаивания надосадочную жидкость разделяли на две части: одну нейтрализовали в присутствии ФС (табл. 2, проба «НФ»), вторую – без ФС (табл. 2, проба «НО»). Проба «Ф1А» получена путем подщелачивания в присутствии ФС с последующей нейтрализацией без ФС после отделения осадка, далее – введение анионного флокулянта.

Реагентную обработку растворов большого объема осуществляли на установке нейтрализации и очистки химических стоков Института химии ДВО РАН (рис. 1).

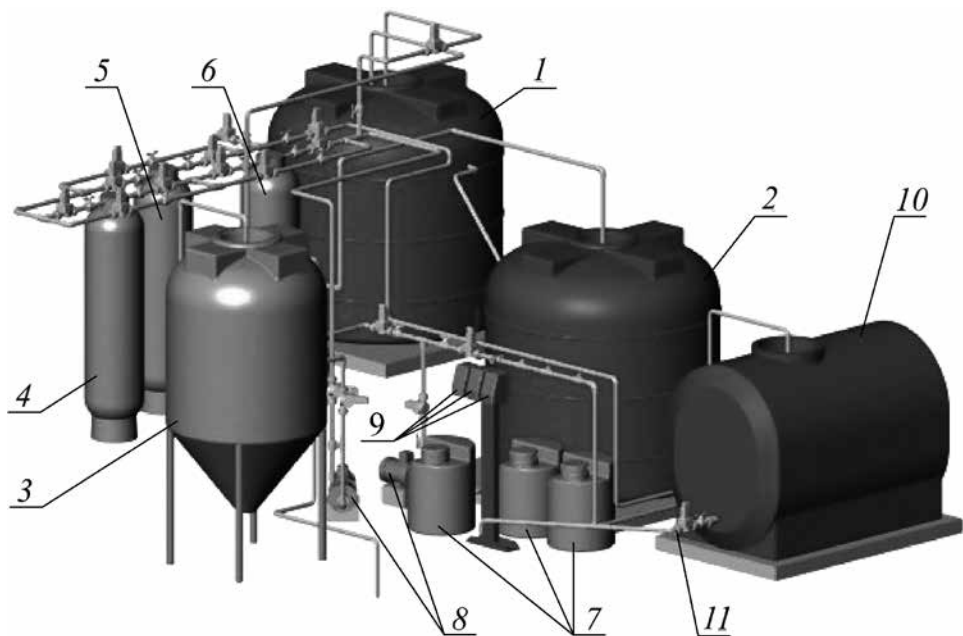


Рис. 1. Установка нейтрализации и очистки химических стоков: 1 – емкость сбора ПСВ, 2 – емкость реагентной обработки, 3 – емкость отделения осадка, 4 – угольный фильтр, 5 – натриево-катионитовый фильтр, 6 – фильтр грубой очистки, 7 – емкости с реагентами, 8 – перекачивающие насосы, 9 – дозирующие насосы, 10 – емкость очищенной воды, 11 – клапан слива очищенной воды

Фильтрацию осадка осуществляли через устойчивый к водным средам фильтр мешочного типа из нетканого материала на основе волокон полипропилена с размером пор 50 мкм. Полученный осадок просушивали на плоских алюминиевых поддонах в сушильном шкафу ШСВ-635-5,5 в диапазоне температур 100...350 °С с дискретным повышением температуры процесса на 30 °С каждые 30 мин и выдержкой при максимальной температуре в течение 5 ч.

После термообработки осадок готовили к утилизации методом алюминотермического восстановления [4–7]. Утилизацию осадка проводили в аппарате известной конструкции [3]. В качестве восстановителя использовали алюминиевый порошок ПА-1 по ГОСТ 6058-73. Количество алюминиевого порошка рассчитывали исходя из стехиометрического соотношения компонентов в осадке.

## Результаты

Эффективность введения ФС в цикл очистки ПСВ подтверждается результатами анализа химического состава надосадочной жидкости, полученной в результате обработки модельных растворов известного состава, в том числе в присутствии анионного и катионного флокулянтов (табл. 2).

Введение ФС с последующим подщелачиванием исходных стоков до pH 9,5–10,5 приводит к очистке модельного раствора до норм ПДК (проба «1ОФ–10»). При подщелачивании

Таблица 2

Остаточная концентрация катионов металлов в пробах обработанного раствора, мг·л<sup>-1</sup>

Проба	ПДК					
	Fe	Cu*	Zn	Ni	Cr(III)	Pb
1ОФ-10	< 0,100	< 0,05	0,023	< 0,100	< 0,10	< 0,10
А	< 0,050	< 0,05	0,160	< 0,100	< 0,10	0,22
АФ	0,079	< 0,05	0,050	< 0,100	< 0,10	< 0,10
К	< 0,050	< 0,05	0,170	< 0,100	< 0,10	< 0,10
КФ	0,180	< 0,05	0,040	< 0,100	< 0,10	< 0,10
Ф1А	< 0,100	< 0,05	0,220	0,180	< 0,10	< 0,10
1АФ	< 0,100	< 0,05	0,094	< 0,050	0,15	< 0,10
1КФ	0,170	< 0,05	0,103	0,053	< 0,10	< 0,10
2АФ	< 0,100	< 0,05	0,010	< 0,030	< 0,10	< 0,10
2КФ	< 0,100	< 0,05	0,011	< 0,050	< 0,10	< 0,10
2А	< 0,100	< 0,05	0,318	< 0,210	< 0,10	< 0,10
НО	< 0,050	< 0,05	0,043	< 0,100	< 0,10	< 0,10
НФ	0,080	< 0,05	0,026	< 0,100	< 0,10	< 0,10
ПДК	1,9	0,01	0,2	0,04	0,6	0,1

\*Ввиду того что предел точности ААС для заданных элементов превышает значения концентраций в ПДК, концентрация катиона меди определялась качественной реакцией с диэтилдитиокарбаматом натрия (предел обнаружения составляет 0,02 мг·л<sup>-1</sup>) и тетраэтилтиурамдисульфидом (предел обнаружения 0,002 мг·л<sup>-1</sup>) в соответствии с известной методикой [11, с. 270]. Во всех случаях реакция свидетельствовала о соответствии концентрации меди нормам ПДК.

Примечание. «1ОФ–10» – нейтрализация до pH 10 в присутствии ФС; «А» – нейтрализация в присутствии анионного флокулянта; «АФ» – нейтрализация в присутствии анионного флокулянта с добавленной ФС; «К» – нейтрализация в присутствии катионного флокулянта; «КФ» – нейтрализация в присутствии катионного флокулянта с добавленной ФС; «Ф1А» – ферритная одностадийная обработка с анионным флокулянтom; «1АФ» – добавление анионного флокулянта без предварительного отделения осадка; «1КФ» – добавление катионного флокулянта без предварительного отделения осадка; «2АФ» – двойная обработка ферритной суспензией с применением анионного коагулянта; «2КФ» – двойная обработка ферритной суспензией с применением катионного коагулянта; «2А» – обработка без ферритной суспензии; «НО» – подщелачивание в присутствии ФС; «НФ» – подщелачивание без ферритной суспензии.

до pH 9,5–10,5 в присутствии ФС, отделении осадка и последующей нейтрализации до pH 7,5–8,5 в присутствии катионного флокулянта наблюдается эффективная очистка ПСВ от всех ионов, кроме Zn (проба «К»). При проведении нейтрализации в присутствии анионного флокулянта (проба «А»), очистка ПСВ от Pb неэффективна, очистка от остальных ионов аналогична пробе «К». При подщелачивании до pH 9,5–10,5 в присутствии ФС и последующей нейтрализации до pH 7,5–8,5 наблюдается эффективная очистка от всех входящих в состав модельного раствора катионов (пробы «АФ» и «КФ»).

**Очистка ферритной суспензией с промежуточным отделением осадка.** Введение ФС в количестве  $100 \text{ мгFe} \cdot \text{л}^{-1}$  на стадии снижения pH вдвое уменьшает остаточную концентрацию цинка (проба «НФ»). Для никеля требуемая степень очистки в данных условиях не достигается (пробы «НО», «НФ»). Введение ФС в количестве  $100 \text{ мгFe} \cdot \text{л}^{-1}$  на стадии подщелачивания позволяет достигнуть очистки до значений, близких к ПДК, при дальнейшем снижении pH без предварительного отделения осадка (пробы «1АФ», «1КФ»). Применение анионного флокулянта (проба «1АФ») обеспечивает несколько большую степень очистки по сравнению с катионным флокулянтом (проба «1КФ»). Двойная обработка ферритной суспензией (на стадии подщелачивания и при нейтрализации) дает наилучшую степень очистки («2АФ», «2КФ»), протекает с наибольшими скоростью и удобством отделения осадка. Отделяемый осадок обладает выраженными магнитными свойствами.

РФА образца осадка, загрязненного катионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и прокаленного при температурах 400, 600, 800 и 1000 °С, помимо оксидов железа показывает дифракционные пики железоникелевой шпинели (рис. 2, б). Образование шпинели свидетельствует об удалении Ni в том числе и за счет процесса структурных изменений ферритного компонента. По мере роста температуры прокаливания интенсивность дифракционных пиков увеличивается, что свидетельствует о повышении концентрации веществ в кристаллическом состоянии. Для АТ-восстановления кристалличность вещества не играет существенной роли, поскольку в процессе расплавления смеси все компоненты переходят в жидкую фазу.

Во всех случаях образовавшийся осадок легко отделялся от растворов и обладал выраженными магнитными свойствами. Осадок отделяли, сушили при 105 °С, далее прокаливали при 400–1000 °С. Химический состав осадка представлен в табл. 3.

Термообработанный осадок восстановлен методом алюминотермии. В результате АТ-реакции осадок восстанавливается с разделением фаз слитка и шлака: образуются пористый АТ-слиток и твердый АТ-шлак (рис. 3).

Состав АТ-слитка и АТ-шлака подтверждает переход основной доли металлов-загрязнителей в слиток. Оставшиеся в шлаке металлы-загрязнители закапсулированы в виде включений в корунде. Поскольку стенки графитового тигля не пропускают газы, образующиеся в смеси при АТ-реакции, их отвод возможен только в направлении, встречном направлению движения очага реакции, что сопровождается мощным разбрызгиванием реакционной смеси в объеме тигля. Использование сухого песка в качестве внешней для

реакционной смеси оболочки, отделяющей смесь от стенок тигля, за счет абсорбции газов с их диссипацией в смеси песка позволяет предотвратить разбрызгивание реакционной смеси и снизить теплоотвод из зоны реакции. Песок, прилегающий к стенкам тигля, в процессе движения реакционной смеси сверху вниз склонен засыпать собой очаг реакции. Поскольку АТ-реакция протекает без доступа кислорода, последнее дает положительный эффект за счет снижения тепловых потерь: шлак дольше остается в расплавленном состоянии, а королек восстановленного металла собирается полнее.

Следует отметить необходимость соблюдать при АТ-реакции пропорции между высотой и диаметром загрузки

Таблица 3  
Химический состав осадка  
ФС после обработки  
модельного раствора

Оксид	С, %
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	49,39
ZnO	21,38
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	11,19
CuO	6,78
NiO	5,68
PbO	5,58

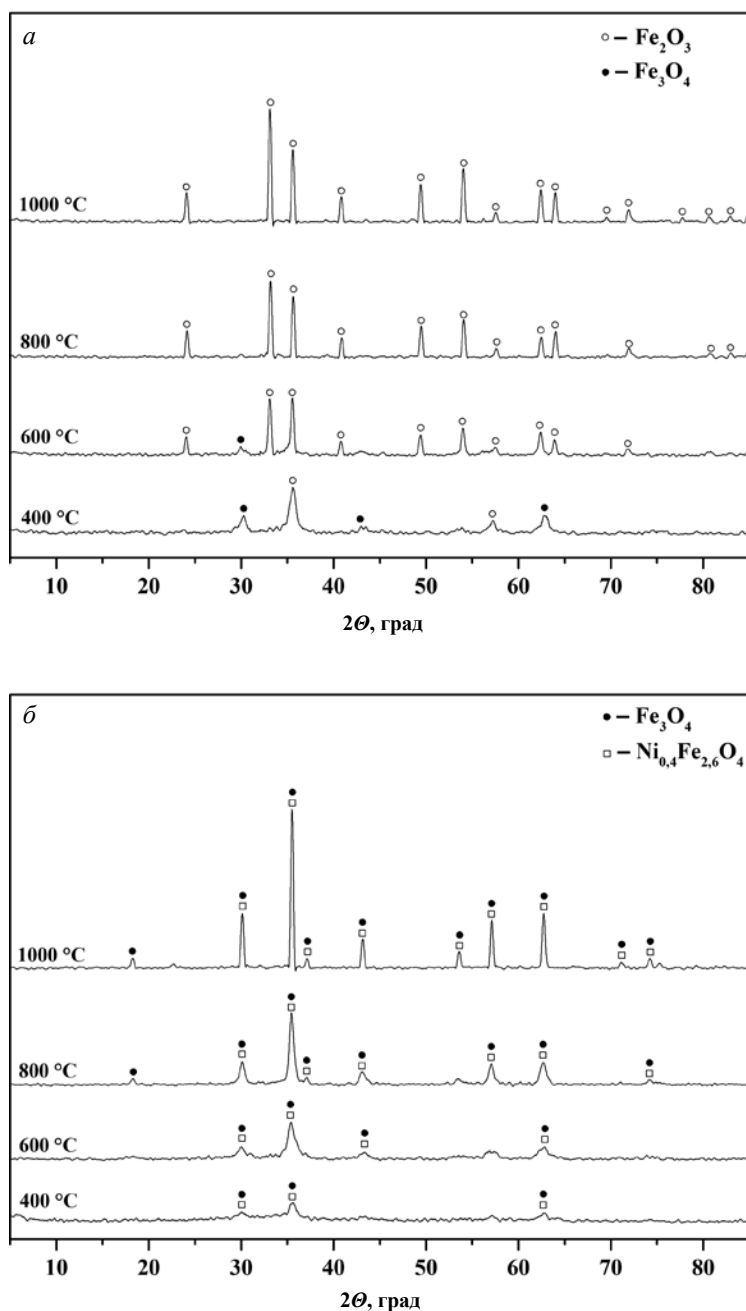


Рис. 2. Результаты РФА образца (а) исходной ферритной суспензии и (б) осадка на ее основе, загрязненного катионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , прокаленных при температурах 400, 600, 800 и 1000 °C

объема смеси в тигле. Если пропорция смещается в сторону увеличения диаметра загрузки при уменьшении ее высоты, то очаг АТ-реакции проявляет тенденцию идти вглубь смеси, не затрагивая ее периферийную часть, что приводит к неполноте протекания реакции. Поскольку в случае с АТ-восстановлением смеси малого объема слишком велики потери энергии на рассеивание, отмечена целесообразность проведения АТ-восстановления для смесей, исходная масса которых составляет 0,5 кг и более.

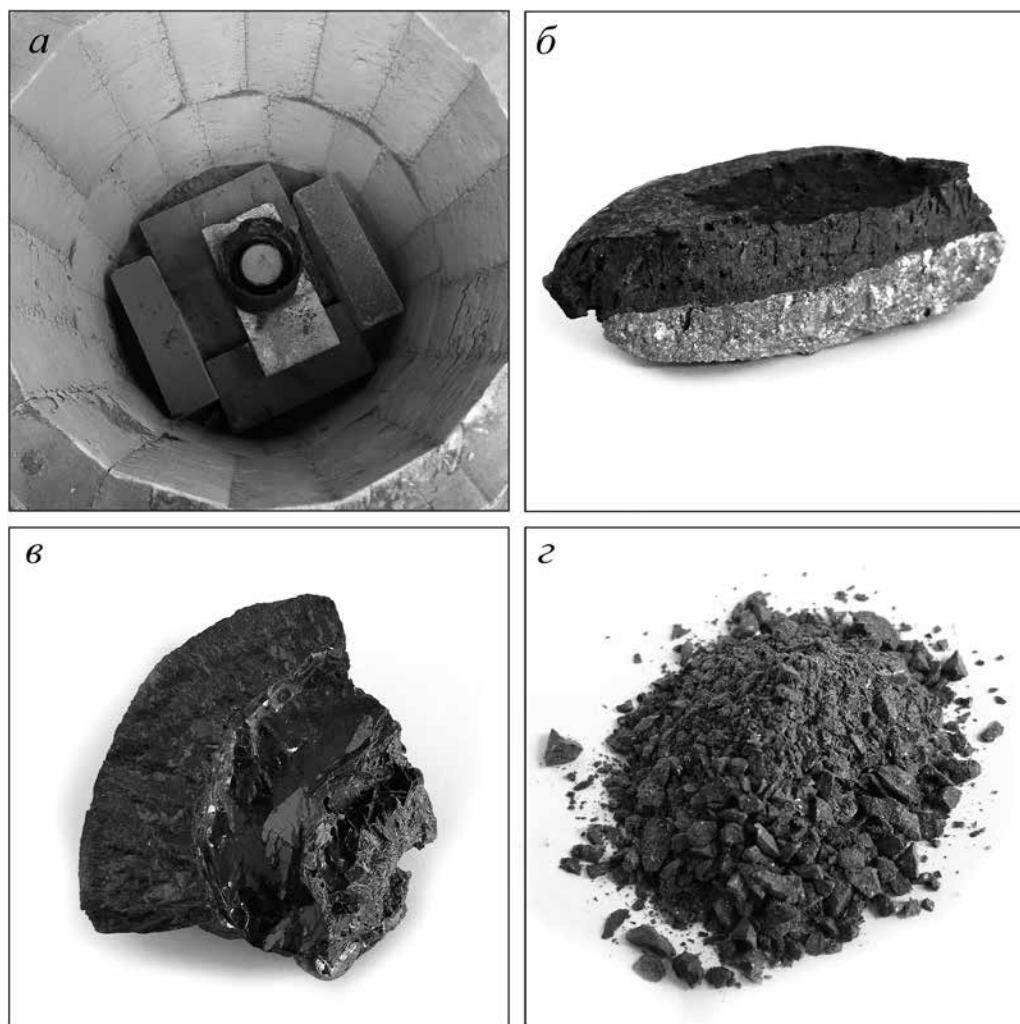


Рис. 3. Продукты АТ-реакции: а – тигель внутри АТ-реактора, б – спек АТ-слитка и АТ-шлака, в – спек АТ-шлака, отделенный от слитка, г – АТ-шлак в раздробленном состоянии

Отработанная на модельных растворах методика применена в цикле обработки ПСВ большого объема. В результате обработки получен ферритизированный осадок ПСВ сложного состава, обладающий выраженными магнитными свойствами (рис. 4).

Анализ гранулометрического состава показал, что ферритизированный осадок на 15 % состоит из частиц размером менее 1 мкм (рис. 5). Столь малый размер частиц существенно усложняет процесс разделения осадка и жидкости, делая практически невозможным седиментацию. Дополнительное введение флокулянтов Praestol приводит к существенному улучшению и ускорению процессов осаждения и фильтрации осадка, включая отделение осадка от стенок рабочих емкостей. При этом флокулы осадка обладают размером и свойствами, достаточными для качественной фильтрации. Наилучший эффект укрупнения частиц достигается за счет использования анионного флокулянта. В результате отстаивания надосадочная жидкость по показателю концентраций наиболее проблемных для осаждения катионов металлов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  соответствует требованиям ПДК. Прямые испытания по обработке 3 м<sup>3</sup> ПСВ сложного состава показали, что на размер флокулов оказывают влияние факторы старения, количества циклов «осаждение–повторное перемешивание», а также характер и интенсивность перемешивания.





Рис. 4. Магнитные свойства ферритизированного осадка

По результатам ДТА ферритизированного осадка обработанных ПСВ, установлено, что основная масса летучих веществ (4,5 масс.%) удаляется в диапазоне температур 0...350 °С (рис. 6). При АТ-восстановлении смесей, термообработанных при 350 и 1000 °С, различий в протекании АТ-реакции не наблюдается, что позволяет исключить из технологической схемы энергозатратную стадию прокаливания.

### Обсуждение результатов

Для очистки стоков от ионов наиболее распространенных металлов целесообразно использовать осаждение их в виде гидроксидов или основных солей при рН 9,5–11,0 с дальнейшей нейтрализацией до рН 7–8. Для очистки от ионов тяжелых и переходных металлов целесообразно осаждение их гидроксидов путем повышения рН до 9,5–10,5 в присутствии ФС. Осаждение ионов тяжелых и переходных металлов в виде гидроксидов приводит в основном к образованию частиц с положительным зарядом (при нейтральной и слабощелочной средах). При сильнощелочной среде может происходить изменение знака заряда.

Введение ФС перед нейтрализацией позволяет в 3–5 раз уменьшить остаточное содержание ионов амфотерных металлов (Zn, Cr) их осаждением в составе плотного ферритного

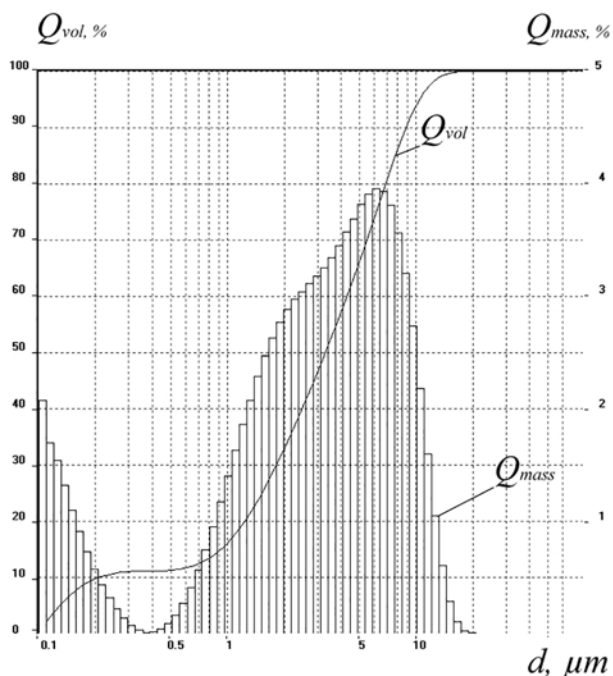


Рис. 5. Гранулометрический состав ферритизированного осадка обработанных ПСВ:  $Q_{vol}$  – объемное содержание частиц;  $Q_{mass}$  – массовое содержание частиц;  $d$  – размер частиц

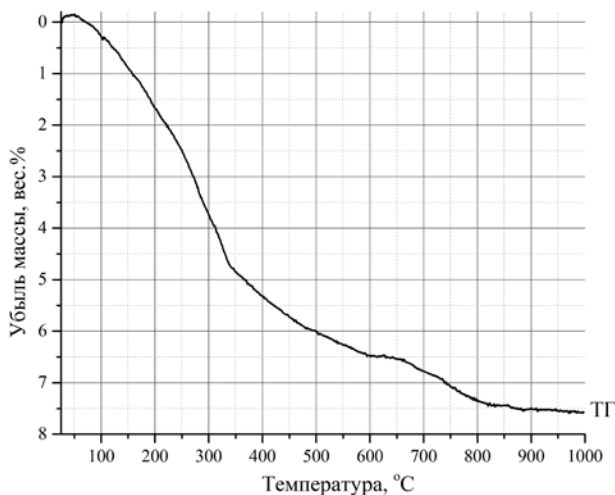


Рис. 6. Термограммa образца ферритизированного осадка обработанных ПСВ

осадка. Для амфотерных элементов (Zn, Cr) образование частиц с отрицательным зарядом может происходить при умеренной щелочности среды. Рабочий диапазон значений pH в среде для достижения результирующего эффекта ферритной суспензии превышает значение величины pH осаждения гидроксида алюминия, что делает применение ферритной суспензии не до конца эффективным в процессе осаждения катионов алюминия из водных растворов. Присутствие полиоксисоединений и анионов, образующих малорастворимые соли (фосфаты, карбонаты, силикаты), способствует образованию отрицательно заряженных частиц. Частицы магнетита в нейтральной и щелочной средах имеют отрицательный заряд. Однако при данных значениях pH наблюдается частичное растворение гидроксидов амфотерных элементов с переходом их в анионную форму. При нейтрализации до pH 7–9 происходит их выделение в виде коллоидных частиц, осаждение которых вследствие малой концентрации является затруднительным. Проведение доочистки путем нейтрализации в присутствии магнетитовой суспензии позволило довести ее уровень до норм ПДК.

Адсорбция ионов металлов магнетитом наиболее эффективно происходит в щелочной среде. Частицы магнетита служат, кроме того, центрами коагуляции для положительно заряженных частиц и за счет большего удельного веса способствуют их укрупнению и быстрому осаждению, эффективно сорбируют наиболее опасные загрязнители (Cu, Cr, Ni). Данные табл. 2 свидетельствуют об извлечении катионов из раствора в осадок, никель при заданных условиях встраивается в структуру магнетита, образуя никелевую шпинель. Ионы других металлов в этом процессе не участвуют, а осаждаются в виде гидроокисей, конгломерируясь вокруг частиц ФС, выступающих в данном процессе в качестве центров коагуляции, и выпадают из раствора вместе с ФС. Образующиеся частицы обладают хорошими магнитными свойствами, что делает применимым для их отделения метод осаждения в магнитном поле, который существенно эффективней гравитационной седиментации и фильтрования. Установлено, что использование избытка щелочи при приготовлении ФС приводит к увеличению плотности суспензии и делает более выраженными ее магнитные свойства.

Применение флокулянтов анионного типа способствует образованию более крупных и плотных частиц, что делает более эффективным их отделение от жидкости. Наличие в реакционной смеси остатка флокулянта не сказывается на процессе АТ-восстановления.

При очистке ПСВ большое значение имеет фактор объема обрабатываемых растворов. Поэтому результаты лабораторных испытаний, и в частности точность расчетов концентрации вводимых реагентов, на практике почти всегда требуют корректировки.

В результате проведения обработки ПСВ объем хранимых отходов снижается в 450–500 раз с получением в результате переработки твердых продуктов АТ-реакции: АТ-слитка и АТ-шлака. АТ-слиток может быть отправлен на переплав. АТ-шлак после предварительного дробления до нужной фракции можно использовать вторично как абразив в пескоструйной технике и как добавка в бетоны.

## **Заключение**

Результаты исследования процесса очистки многокомпонентных неорганических сточных вод от катионов-загрязнителей  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  показали, что рассмотренный метод позволяет очищать сложные стоки с достижением значений ПДК. В результате обработки образуется осадок, пригодный к утилизации с дальнейшим получением из него продуктов, безопасных для окружающей природной среды и пригодных к вторичному использованию. Установлено, что присутствие в образующемся осадке значительного количества оксидов железа и соединений шпинельного типа облегчает его утилизацию методом алюминотермии даже в присутствии большого количества трудно-восстанавливаемых компонентов. Наилучшую степень и скорость очистки, а также удобство отделения осадка дает обработка исходных вод ферритной суспензией на стадии

подщелачивания и при нейтрализации. Результаты лабораторных испытаний на модельных растворах коррелируют с данными испытаний предлагаемой методики на большом объеме стоков и демонстрируют состоятельность предлагаемого подхода. Способ переработки удовлетворяет спросу промышленных предприятий в эффективной и недорогой технологии утилизации накопленных и вновь образованных жидких технологических отходов и может быть использован применительно к отходам гальванических производств, химического оксидирования, электрохимической полировки, травления и пассивации металлов и сплавов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Климов Е.С., Семенов В.В. Химическая стабилизация гальванических шламов и возможность их использования в процессах очистки сточных вод // Экол. химия. 2013. № 3 (12). С. 200–207.
2. Костюченко С.В., Волков С.В., Зайцева С.Г. Применение УФ-обеззараживания на объектах ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга» // Водоснабжение и санитарная техника. 2005. № 12. С. 21–22.
3. Пат. 2419659 РФ. Аппарат для металлотермического восстановления шламов гальванических производств / Юдаков А.А., Чириков А.Ю., Рева В.П.; заявл. 31.05.2010; опубл. 27.05.2011, Бюл. № 15. 6 с.
4. Пат. 2674206 РФ. Способ комплексной переработки сточных вод гальванических производств / Волков Д.А., Чириков А.Ю., Юдаков А.А., Буравлев И.Ю.; заявл. 10.01.2018; опубл. 05.12.2018, Бюл. № 34. 7 с.
5. Пат. 2484156 РФ. Способ переработки медьсодержащих шламов гальванических производств / Юдаков А.А., Чириков А.Ю., Рева В.П.; заявл. 16.04.2012; опубл. 10.06.2013, Бюл. № 16. 8 с.
6. Пат. 2408739 РФ. Способ переработки шламов гальванических производств / Юдаков А.А., Чириков А.Ю., Рева В.П., Белый А.О.; заявл. 08.02.2010; опубл. 10.01.2011, Бюл. № 1. 7 с.
7. Пат. 2557608 РФ. Способ утилизации отработанных электролитов хромирования / Цыбульская О.Н., Юдаков А.А., Чириков А.Ю., Ксеник Т.В.; заявл. 13.04.2014; опубл. 27.07.2015, Бюл. № 21. 6 с.
8. Постановление администрации города Владивостока от 22.03.2013 № 755 «Об установлении нормативов водоотведения (сброса) по составу сточных вод, сбрасываемых в городскую канализацию Владивостокского городского округа». – <http://old.vlc.ru/docs/npa/62979/> (дата обращения: 14.01.2019).
9. Рябчиков Б.Е. Современная водоподготовка. М.: ДеЛи плюс, 2013. 680 с.
10. Саркисов Ю.С., Лашкинский Б.П., Горленко Н.П., Рехтин А.Ф., Лашкинский Е.П. Комбинированный способ очистки и обеззараживания сточных вод // Вестн. ТГАСУ. 2007. № 3. С. 220–225.
11. Унифицированные методы анализа вод / под ред. д-ра хим. н. Ю.Ю. Лурье. 2-е изд. М.: Химия, 1973. 376 с.
12. Ambashta R.D., Sillanpää M. Waterpurificationusingmagneticassistance: Areview // J. Hazard. Mater. 2010. N 1/3 (180). P. 38–49.
13. Castañeda Bocanegra J.J., Espejo Mora E., Cubillos González G.I. Encapsulation in ceramic material of the metals Cr, Ni, and Cu contained in galvanic sludge via the solidification / stabilization method // J. Environ. Chem. Eng. 2017. N 4 (5). P. 3834–3843.
14. Krstic I., Zec S., Lazarevic V., Stanislavljevic M., Golubovic T. Use of sintering to immobilize toxic metals present in galvanic sludge into a stabile glass-ceramic structure // Sci. Sinter. 2018. N 2 (50). P. 139–147.
15. Mandaokar S.S., Dharmadhikari D.M., Dara S.S. Retrieval of heavy-metal ions from solution via ferritisation // Environ. Pollut. 1994. N 3 (83). P. 277–282.
16. Marcus M.I., Vlad M., Mitiu M.A., Anghel A.M., Marinescu F., Laslo L., Ilie M., Szep R., Ghita G., Matei M., Holban E., Dumitru F.D. Recovery of galvanic sludge by physicochemical mechanisms // J. Environ. Protect. Ecol. 2017. N 3 (18). P. 1117–1126.
17. Mohan D., Chander S. Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons // Colloid. Surf., A: Physicochem. and Eng. Aspects. 2001. N 2/3 (177). P. 183–196.
18. Prague T., Republic C. Solidification of sludge from waste water treatment. 2018. P. 103–110.
19. Scullion J. Remediating polluted soils // Naturwissenschaften. 2006. N 2 (93). P. 51–65.
20. The United Nations world water development report 2019: LEAVING NO ONE BEHIND Sustainable development goals water and sanitation empowered lives. Resilient nations world water assessment programme united nations educational, scientific and cultural org.
21. Toxic substances and disease registry agency (ATSDR). The priority list of hazardous Substances, U.S. Department of health and human services, public health service, Atlanta, GA, 2017. – <http://www.atsdr.cdc.gov/SPL> (дата обращения: 15.07.2019).
22. Wang S., Ariyanto E. Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite // J. Colloid and Interface Sci. 2007. N 1 (314). P. 25–31.
23. Zhang M., Chen Ch., Mao L., Wu Q. Use of electroplating sludge in production of fired clay bricks: Characterization and environmental risk evaluation // Constr. Build. Mater. 2018. (159). P. 27–36.