

## ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕХОВ ОТ ИОНОВ МЕДИ МОДИФИЦИРОВАННЫМ КАРБОНАТНЫМ ШЛАМОМ\*

**Л.А. Николаева, М.Н. Котляр**

E-mail: larisanik16@mail.ru

*ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет»,  
г. Казань, Россия*

**АННОТАЦИЯ:** Представлена технология получения гранулированного сорбционного материала на основе шлама химводоподготовки. Адсорбция изучена в статических и динамических условиях. Эффективность адсорбции по ионам меди – 90,5 %. Построены изотерма адсорбции и кривая адсорбции в динамических условиях катионов меди гранулированным материалом. В ходе эксперимента определена динамическая обменная емкость, полная обменная емкость гранулированного материала. Определены показатели качества фильтрата при пропуске воды через загрузки сорбционного материала, соответствующие ПДК веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопотребления.

Проведено биотестирование водной вытяжки гранулированного сорбционного материала на острую летальную токсичность для рыб *Poecilia Reticulate Peters* и ракообразных *Daphnia Magna*. Полученные результаты подтверждают, что гранулированный сорбционный материал практически не опасен и не приносит вторичного загрязнения в сточные воды. Представлена технологическая схема ионообменной очистки сточных вод гальванических цехов.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** очистка сточных вод, гальваническое производство, гранулированный сорбционный материал, ионы тяжелых металлов.

В машиностроительном производстве основными видами сточных вод являются стоки гальванических цехов и травильных отделений. Гальваническое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения поверхностных вод из-за образования большого объема высокотоксичных сточных вод. Со сточной водой в водоемы попадают ионы тяжелых металлов (ИТМ), являющиеся ядами кумулятивного, канцерогенного и мутагенного действия. В сточных водах гальванических цехов эти ионы присутствуют в значительных концентрациях и различных формах, поэтому многие локальные очистные сооружения зачастую не справляются

\* Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности (№ 13.6384.2017/БЧ)

© Николаева Л.А., Котляр М.Н., 2019

ся со своей задачей, а концентрация ИТМ на выходе превышает установленные нормы предельно допустимого сброса (ПДС) [1].

Сточные воды гальванических цехов и травильных отделений могут быть концентрированными (отработанные растворы и электролиты) и разбавленными (промывные воды после различных технологических операций). В электролитах концентрация загрязнений составляет 200–250 г/л, в промывных водах 100–200 мг/дм<sup>3</sup> [2]. Сточные воды содержат кислоты, щелочи и соли металлов [3].

Существующие реагентные, биологические, электрохимические методы очистки сточных вод не всегда позволяют производить снижение концентрации до норм ПДС, поэтому применение адсорбционных технологий, основанных на использовании отходов производства в качестве сорбционных материалов, на ступенях доочистки является актуальным и перспективным направлением. Простота аппаратного оформления, глубокая степень извлечения, экономическая целесообразность способствуют применению адсорбционного метода очистки сточных вод от ИТМ в промышленных масштабах. Промышленно выпускаемые сорбенты характеризуются высокой стоимостью. Разработка для очистки сточных вод относительно недорогих сорбционных материалов, получаемых из отходов производства, имеет практическое значение. В работе рассмотрена возможность использования многотоннажного отхода энергетики в качестве сорбционного материала при очистке сточных вод промышленных предприятий от ионов меди.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Многотоннажный отход энергетики – шлам химводоподготовки (ХВП), образующийся на стадии предварительной очистки сырой воды при проведени известкования и коагуляции. В зависимости от объемов производства электрической и тепловой энергии на объектах теплоэнергетики ежегодно образуется от 6,5 до 7 тыс. т шлама. Шлам удаляется из аппаратов осветлителей в виде пульпы с влажностью 90 %, которая направляется на шламоотвалы для обезвоживания.

Экспериментальные исследования проведены с использованием шлама химводоподготовки Казанской ТЭЦ-1. Выполнен рентгенографический качественный фазовый анализ шлама на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker, который показал следующий состав: кальцит  $\text{CaCO}_3$  – 70 %, брусит  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  – 9 %, портландит  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  < 1 %, кварц  $\text{SiO}_2$  – 0,5 %, прочие вещества – 17,5 % [4, 5]. Анализ шлама методом газовой хромато-масс-спектрометрии с электронной ионизацией DFS производства «ThermoFisherSch.Cu» выявил на его поверхности типовой набор функциональных групп гуминовых веществ:  $-\text{OH}$ ,  $=\text{NH}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $=\text{CH}_2$ , ароматических  $-\text{CH}=\text{CH}$  – связей,  $-\text{COOH}$  – карбоксильных групп и  $-\text{OH}$  –

спиртовых групп до 12 % (масс). Химический состав шлама представлен преимущественно карбонатом кальция. Несмотря на то что в шламе содержатся тяжелые металлы, отход относится к пятому классу опасности, т. е. степень вредного воздействия материала на окружающую природную среду практически неопасна. Основные физико-химические и технологические характеристики шлама представлены в табл.1.

**Таблица 1.** Физико-химические и технологические характеристики шлама  
Table 1. Physical/chemical and technological properties of the slurry

Насыпная плотность	560 кг/м <sup>3</sup>				
Зольность сухого шлама	89% (37 % – для замазученного шлама)				
Органический углерод	11%				
Влагоемкость шлама	57% масс.				
Гранулометрический состав	>1,4	1,0÷1,4	0,5÷1,0	0,09÷0,5	<0,09 мм
	26,9 %	5,7 %	8,7%	49,8 %	8,9 %
рН	8,53 (слабощелочная)				

В практике очистки сточных вод на промышленных предприятиях от ионов тяжелых металлов используются адсорбционные или ионообменные фильтры с гранулированной загрузкой. Поэтому на основе мелкодисперсного шлама разработан гранулированный сорбционный материал (ГСМ).

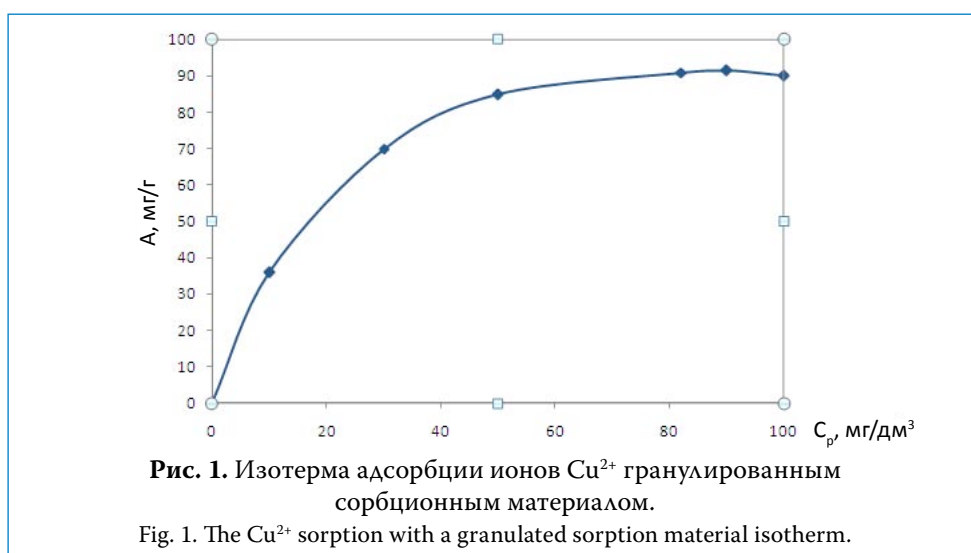
Для получения гранул мелкодисперсный шлам с размером частиц от 0,01 до 0,09 мм смешивали с жидким натриевым стеклом при массовом и объемном соотношении 2:1 соответственно. Данное соотношение подобрано экспериментальным путем: при меньшем соотношении происходит неполное пропитывание шлама жидким натриевым стеклом, при последующем обжиге гранулы осыпаются; при большем соотношении отмечен перерасход связующего. Смесь доводили до однородной массы, окатывание гранул производили вручную. Образовавшиеся гранулы выдерживали в печи при температуре 400 °С в течение 3 ч, далее охлаждали их до комнатной температуры в эксикаторе. В результате гранулы имеют размер 0,5–2,5 мм, характеризуются средней гидрофильностью (влагоемкость – 15 % масс.). Технические характеристики полученного гранулированного материала: суммарный объем пор – 0,592 см<sup>3</sup>/г, удельная поверхность – 46,2 м<sup>2</sup>/г, насыпная плотность – 556 кг/дм<sup>3</sup>, прочность на истирание – 78 %.

Для оценки адсорбционной способности ГСМ по отношению к катионам меди проведены исследования на модельных растворах CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O концентрацией 50 мг/дм<sup>3</sup>. Эффективность адсорбции по ионам меди составила 90,5 %. Построена изотерма адсорбции ионов Cu<sup>2+</sup> из водных модельных растворов ГСМ в статических условиях (рис. 1). При этом использован метод переменных навесок и постоянной концентрации.

Одновременно в семь конических колб наливали 100 мл модельного раствора с концентрацией ( $C_{Cu^{2+}} = 100 \text{ мг/дм}^3$ ), добавляли различные навески ГСМ в количестве 0,01–2 г. После 24 ч перемешивания на лабораторном встряхивателе ГСМ отделяли от раствора с помощью бумажного фильтра и определяли концентрацию  $Cu^{2+}$  в фильтрате. Величину адсорбционной емкости ( $A$ , мг/г), рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{C_{исх} - C_p}{m} \times V, \quad (1)$$

где  $C_{исх}$ ,  $C_p$  – исходная и равновесная концентрации катионов меди, мг/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем модельного раствора, дм<sup>3</sup>;  $m$  – доза шлама, г.

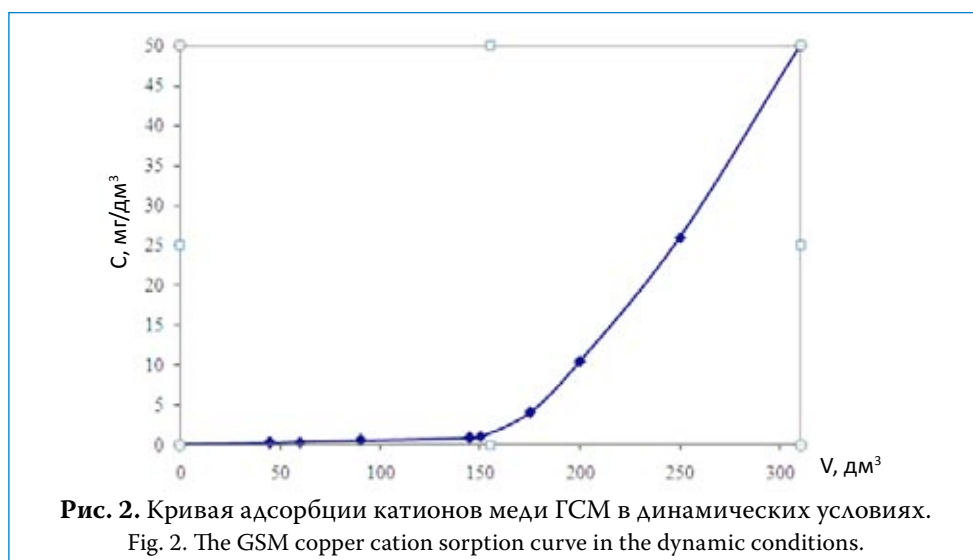


Выпуклая форма изотермы относится к I типу по классификации Брунауэра, Демина и Теллера, соответствует изотерме Ленгмюра L-типа.

Химический состав высушенного гранулированного шлама (влажность 3 %) представлен в основном  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$ . Катионы меди  $Cu^{2+}$ , вступая с ними в химическую реакцию, образуют следующие труднорастворимые соединения:  $Cu_2(OH)_2CO_3$ , произведение растворимости ПР =  $1,7 \cdot 10^{-34}$ ,  $CuCO_3$ , ПР =  $2,5 \cdot 10^{-10}$  (при температуре 25 °С). Расход ГСМ определяется по следующей реакции:  $Cu^{2+} + CaCO_3 \cdot MgCO_3 + 2H_2O \rightarrow 2Cu(OH)_2 + Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_2$ .

Для производственных процессов важно изучение адсорбции ионов тяжелых металлов в динамических условиях. Адсорбция в динамических условиях имеет большие технологические, эксплуатационные и экономические преимущества по сравнению с адсорбцией в статических условиях, позволяя более полно использовать емкость сорбента. При использовании

ГСМ следует учитывать, что очищаемая вода должна иметь кислую среду, при контакте с ГСМ она нейтрализуется. Процесс адсорбции ионов меди исследован на ГСМ фракции размером 0,5–2,5 мм на лабораторной установке, представляющей фильтровальную стеклянную колонку диаметром 25 мм. Концентрация ионов меди в модельном растворе равна  $50 \text{ мг/дм}^3$  и является средней на входе в адсорбционный фильтр. Высота слоя загрузки – 20 см, масса – 56 г, скорость фильтрации – 3,5 м/ч. Проскок ионов меди фиксируется при концентрации  $1 \text{ мг/дм}^3$ . На рис. 2 показана кривая адсорбции катионов меди ГСМ в динамических условиях.



В ходе эксперимента определены динамическая обменная емкость (ДОЕ) и полная обменная емкость (ПОЕ). Результаты эксперимента представлены в табл. 2.

**Таблица 2.** Динамическая и полная обменные емкости ГСМ по отношению к катионам меди

Table 2. The GSM dynamic and full exchange capacities in respect of copper cations

Показатель	Значение, мг/г	Объем пропущенной воды, $\text{дм}^3$
ДОЕ	133,9	150
ПОЕ	276,8	310

По уравнению Шилова рассчитано время ( $\tau$ ) и коэффициент защитного действия (K) слоя ГСМ:  $\tau = 70,5 \text{ ч}$ ,  $K = 382,6 \text{ ч/м}$ .

Фильтрат имеет нейтральное значение величины  $\text{pH} = 6,8\text{--}7,5$ . После фильтрования через гранулы ГСМ состав воды изменяется, поэтому про-

водился контроль воды на остаточное содержание общей жесткости и pH. Эти показатели фильтрата должны изменяться по ионному обмену функциональных групп сорбционного материала с катионами меди. Выбор метода регенерации отработанного сорбционного материала зависит от эффективности очистки от катионов меди и технико-экономических показателей. Предусмотрена регенерация материала разбавленным раствором  $H_2SO_4$  с нарастающей концентрацией от 0,5–2,5 %, пропускаемым противотоком потока очищаемой воды.

Определены показатели качества фильтрата при пропуске воды через загрузки ГСМ, соответствующие ПДК веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопотребления (СанПин 2.1.4.10749-01) (табл. 3).

**Таблица 3.** Показатели качества фильтрата при пропускании различных объемов воды в динамических условиях через ГСМ

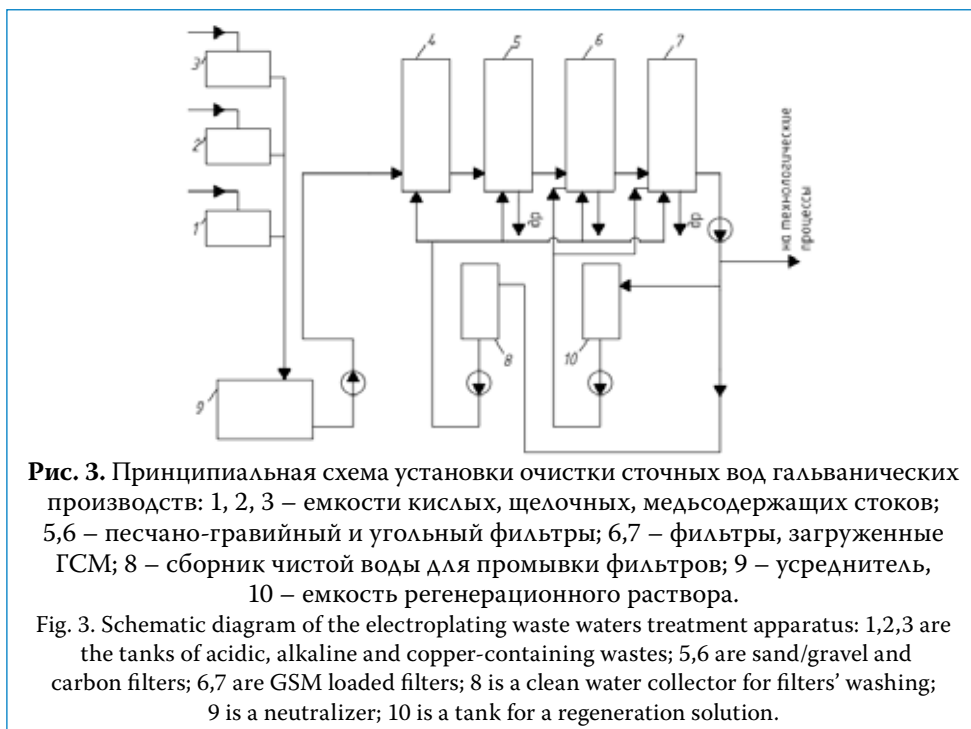
Table 3. The filtrate quality indicators in the process of different water volumes' passage through GSM in the dynamic conditions

Объем пропущенной воды, $дм^3$	Жесткость $мг-экв/дм^3$ <sup>общ'</sup> (ПДК ≤ 7 $мг-экв/дм^3$ )	Щелочность $мг-экв/дм^3$ <sup>общ'</sup>	Железо $мг/дм^3$ <sup>общ'</sup> (ПДК ≤ 0,3 $мг/дм^3$ )	Кремний, $мг/дм^3$ (ПДК ≤ 10 $мг/дм^3$ )
Исходная вода	2,21	1,51	0,16	0,31
0,2	2,22	5,87	1,72	1,25
0,4	2,22	4,11	0,92	1,25
0,6	2,21	1,22	0,28	1,21
1,0	2,21	1,11	0,16	1,21
10,1	2,22	1,12	0,15	0,8

Результаты, представленные в табл. 3, показывают, что ГСМ не привносит вторичного загрязнения в водную среду. Следует отметить, что процесс очистки водной среды с использованием ГСМ происходит в «мягкой», нейтральной кислой и слабощелочной среде.

Далее проведено биотестирование водной вытяжки ГСМ на острую летальную токсичность для рыб *Poecilia Reticulate Peters* и ракообразных *Daphnia Magna*. Полученные результаты подтверждают, что ГСМ практически неопасен и не привносит вторичного загрязнения в сточные воды.

Одним из наиболее распространенных промышленных методов физико-химической очистки сточной воды от ионов тяжелых металлов является адсорбция. В результате можно осуществлять оборотное водоснабжение гальванических цехов с одновременной утилизацией ценных компонентов. На рис. 3 представлена принципиальная схема установки для очистки сточных вод гальванического процесса [6].



Стоки из емкостей 1,2,3 для усреднения состава и частичного отделения механических примесей направляются в усреднитель (9). Максимальная концентрация загрязняющих веществ – до 400 мг/л. При большей концентрации обязательно разбавление в усреднителях (добавлением чистой воды). Из аппарата (9) стоки насосом подаются в песчано-гравийный фильтр (4) для очистки от механических примесей, скорость фильтрования 5–7 м/ч. Следующая ступень – очистка активированным углем в аппарате (5) от масел, биологических и других загрязнений. Песчано-гравийный и угольный фильтры промываются очищенной водой из сборника чистой воды (8) снизу вверх. Отфильтрованная вода направляется в фильтры (6, 7), заполненные ГСМ. Линейная скорость движения жидкости в аппаратах составляет 10–20 м/ч. По достижении на выходе концентрации сорбируемых ионов 0,02–0,03 мг-экв/дм<sup>3</sup> регенерацию проводят раствором серной кислоты концентрацией от 1 до 4 % из емкости (10).

Опыт эксплуатации показывает, что применение данной технологии целесообразно при концентрации ионов меди в сточной воде от 1,5 до 6 мг-экв/дм<sup>3</sup> и полном отсутствии загрязнений органического характера. Далее часть очищенных сточных вод направляется на технологические процессы, часть на промывку и приготовление регенерационного раствора.



## ВЫВОДЫ

В рамках проведенного исследования построены изотерма адсорбции в статических и выходная кривая адсорбции в динамических условиях катионов меди гранулированным материалом. Определена динамическая обменная емкость (ДОЕ = 133,9 мг/г), полная обменная емкость гранулированного материала по отношению к катионам меди (ПОЕ = 276,8 мг/г). По уравнению Шилова рассчитано время  $\tau$  (70,5 ч) и коэффициент защитного действия слоя К (382,6 ч/м).

Показано, что ГСМ не привносит вторичного загрязнения в водной среде, а также что водная вытяжка ГСМ не оказывает острого токсического действия на рыб *Poecilia Reticulate Peters* и ракообразных *Daphnia Magna*.

Представлена технологическая схема очистки сточных вод гальванического производства, которая включает загруженные разработанным материалом ионообменные фильтры. Применение адсорбционного метода очистки позволяет обеспечить высокую степень очистки сточной воды и ее повторного использования для технологических нужд предприятия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минлигулова Г.А., Шайхиев И.Г. Исследование очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, стоками нефтехимических производств // Вестник казанского технологического университета. 2011. № 6. С. 166–171.
2. Лупейко Т.Г. Баян Е.М., Горбунов М.О. Исследование техногенного карбонатосодержащего отхода для очистки водных растворов от ионов никеля (II) // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 1. С. 87–91.
3. Мур Д.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах / пер. с англ. Д. В. Гричука и др.; под ред. Ю. Е. Саета. М.: Мир, 1987. 285 с.
4. Николаева Л.А., Голубчиков М.А. Очистка производственных сточных вод от нефтепродуктов модифицированными сорбционными материалами на основе карбонатного шлама // Водоснабжение и санитарная техника. 2016. №7. С. 51–58.
5. Николаева Л.А., Шигабутдинова А.Ф. Ресурсосберегающая технология очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов шламом химводоочистки ТЭС // Энергосбережение и водоподготовка. 2013. № 4. С. 13–15.
6. Макаров В.М., Беличенко Ю.П., Галустов В.С., Чуфаровский А.И. Рациональное использование и очистка воды на машиностроительных предприятиях. М.: Машиностроение, 1988. 272 с.

*Для цитирования:* Николаева Л.А., Котляр М.Н., Очистка сточных вод гальванических цехов от ионов меди модифицированным карбонатным шламом // Водное хозяйство России. 2019. № 5. С.124-132.

### Сведения об авторах:

**Николаева Лариса Андреевна**, д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет (КГЭУ)», Россия, 420066, г. Казань, ул. Красносельская, д. 51; e-mail: larisani16@mail.ru

**Котляр Мирослава Николаевна**, канд. техн. наук, доцент, ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет (КГЭУ)», Россия, 420066, г. Казань, ул. Красносельская, д. 51; e-mail: kotlyar-mira@mail.ru



## ELECTROPLATING PLANTS WASTEWATER TREATMENT FROM COPPER IONS WITH A MODIFIED CARBONACEOUS SLURRY

Larisa A. Nikolaeva, Miroslava N. Kotlyar

Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

**Abstract:** The article presents a technique of the granulated sorption material production based on the chemical water treatment slurry. The sorption has been studied in static and dynamic conditions. The sorption effectiveness by copper ions was 90.5 %. The isotherm of adsorption and a curve of adsorption in dynamic conditions of cations of copper has been plotted by the granulated material. During the experiment the dynamic exchange capacity, full exchange capacity of the granulated material has been determined. The filtrate quality indicators in water passage through sorption material loads in accordance with MPC of domestic drinking and recreational purposes water bodies.

The granulated sorption material extract was tested for acute lethal toxicity for *Poecilia Reticulate* Peters fish and *Daphnia Magna* Crustacea. The obtained results affirmed that the granulated sorption material was not practically hazardous and did not bring secondary pollution to wastewaters. The authors have presented a technological scheme of electroplating wastewaters ion-exchange treatment.

**Keywords:** wastewater, electroplating industry, granular sorption material, heavy metal ions

### About the authors:

Prof. Larisa A. Nikolaeva, Doctor of Technical Sciences, Kazan State Power Engineering University, ul. Krasnoselskaya, 51, Kazan, 420066, Russia; e-mail: [larisanik16@mail.ru](mailto:larisanik16@mail.ru).

Miroslava N. Kotlyar, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Kazan State Power Engineering University, ul. Krasnoselskaya, 51, Kazan, 420066, Russia; e-mail: [kotlyar-mira@mail.ru](mailto:kotlyar-mira@mail.ru).

**For citation:** Nikolaeva L.A., Kotlyar M.N. *Electroplating Plants' Wastewater Treatment from Copper Ions with a Modified Carbonaceous Slurry* // *Water Sector of Russia*. 2019. No. 5. P. 124-132.

### REFERENCES

1. *Minligulova G.A., Shaykhiev I.G.* Issledovanie oчитki stochnyh vod, soderzhashchih iony tyazhelyh metallov, stokami neftekhimicheskikh proizvodstv [Studies of treatment of waste waters containing heavy metal ions with wastes of chemical/petroleum production] // *Vestnik kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2011. №6. S. 166-171.
2. *Lupeyko T.G., Bayan E.M., Gorbunov M.O.* Issledovanie tekhnogenogo karbonatosoderzhashchego otkhoda dlya oчитki vodnyh rastvorov otionov nikelya (II) [Researches of a carbonate-containing waste for water solution treatment from nickel (II) ions] // *ZHPH*. 2004. t. 77. № 1. S. 87-91.
3. *Mur D.V., Ramamurti S.* Tyazhelyemetally v prirodnyh vodah [Heavy metals in natural waters] / Per. s angl. D. V. Grichukai dr.; Pod red. YU. E. Saeta. M.: Mir, 1987. 285 s.
4. *Nikolaeva L.A., Golubchikov M.A.* Oчитka proizvodstvennyh stochnyh vod ot nefteproduktov modifitsirovannymi sorbtsionnymi materialami na osnove karbonatnogo shlama [Industrial wastewaters treatment from petroleum products with modified sorption material based on carbonaceous slurry] // *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika*. 2016. № 7. S. 51-58.
5. *Nikolaeva L.A., Shigabutdinova A.F.* Resursosberegayushchaya tekhnologiya oчитki stochnyh vod ot ionov tyazhelyh metallov shlamom himvodooчитki TEHS [A resources-saving technique for wastewater treatment in respect of heavy metal ions with TEHS water treatment slurry] // *Ehnergoberezhenie i vodopodgotovka*. 2013. №4. S. 13-15.
6. *Makarov V.M., Belichenko YU.P., Galustov V.S., Chufarovskij A.I.* Ratsionalnoe ispolzovanie i oчитka vody na mashinostroitelnykh predpriyatiyakh [Rational use and treatment of water art machine-building plants]. M.: Mashinostroenie, 1988. 272 s.