

# СОЗДАНИЕ ВОДООБОРОТНЫХ СИСТЕМ С ОЧИСТКОЙ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

В.А. Сомин, М.А. Полетаева, Л.Ф. Комарова

*В работе рассмотрена очистка сточных вод, содержащих ионы цинка и меди с помощью природных материалов – древесных стружек и бентонитовых глин, а также возможность создания на их основе технологии, позволяющей организовать водооборотный цикл на предприятии.*

Водные ресурсы играют важнейшую роль в обеспечении устойчивого социально-экономического развития России. Состояние здоровья населения, становление экономики страны в значительной степени зависят от наличия и качества водных ресурсов, их комплексного рационального использования и охраны. Загрязнение водных объектов – источников питьевого водоснабжения – при недостаточной барьерной роли действующих водоочистных сооружений резко обострило проблему водообеспечения многих регионов России питьевой водой и создало серьезную опасность для здоровья населения, обусловленную высоким уровнем заболеваемости кишечными инфекциями, гепатитом, повышением степени риска воздействия на организм человека канцерогенных и мутагенных факторов.

Из общего объема сточных вод, требующих очистки, лишь 10,7 % проходят нормативную очистку, что является результатом низкой эффективности работы, перегруженности действующих очистных сооружений или их отсутствием [1].

Преобладающая часть рек Западной Сибири относится к бассейну реки Обь – одной из крупнейших рек мира. Разнообразие природных условий обуславливает сложный гидрологический режим Оби. Эколого-водохозяйственная обстановка в Обском бассейне осложняется не только маловодными периодами, но и многообразием загрязнений речных вод [2]. Поверхность водосбора Оби уже длительное время подвергается различным видам антропогенного воздействия.

Источниками загрязнений практически на всем протяжении являются сточные воды горно-рудной, нефтедобывающей и обрабатывающей промышленности, недостаточно очищенные, а зачастую и совсем неочищенные воды коммунальных и промышленных предприятий, организованные и неорганизованные стоки с сельскохозяйственных полей и животноводческих комплексов, сплав леса.

На формирование гидрохимического стока Верхней Оби большое влияние оказы-

вают сточные воды промышленных предприятий Алтайского края. Они существенно загрязнены ионами тяжелых и цветных металлов, нефтепродуктами и взвешенными веществами. Для таких предприятий очень актуальной задачей является разработка новых ресурсосберегающих технологий и систем очистки сточных вод, позволяющих создавать замкнутые водооборотные циклы для уменьшения антропогенного воздействия на водные источники.

Ввиду того, что сточные воды предприятий разнообразны по составу и свойствам, объединение их для последующей очистки нерационально. При создании водооборотных циклов на предприятии необходимо ориентироваться на регенерацию локальных отработанных технологических растворов, сточных вод и создание локальных замкнутых систем водоснабжения, которые являются основным звеном замкнутых систем водного хозяйства промышленных предприятий в целом.

Так, на машиностроительных предприятиях Алтайского края при нанесении гальванических покрытий образуются сточные воды, содержащие ионы меди и цинка [3]. Выделение ионов тяжелых металлов из воды возможно различными методами: термическими, химическими (реагентными) адсорбционными, ионообменными. Применение этих методов зависит от масштабов производства, концентрации металлов в сточной воде, а также от их стоимости. Самыми эффективными, но весьма дорогостоящими являются термические методы (выпаривание), позволяющие очищать воду со 100% эффективностью. Но их использование во многих случаях ограничено из-за больших затрат энергии. Наиболее часто применяемым и недорогим, по-прежнему, является способ очистки воды реагентным осаждением, но вызывает вторичное загрязнение и потерю ценных компонентов с осадками. Кроме того, осаждение, как правило, осуществляется известью, из-за чего очищенная вода содержит большое количество солей кальция, что затрудняет ее

использование в оборотном водоснабжении [4].

В настоящее время для очистки воды интенсивно применяется метод ионного обмена, что позволяет использовать широкий спектр ионообменных материалов, например природные бентонитовые глины. На территории России выделяются несколько крупных регионов, в которых находятся месторождения бентонитов: Восточно-Европейская платформа, Урал, Западно-Сибирская платформа, Дальний восток. Как правило, глубина залегания бентонитовых глин достаточно небольшая и не превышает 20 м [5]. Это делает возможным их добычу открытым способом, благодаря чему они характеризуются невысокой стоимостью.

В составе бентонита преобладающим минералом является монтмориллонит, обладающий выраженными сорбционными и ионообменными свойствами. Монтмориллонит содержит катионы металлов, которые выступают в качестве обменных катионов. Наиболее распространенным обменным катионом в бентонитах является  $\text{Ca}^{2+}$ . Бентониты, несущие в качестве обменных катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{H}^+$ , обладают значительно большей активностью.

Известны сорбционно-ионообменные материалы, созданные на основе бентонитовых глин путем их нанесения на поверхность базальтовых волокон [6]. Такие комплексы могут быть использованы для очистки воды, содержащей тяжелые металлы. Поэтому представляет интерес подбор других материалов, которые могут служить каркасом при нанесении бентонитовых глин.

На многих предприятиях в качестве отходов вспомогательного производства образуются древесные опилки, которые зачастую сжигают в котельных. В этой связи экономически целесообразным является использование древесных опилок в качестве материала для очистки сточных вод и получения новых сорбционных материалов путем нанесения на них активного комплекса, например бентонитов.

Использование подобных недорогих материалов делает экономически привлекательным создание водооборотных систем с использованием очищенных сточных вод в гальванических производствах. Основное количество воды (95-98 %) при нанесении гальванических покрытий приходится на промывные операции. Воду от ванн промывки после очистки целесообразно возвращать в технологический процесс.

Для исследования способности бенто-

нитовых глин очищать воды, содержащие тяжелые металлы, были изучены различные виды бентонитов Таганского месторождения: «Кальциевый» 12-го горизонта и «Натриевый» 14-го горизонта. Для увеличения ионообменной емкости «Кальциевого» бентонита путем освобождения активных центров проводились два вида активации: солевая и содовая.

Содовая активация осуществлялась 5 % раствором соды, солевая – 5% раствором поваренной соли. Предварительно измельченные глины вносились непосредственно в раствор в пропорции 1:10. Избыток соли и соды из бентонита удалялся при промывке его водой. Затем активированный бентонит отделялся от воды и высушивался.

Поскольку глины 14 горизонта содержат катионы натрия и обладают большей активностью, они не подвергались активации.

Изучение сорбционной емкости бентонитов проводилось на модельных растворах сульфатов меди и цинка с концентрацией ионов металла от 10 до 2000 мг/л. В подготовленные растворы объемом 10 мл добавлялось по 1 г глины, после отстаивания суспензии проводился анализ осветленного раствора на ионы меди и цинка. Результаты экспериментов представлены на рисунках 1 и 2.

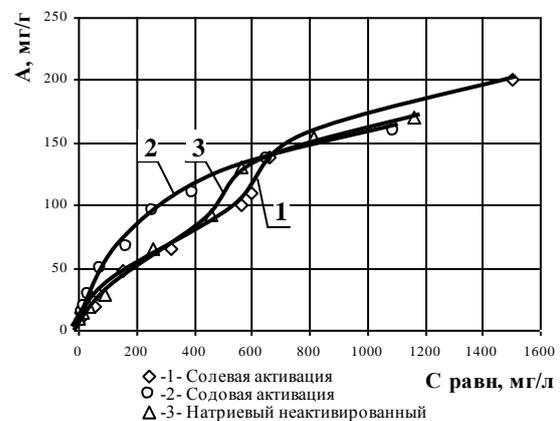


Рисунок 1. Кривые сорбции ионов меди на бентонитовых глинах различных горизонтов с использованием активации и без нее

Из рисунка 1, характеризующего сорбцию ионов меди, видно, что в целом зависимости имеют идентичный характер. При этом кривые сорбции на бентоните с солевой активацией и неактивированном бентоните имеют выраженный S-образный характер. В диапазоне малых и средних концентраций большую сорбционную емкость имеет бентонит с содовой активацией. Статическая емкость неактивированного бентонита в сред-

## СОЗДАНИЕ ВОДОБОРОТНЫХ СИСТЕМ С ОЧИСТКОЙ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

нем сопоставима с емкостями, полученными при солевом и содовом активировании бентонитов. Как видно из рисунка 1, полная обменная емкость для всех изучаемых глин не была достигнута.

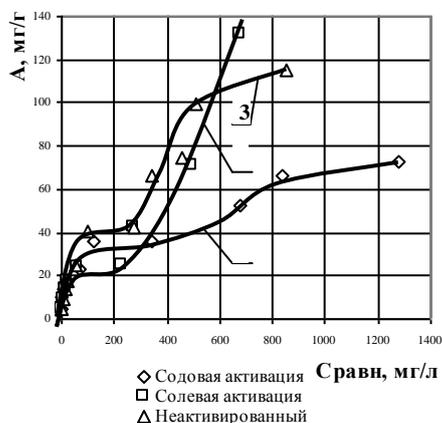


Рисунок 2. Кривые сорбции ионов цинка на бентонитовых глинах различных горизонтов с использованием активации и без нее

Результаты, полученные при определении сорбционной емкости по ионам цинка (рисунок 2), показали, что при концентрациях ионов меди от 10 до 150 мг/л наблюдается интенсивный рост сорбционной емкости, что говорит о протекании процесса ионного обмена в самых доступных слоях бентонита. В интервале равновесных концентраций от 100 до 300 мг/л все кривые имеют пологий участок, свидетельствующий о постоянной скорости реакции ионного обмена на ионообменных центрах монтмориллонита. После этого происходит увеличение скорости реакции, что может быть обусловлено ростом активных центров бентонитов. При этом для бентонита с содовой активацией и неактивированного бентонита практически был достигнут предел сорбционной емкости. Кривая 3 позволяет говорить о том, что предел насыщения для бентонита с солевым методом активации не был достигнут.

Бентонитовые глины без активации показали аналогичный эффект. Поэтому для дальнейших исследований было решено использовать неактивированный бентонит.

Сложность применения бентонитовых глин заключается в том, что их невозможно использовать в виде загрузки в ионообменных фильтрах в чистом виде ввиду большого гидравлического сопротивления и легкости вымывания. Поэтому бентонит необходимо предварительно нанести в виде тонкого слоя на подготовленный каркас для предотвращения уноса частиц при фильтровании. Материал

каркаса должен обеспечивать высокую порозность слоя и достаточную продолжительность фильтроцикла. В качестве такого материала нами было предложено использовать древесные опилки, которые в сочетании с бентонитом могут обеспечить достаточную эффективность очистки при сравнительно невысоком рабочем давлении в фильтре.

Для приготовления сорбционно-ионообменного материала была подготовлена водно-бентонитовая смесь с древесными опилками. Такой компонентный состав должен обеспечить достаточно высокую эффективность очистки при значительной порозности материала. Увлажненные компоненты тщательно перемешивались и помещались в фильтровальный модуль диаметром 25 и высотой 300 мм. Для сравнения степени извлечения загрязнений на предложенной загрузке и немодифицированных древесных опилках отдельно были проведены исследования на опилках без использования бентонитов.

Исследования проводились для растворов сульфатов меди и цинка с концентрацией 50 мг/л, что соответствует средней концентрации промывных вод процессов меднения и цинкования.

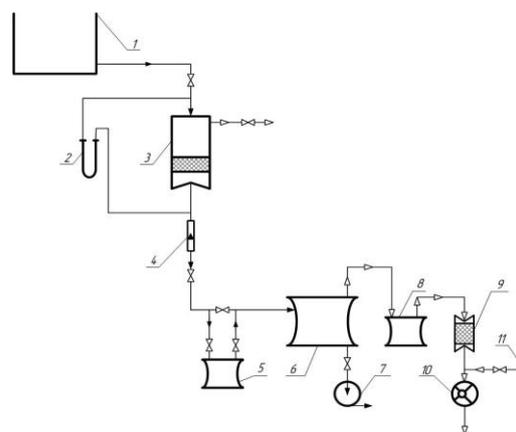


Рисунок 3. Схема лабораторной фильтровально-ионообменной установки

В лабораторной фильтровально-ионообменной установке (рисунок 3) для создания движущей силы использовался вакуум-насос 10. Модельный раствор из исходной емкости 1 направлялся в фильтровально-ионообменный модуль 3, загруженный модифицированной загрузкой, фильтрат отводился в приемную ёмкость 6, откуда периодически откачивался центробежным насосом 7. Расход жидкости контролировался поплавковым ротаметром 4, перепад давления на фильтре – ртутным дифманометром 2. Для отбора проб использовалась емкость 5, соединенная параллельно с трубопроводом

фильтрата. Емкости 8 и угольный фильтр 9 предназначены для предотвращения попадания воды и ее паров в вакуум-насос 10.

Скорость фильтрования раствора, равная 10 м/ч, поддерживалась постоянной с помощью вентиля 11, соединенного с атмосферой. Полученные результаты представлены на рисунках 4 и 5.

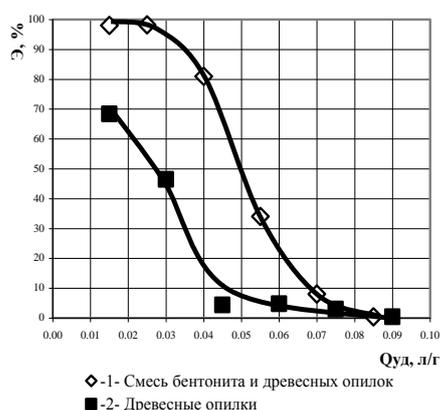


Рисунок 4. Кривые динамической емкости материалов по ионам меди с начальной концентрацией 50 мг/л

Как видно из рисунка 4, при использовании модифицированной загрузки, степень извлечения ионов меди достаточно велика (98%) при пропускании первых порций раствора. Однако впоследствии эффективность очистки резко падает, что можно объяснить заполнением активных центров бентонита. При пропускании  $V_{уд}=0,1$  л/г удельного объема исходного раствора эффективность очистки резко падает.

В случае с использованием только древесных опилок максимальная эффективность

извлечения ионов меди составила около 70%, но она в среднем меньше на 30-40%, чем при использовании модифицированного материала.

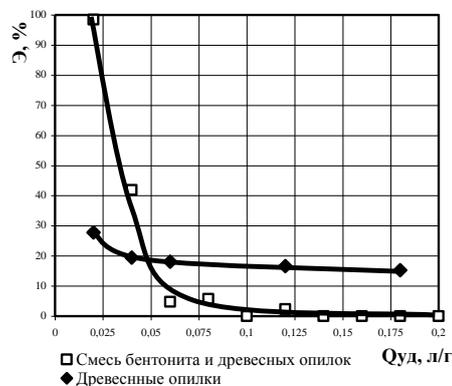
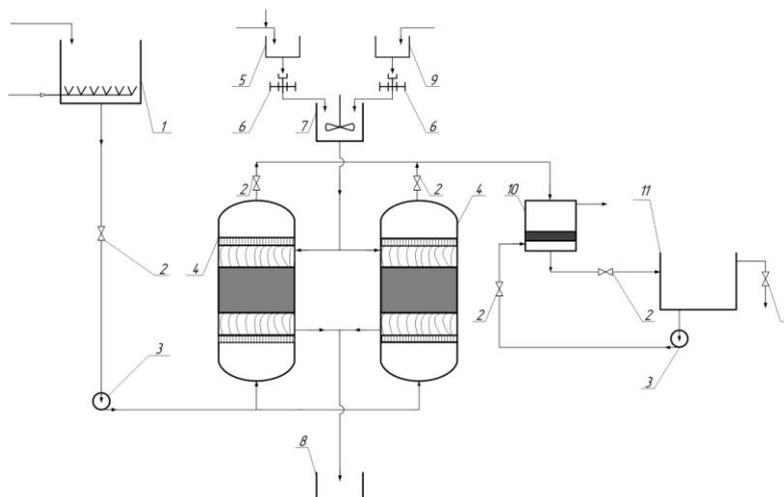


Рисунок 5. Кривые динамической емкости материалов по ионам цинка с начальной концентрацией 50 мг/л

Данные, полученные при очистке воды от ионов цинка, показали, что при использовании модифицированной загрузки степень их извлечения также достаточно велика при пропускании первых порций раствора (рисунок 5). Однако эффективность очистки имеет резко ниспадающий характер, и при пропускании  $V_{уд}=0,1$  л/г более 0,1 л/г становится практически равной нулю. В то же время зависимость, полученная при пропускании аналогичного раствора только через древесные опилки, показала низкую, но в среднем одинаковую эффективность в пределах от 15 до 28%, что говорит о их невысокой сорбционной емкости.



1 – усреднитель; 2 – вентиль; 3 – насос; 4 – ионообменный фильтр; 5 – емкость сбора опилок; 6 – ковшовый дозатор; 7 – емкость приготовления сорбента; 8 – емкость сбора отработанного сорбента; 9 – емкость сбора бентонитовой глины; 10 – механо-сорбционный фильтр; 11 – емкость сбора фильтрата

Рисунок 6. Схема установки для обезвреживания промывных вод процесса цинкования

## СОЗДАНИЕ ВОДОБОРОТНЫХ СИСТЕМ С ОЧИСТКОЙ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

На основании полученных данных была предложена технологическая схема очистки промывных вод процесса цинкования со средним расходом воды 100 м<sup>3</sup>/сутки. Схема (рисунок 6) включает приемный резервуар-усреднитель 1, два сорбционно-ионообменных фильтра 4, работающих параллельно, механический фильтр 10, узел приготовления загрузки и приемную емкость (5-7,9).

Основной сложностью ионообменного способа очистки является необходимость регенерации элюатов, образующихся при промывке ионитов. Поэтому перспективным является организация технологии по циклу, исключающему образование элюатов и обеспечивающему безопасную утилизацию фильтровально-сорбционного материала.

С применением предлагаемой фильтровальной загрузки для очистки промывных вод от тяжелых металлов решается ряд задач. Во-первых, очищенные воды могут быть возвращены в технологический процесс, а вторых, для приготовления материала может быть использован отход – древесные стружки, которые утилизируются путем сжигания. При этом образуется зола, по своему составу незначительно отличающаяся от золы, полученной при сжигании древесины.

Таким образом, применение природных материалов на основе бентонитовых глин и древесных опилок позволяет организовать замкнутый водооборотный цикл в гальвани-

ческом производстве, исключая возможность образования элюатов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2006 году. – М: АНО «Центр международных проектов», 2007. – с. 500
2. Кормаков В.И., Комарова Л.Ф. Водные ресурсы Алтайского края: качество, использование, охрана: Монография. – Барнаул: Издательство АлтГТУ им. И.И.Ползунова, 2007. – 164 с.
3. Материалы к Государственному докладу о состоянии и использовании водных ресурсов в Алтайском крае в 2004, 2005 годах. К.г.н. И.В.Жерелина, к.б.н. Д.М.Безматерных, Н.В. Стояцева. Барнаул: Изд-во «Алтайна», 2005. – 112 с.
4. Найденко В.В. Очистка и утилизация промстоков гальванических производств / В.В. Найденко Л. Н. Губанов: Н. Новгород: «ДЕКОМ», 1999. – 368 с.
5. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки сточных вод. – Киев, 1981. – 195 с.
6. Кондратюк Е.В., Лебедев И.А., Комарова Л.Ф. Очистка сточных вод от ионов свинца на модифицированных базальтовых сорбентах. Ползуновский вестник. Общая химия и экология. №2-1, 2006. – С. 375-380

## ОЧИСТКА АРТЕЗИАНСКИХ ВОД С ПРИМЕНЕНИЕМ НОВЫХ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

И.А. Лебедев, Л.Ф. Комарова, Е.В. Кондратюк

*Разработан метод очистки железосодержащих вод фильтровально-сорбционным способом на минеральных базальтовых волокнах. Экспериментально получены оптимальные параметры очистки воды от железа суммарного. Проведена апробация предлагаемого способа на реальной артезианской воде.*

### ВВЕДЕНИЕ

Все чаще вода становится причиной серьезных проблем, связанных со здоровьем. Многие инфекционные болезни передаются водным путем – при использовании воды для питья и приготовления пищи, при купании и даже при вдыхании водных аэрозолей, содержащих болезнетворные микроорганизмы. Существует множество возбудителей инфек-

*ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2008*

ционных заболеваний, передающихся через воду и представляющих серьезный риск для здоровья людей, поэтому к вопросу подготовки питьевой воды необходимо подходить с особым вниманием.

Темпы добычи подземных вод питьевого и промышленного назначения всё время возрастают. Это объясняется тем, что:

- состав артезианской воды, в сравнении с поверхностными источниками, наиболее