

УДК 628.33:661.8

О.О. Безцінний

Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Україна

ВІДТВОРЕННЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ СТІЧНИХ ВОД, ЗАБРУДНЕНИХ ІОНАМИ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Дана стаття присвячена проблемам вилучення іонів важких металів із стічних вод. Проведені дослідження дозволяють стверджувати, що застосування комбінованого методу очищення, що поєднує ультрафільтрацію з комплексоутворенням з використанням дешевих комплексоутворювачів природного походження, дозволяє значно підвищити ступінь очищення стічних вод від іонів важких металів. Дані дослідження є актуальними і вносять новизну в процес очищення стічних вод.

Ключові слова: іони важких металів, очищення стічних вод, реагентний, іонообмінний, електрохімічний, мембранний методи, метод ультрафільтрації-комплексоутворення.

Постановка проблеми

Одна з найважливіших проблем великих промислових міст - необхідність створення надійних заслонів, що виключають проникнення промислових відходів в природну гідросферу. Серйозну небезпеку забруднення водою представляють іони важких металів. Актуальність теми полягає в тому, що іони важких металів є дуже небезпечними токсичними речовинами, що мають кумулятивну дію на гідробіоти. Недостатньо очищені стічні води надходять у природні водойми, де вони накопичуються в воді і донних відкладеннях, стаючи, таким чином, джерелом вторинного забруднення [1]. Серед забруднюючих речовин за токсикологічними оцінками іони важких металів займають друге місце, поступаючись тільки пестицидам [2]. До важких металів відносять: вісмут, вольфрам, талій, галій, залізо, кадмій, хром, манган, молібден, мідь, кобальт, нікель, цинк, олово, ртуть, свинець, та інші [3, 4].

Більшість підприємств використовують екологічно ненадійні технології, мають низький рівень механізації і автоматизації, в результаті чого вміст іонів важких металів в стічних водах дуже високий. При цьому вони не вилучаються з води механічно, не видаляються при біологічному очищенні такими традиційними методами водоочищення, як коагуляція і флоатія. Це обумовлює необхідність суворого контролю за їх надходженням в навколишнє середовище, що вимагає на практиці використання порівняно недорогих, доступних методів їх уловлювання. Крім того, сучасна орієнтація в реалізації екологічних заходів на різке скорочення скидання у водойми неочищених стоків, на створення замкнутих виробничих циклів водопостачання вимагає

інтенсивних зусиль по розробці схем повторного і багаторазового використання очищених стічних вод, вдосконалення технології їх глибокого очищення, реконструкції діючих очисних споруд з використанням більш ефективних процесів і апаратів. Ось чому проблема очищення промислових стоків і підготовки води для технічних і господарсько-питних цілей з кожним роком набуває все більшого значення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Проблемі очищення стічних вод від іонів важких металів в роботах вітчизняних і зарубіжних авторів, таких як Клименко Т.В., Сазонова В.Ф., Яковлев С.В., Краснобородько І.Г., приділено велику увагу. В основному всі роботи присвячені реагентним і сорбційним методам очищення стічних вод від іонів важких металів.

Метою даної статті є дослідження можливості застосування ресурсо-, енергосберігаючого методу очищення стічних вод від іонів важких металів - методу ультрафільтрації-комплексоутворення.

Виклад основного матеріалу

В даний час для очищення стоків від солей, утворених важкими металами, використовуються фізико-хімічні методи. Всі вони засновані на застосуванні спеціального обладнання, матеріалів, хімікатів. Найбільш широке застосування знайшли такі методи, як реагентний, іонообмінний, електрохімічний, мембранний.

Реагентний метод в даний час є одним з найбільш використовуваних на очисних спорудах. Цей метод дозволяє найбільш повно очищати стоки, що містять домішки важких металів шляхом введення в стоки спеціальних реагентів окису кальцію (CaO); гідроксиду кальцію (Ca(OH)₂);

їдкого натру (NaOH); карбонату натрію (Na_2CO_3), в результаті яких відбувається перетворення токсичних сполук в малотоксичні, що видаляються зі стоків в осад [4, 5]. Основними недоліками реагентних методів є: високий солевміст очищеної води, використання великої кількості хімічних реагентів, труднощі в автоматизації дозування реагентів, утворення значної кількості вологих осадів і складність їх утилізації, необхідність в додаткових спорудах для їх складування або захоронення, що не виключає вторинного забруднення води. Незважаючи на високу ступінь їх вилучення з води (99-99,5%), залишкова концентрація важких металів в очищеній воді не відповідає санітарним нормам, що не дозволяє скидати очищені стічні води без доочистки на електродіалізаторах або іонообмінних фільтрах в водойми культурно-побутового призначення [6].

У зв'язку з цим, технологічна схема очищення стічних вод від важких металів найчастіше складається з двох процесів - коагуляції і подальшої адсорбції на вуглецевих сорбентах [7].

До переваг реагентного методу можна віднести край низьку чутливість до початкового складу забруднень, відносна простота в експлуатації.

Іонообмінний метод очищення стічних вод від іонів важких металів набуває все більшого поширення [8, 9].

З економічної точки зору цей метод найбільш доцільний для очищення стічних вод, що утворюються в окремих технологічних процесах і операціях і містять якомога менше кількості металів і кислот. В цьому випадку переробка і повернення у виробництво концентрованих розчинів, що утворюються при регенерації іонітів і містять різні хімічні продукти, викликає найменші труднощі.

Іонообмінні методи регенерації дозволяють не тільки повністю витягувати іони важких металів з відпрацьованих розчинів, але також отримувати продукти регенерації у вигляді чистих солей металів, придатних для повторного використання у виробництві. Головним недоліком іонообмінних методів: утворення вторинних стоків після регенерації і необхідність в їх знешкодженні, а також висока витрата реагентів. До переваг: висока ступінь очищення стоків. Використання іонообмінних методів дозволяє досягти практично безвідходної технології очищення.

В останні роки все більшого поширення знаходять електрохімічні методи очищення промислових стічних вод, що містять домішки солей, утворених іонами важких металів [10, 11]. Процес очищення заснований на реакціях окислення і відновлення токсичних сполук в нетоксичні під дією електричного струму.

Ці методи електрохімічної і електрокаталітичної деструкції. Вони відрізняються високою продуктивністю і ефективністю, можливістю повної автоматизації технологічного процесу, вилучення зі стоків багатьох цінних продуктів, не збільшують сольовий склад очищених стічних вод.

Найбільш ефективні вони при великих концентраціях забруднень. До істотних недоліків електрохімічних методів, що стримують широке застосування можна віднести: енергоємність процесу, висока собівартість очищення, складність технологічних схем, метод не завжди дозволяє провести глибоке очищення [10].

Мембранна технологія є реальною альтернативою традиційним методам очищення промислових стічних вод від забруднюючих речовин і широко застосовується для очищення, розділення і концентрування технологічних розчинів [6]. До основних переваг відносяться: стабільно висока якість обробленої води, повна автоматизація технологічного процесу, низькі енергетичні витрати на процеси поділу. Використання мембранних процесів дозволяє створити економічно високоєфективні і маловідходні технології. Серед мембранних процесів особливо інтенсивно розвиваються мікрофільтрація, ультрафільтрація і зворотний осмос, рушійною силою яких є різниця тисків по обидві сторони мембрани. Однак жоден із зазначених методів самостійно не забезпечує повною мірою виконання сучасних вимог очищення до норм ГДК по іонам важких металів.

Зворотньоосмотична мембрана має здатність затримувати гідратовані іони всіх металів, присутніх в розчині, що не дозволяє здійснювати виділення тільки екологічно шкідливих компонентів. До того ж зворотньоосмотичні процеси реалізуються при високому тиску (30 атм. і більше), що істотно здорожує очищення. При ультрафільтрації та мікрофільтрації розміри гідратованих іонів всіх металів значно менше діаметра пор застосовуваних мембран, що не дозволяє проводити їх вилучення з водних розчинів. Тому в даний час використовуються технології, що поєднують традиційні методи очищення з мембранними.

Так для очищення стічних вод гальванічних відділень застосовують технологію електрофлотації, мікрофільтрації (ультрафільтрації) і зворотного осмосу [10]. Спочатку проводиться витяг дисперсних речовин в електрофлотатора, далі проводиться мікро-ультрафільтраційне очищення води, потім - подача води на установку зворотного осмосу для очищення води від розчинних неорганічних (іонних) домішок.

В даний час знаходить застосування комбінований метод очищення, що поєднує ультрафільтрацію з комплексоутворенням - (метод КУУФ) [13]. Він полягає в тому, що в розчин, що містить один або кілька іонів металів, вводиться високомолекулярний компонент, який утворює з ними міцне комплексне з'єднання. Утворений полімерний комплекс набагато більше діаметра пор мембран, що дозволяє затримувати його на більш крупнопористих і високопродуктивних ультрафільтраційних мембранах.

Використовувані для цих цілей синтетичні полімери, володіючи високою селективністю, мають ряд недоліків, а саме: токсичність самих полімерів, дорожнеча, складність отримання і, як правило, низька ємність по іонів металів.

Нами була розроблена технологія очищення вод із застосуванням високомолекулярних екологічно нешкідливих комплексоутворювачів, одержуваних з дешевої природної сировини (торфу, бурого вугілля) і володіють високими селективними властивостями по відношенню до іонів важких металів.

Утворені комплекси видаляються з води методом ультрафільтрації.

Результати досліджень представлені в таблиці.

Таблиця 1

Ефективність очищення розчинів, що містять іони важких металів методом КУУФ.

Забруднюючий інгредієнт	Ступінь очищення,%
Fe	більш 95
Zn	75 – 80
Pb	75 – 80
Co	88 - 92
Cu	не виявлено
Sr	85 - 95

Підбір ультрафільтраційних мембран і комплексоутворювачів дозволяє оперативнo оптимізувати установку під певний вид стічних вод.

Висновки

Таким чином, запропонована технологія, що поєднує ультрафільтрацію з комплексоутворенням з використанням дешевих комплексоутворювачів природного походження, дозволяє за рахунок селективного поділу суміші низькомолекулярних сполук, що містять токсичні метали, що входять в значних кількостях до складу розчину значно підвищити продуктивність процесу, відокремити іони важких металів і сконцентрувати.

Для досягнення найкращих результатів очищення води дану технологію необхідно

поєднувати з іншими фізико-хімічними та біологічними методами очищення.

Література

1. Тяжелые металлы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.t-water.ru/index.php/ochistka-stochnykh-vod/91-tyazhelye-metally
2. Каикина, Т.А. Влияние тяжелых металлов на биохимические процессы в организме [Текст] / Т.А. Каикина // Научные достижения биологии, химии, физики: сб. ст. по матер. XII междунар. науч.-практ. конф. – Новосибирск: СибАК, 2012.
3. Лозановская, И. Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении [Текст]: учеб. пособие / И.Н. Лозановская, Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова - М.: Высш. шк. – 1998. - 287 с.
4. Костюк, В.И. Очистка сточных вод машиностроительных предприятий [Текст] / В.И. Костюк, Г.С. Карнаух - К.: Тэхника, 1990.-120 с.
5. Штриплинг, Л.О. Основы очистки сточных вод и переработки твердых отходов [Текст]: учебное пособие / Л.О. Штриплинг, Ф.П. Туренко – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. – 192 с.
6. Долина, Л.Ф. Проектирование и расчет сооружений и установок для физико-химической очистки производственных сточных вод [Текст]: учебное пособие / Л.Ф. Долина – Д.: Континент, 2004. - 227с.
7. Долина, Л.Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов [Текст]: Монография / Л.Ф. Долина – Дн-вск.: Континент, 2008. - 254 с.
8. Пимнева, Л.А. Очистка сточных вод от токсичных тяжелых металлов [Электронный ресурс] / Л.А. Пимнева // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – № 2. – С. 99-101. Режим доступа: <http://www.top-technologies.ru/ru/article/view?id=31338> (дата обращения: 10.03.2018).
9. Радовенчик, В.М. Малоотходная ионообменная технология очистки гальваностокков от ионов цинка [Текст] / В.М. Радовенчик, Я.В. Радовенчик // Эко-технологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 5. – С. 60–63.
10. Варламова, С.И. Экологическая безопасность предприятий машиностроения (Обзор современного состояния проблемы) [Текст] / С.И. Варламова, Е.С. Климов // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2005. – Приложение № 2. – С. 163–168.
11. Гребенюк, В. Д. Электрохимическая очистка воды [Текст] / В.Д. Гребенюк, Л.Х. Жигинас // ХИТВ. – 1998. – Т. 20, – № 2. - С. 152-164
12. Клименко, Т.В. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов [Электронный ресурс] / Т.В. Клименко // Современные научные исследования и инновации. - 2013. - № 11. Режим доступа: <http://web.snauka.ru/issues/2013/11/28484> (дата обращения: 11.01.2018).
13. Ультрафильтрация. [Текст] / М.Т. Брык, В.А. Цапюк; Отв. ред. Пилипенко А.Т.; АН УССР. Ин-т коллоид. химии воды им. А.В. Думанского.- Киев: Наук. думка, 1989.-288 с.

References

1. *Heavy metals*. (n.d.) Retrieved from [www. t-water.ru/index.php/ochistka-stochnykh-vod/91-tyazhelye-metally](http://www.t-water.ru/index.php/ochistka-stochnykh-vod/91-tyazhelye-metally)
2. Kashkina, TA (2012). Influence of heavy metals on biochemical processes in an organism: *the collapsible article on materials of XII of international research and practice conference*. Novosibirsk: SinAk.
3. Lozanovskaya, IN, Orlov, DS, Sadovnikova, LK.(1998) Ecology and guard of biosphere at chemical contamination: train aid.: *Higher school*, 287.
4. Kostiuk, V.I, Karnauh, GS. (1990) Cleaning of effluents of machine-building enterprises. K.: *Technique*, 120.
5. Shtripling, LO, Turenko, FP (2005) Bases of cleaning of effluents and processing of hard wastes. *Train aid. Omsk: publishing House Omsk State technical university*, 192.
6. Dolyna, LF (2004). Planning and calculation of building and options for the physical and chemical cleaning of productive effluents : train aid. *Continent*, 227.
7. Dolyna, LF (2008). Modern technique and technologies for cleaning of effluents from salts of heavy metals: Monograph. *Continent*, 254.
8. Pimneva, L.A. (2013) Wastewater treatment from toxic heavy metals. *Modern high technology*, 2, 99-101. Retrieved from www.top-technologies.ru/en/article/view?id=31338 (reference date: 03/10/2018).
9. Radovenchik, VM, Radovenchik, Ya.V. (2006) Low-waste ion-exchange technology for cleaning galvanic rocks from zinc ions. *Eco-technologies and resource-saving*, 60-63.
10. Varlamova, SI, Klimov, E.S. (2005) Environmental safety of machine building enterprises (Review of the current state of the problem). *North-Caucasian region. Technical science*, 2,163-168.
11. Grebenyuk, VD, Zhiginas, L. Kh. (1998) *Electrochemical purification of water*. *KhTVV*, 20(2), 152-164
12. Klimenko, TV. (2013) Wastewater treatment from heavy metal ions. *Modern scientific research and innovation*. Retrieved from web.snauka.ru/issues/2013/11/28484 (date of circulation: 11/01/2018).
13. Bryk, MT, Tsapyuk, VA; Otv. Ed. Pilipenko, AT (1989) Ultrafiltration. *Academy of Sciences of Ukraine. Institute of Colloid. chemistry of water. A.V. - Kiev: Naukova Dumka*, 288.

Рецензент: д-р техн. наук, проф. С.С. Душкін (І.І. Капцов), Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова, Україна.

Автор: БЕЗЦІННИЙ Олександр Олексійович
асистент
 Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова
 E-mail – alexanderbeztsenny@gmail.com

REPRODUCTION OF WASTE WATER CONTAMINATED BY IONS OF HEAVY METALS

O. Beztsenny

O. M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, Ukraine

The article is devoted to the problem of wastewater treatment from ions of heavy metals. A brief review of methods of wastewater treatment from ions of heavy metals, their advantages and disadvantages is given. We investigated the possibility of extraction from wastewater of heavy metal ions by ultrafiltration-complexation in ultrafiltration mebrane. It is shown that in ultrafiltration the size of hydrated ions of all metals is much less than the diameter of the pore of the used membrane which makes it impossible to extract them from aqueous solutions.

However, if a high molecular weight component that forms a strong complex compound is introduced into the solution, the resulting polymer complex will be much larger than the diameter of membrane pore, which allows for separation on more large-pore and high-performance ultrafiltration membranes.

Instead of expensive synthetic polymers used environmentally friendly complexing agents derived from cheap natural raw materials (peat, brown coal) and having a high selective properties with respect to heavy metal ions. The results of the study are presented. It is concluded that the use of a method of treatment combining ultrafiltration with complexing using cheap chelating agents of natural origin, allows to increase the degree of purification of wastewater from heavy metal ions. To achieve the best results of water purification, this technology must be combined with other physicochemical and biological methods of water purification. These studies are relevant and bring novelty in the process of wastewater treatment.

Keywords: ions of heavy metals, cleaning of effluents, reactive, ion exchange, electrochemical, membrane methods, method of ultrafiltration, complexation.