

В.Л. Филипчук, к.т.н., докторант
Рівненський державний технічний університет

ОЧИСТКА СУЧАСНИХ МЕТАЛОМІСТКИХ СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Показано, що для сучасних металомістких стічних вод характерною є наявність підвищених концентрацій органічних домішок і комплексоутворювачів, що потребує розробки та вивчення нових технологічних процесів для вилучення іонів важких металів. Наведені результати досліджень з очистки стічних вод від IBM з використанням сульфідів, коагулянтів та спеціальних реагентів-осаджувачів.

Протягом останнього десятиліття склад металомістких стічних вод промислових підприємств зазнав значних змін. Це пов'язано зі зниженням обсягу стічних вод унаслідок використання непротічних промивних операцій, застосування готових сумішей для приготування електролітів, впровадження ресурсозберігаючих виробничих процесів, відмовою від будівництва локальних очисних споруджень і реконструкції внутрішньомайданчикових каналізаційних мереж, підвищення плати за воду та скид стоків у каналізацію. Вивчення складу домішок у металомістких стічних водах різних промислових підприємств країн Східної Європи, України і Росії показує, що в стічних водах спостерігається досить велике (у 10–30 разів) збільшення вмісту іонів важких металів (IBM), концентрації супутніх компонентів (поверхнево-активних речовин, амонію, нафтопродуктів, органічних сполук та інших домішок) у суміші стічних вод можуть перевищувати концентрації IBM у десятки разів, значно підвищилась кількість комплексоутворювачів [1].

Характерним для країн СНД, у тому числі України, є досить жорсткі вимоги щодо концентрації іонів важких металів, аніонів та інших домішок, які у ряді випадків значно менші за норми для питної води, зокрема ГОСТ 2874-82 "Вода питна", а також подібних вимог у західних країнах. Наприклад, якщо відносно більшості іонів важких металів в Україні встановлені норми для скиду в середньому в межах 0,1–0,05 мг/л, то в західних країнах Європи – в межах 0,5–2,0 мг/л, тобто в 5–10 разів більше.

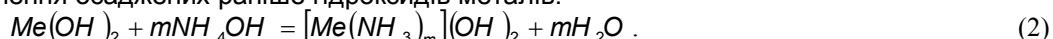
Все це потребує вивчення впливу змінених характеристик металомістких стічних вод на процеси, параметри і технологію вилучення іонів важких металів та розробки науково-технічних рішень з раціоналізації роботи існуючих або нових очисних споруд з урахуванням жорсткіших національних вимог до очищеної стічної води в складних умовах реформування промислового виробництва, відсутності достатніх коштів на реконструкцію підприємств, застарілого водоочисного обладнання, низького рівня обслуговуючого персоналу, а також обережного та обгрунтованого використання широко пропонованих на даний час західних технологій та устаткування для очистки металомістких стічних вод на українських підприємствах.

Необхідно відмітити, що особливо негативний вплив на процеси вилучення іонів важких металів має підвищення концентрацій комплексоутворювачів і поверхнево-активних речовин (ПАР). Так наявність комплексоутворювачів у стічних водах призводить до зв'язування іонів металів у водорозчинні комплексні сполуки, які є стабільними у досить широкому діапазоні рН. В зв'язку з цим, іони металів не вилучаються зі стічної води при звичайному осадженні лугами, що значно ускладнює технологічний процес очистки. Комплексоутворювачами у металомістких стічних водах можуть бути діфосфати, поліфосфати, гликолева кислота, триетаноламін, трилон, етілендіамінтетраоцтова (ЕДТА) та нітрохлортриоцтова (НТА) кислоти, які є найбільш складними для знешкодження, але зустрічаються у металомістких стічних водах у досить малій кількості. Значно більш розповсюдженими комплексоутворювачами з іонами металів є ціаніди і амоній, а також деякі органічні сполуки штучного та природного походження.

Комплексоутворювачі потрапляють у стічні води з технологічних ванн і руйнуються на спеціальних локальних очисних спорудах. В той же час, навіть при наявності локальної очистки деяка кількість комплексоутворювачів може потрапляти у загальний потік стічних вод в результаті змиву підлог, переливів з технологічних ванн і особливо при змішуванні різних категорій стоків від окремих виробництв. Все це призводить до появи у стічній воді деякої кількості комплексних водорозчинних сполук металів, що при жорстких нормативах до якості очищеної води не дозволяє вилучити ці метали до потрібних концентрацій при звичайних методах обробки. Наприклад, при наявності ціанідів або аміаку у стічній воді, що вміщує двовалентні метали, переважно утворюються водорозчинні комплекси:



а при попаданні залишків цих комплексоутворювачів у вичищаємі стічні води може відбуватися навіть розчинення осаджених раніше гідроксидів металів:



Найбільш розповсюдженими методами обробки стічних вод, що містять водорозчинні комплекси з металами, є підкислення для руйнування комплексів із наступним осадженням у вигляді сульфідів та подальшим підлуженням [2, 3]. Енергія хімічного зв'язку катіонів багатьох металів з іоном сірки значно вища за силу їх спорідненості з іншими іонами. Ось чому катіон металу можна осадити у вигляді сульфїду із таких стічних вод, де присутні комплексоутворювачі, а також малі концентрації забруднень, коли інші осаджувачі неможливо використовувати [4, 5]. Такий процес застосовується для поліфосфатних, трилонових та інших комплексів. Фторидні та щавелеві комплекси, навпаки, руйнуються у лужному середовищі. Для ціаністих стічних вод руйнування комплексів досягається за рахунок їх окислення у лужному середовищі [3, 6].

В той же час, у літературі відсутні результати теоретичних та експериментальних досліджень з осадження металів із комплексних сполук при очистці стічних вод з використанням найбільш розповсюдженого осаджувача – сульфїду, – з вивчення впливу величини рН, концентрації реагента-осаджувача, конкуруючих реакцій утворення інших нерозчинних та розчинних сполук на процес осадження. Особливо це стосується аміачних та органічних комплексів, які на даний час є найбільш розповсюдженими у багатокomпонентних металомістких водах.

При додаванні до стічної води, що містить аміачні комплекси, сульфїду можливе протікання реакції утворення сульфїду металу:



Константа рівноваги цієї реакції:

$$K_{pie} = \frac{[Me(NH_3)_m]^{2+} [S^{2-}]}{[NH_3]^m}. \tag{4}$$

Константа нестійкості комплексного аміачного катіона при вторинній дисоціації дорівнює:

$$K_{нест} = \frac{[Me^{2+}][NH_3]^m}{[Me(NH_3)_m]^{2+}}. \tag{5}$$

Тоді рівняння (4) з урахуванням рівняння (5), можна записати:

$$K_{pie} = \frac{[Me(NH_3)_m]^{2+} [S^{2-}] [Me^{2+}]}{[NH_3]^m [Me^{2+}]} = \frac{DP_{MeS}}{K_{нест}}. \tag{6}$$

Приймаючи, що у стічну воду додається кількість сульфїду, еквівалентна концентрації комплексного іону, можна оцінити можливість осадження металів сульфїдом із аміачних розчинів, а також визначити концентрацію аміачного комплексу металу, що залишається у водному розчині при уведенні сульфїду, в залежності від початкової концентрації аміаку NH_3 :

$$[Me(NH_3)_m]^{2+} = \sqrt{\frac{DP_{MeS} [NH_3]^m}{K_{нест}}}. \tag{7}$$

Подібним чином можна розрахувати залишкові концентрації іонів металів при наявності ціанідних та інших комплексів.

Як показують розрахунки (табл. 1), іони кадмію, міді, цинку та нікелю, що утворюють аміачні комплекси, можуть досить легко і практично повністю осаджуватись сульфїдами. Це пояснюється тим, що константи нестійкості комплексних аміачних іонів мають значно більшу величину, порівняно з добутками розчинності відповідних сульфїдів. Навпаки, константи нестійкості комплексних ціанідних іонів мають меншу величину, що не дозволяє осаджувати метали сульфїдами, особливо нікелю та кадмію, до прийнятних величин (< 0,01 мг/л).

Таблиця 1

Розрахункові залишкові концентрації деяких іонів металів (мг/л) при їх осадженні сульфїдом із комплексних іонів в залежності від концентрації амонію / ціанїду (мг/л)

Концентрація	Кадмій	Мідь	Нікель	Цинк
1500	0,5x10 ⁻⁸ /5,6x10 ⁴	0,45x10 ⁻⁹ /1,6	0,42x10 ⁻³ / 1,9x10 ⁸	0,55x10 ⁻³ /3,25

150	$0,5 \times 10^{-11} / 5,6 \times 10^1$	$0,45 \times 10^{-11} / 1,6 \times 10^{-2}$	$0,42 \times 10^{-6} / 1,9 \times 10^5$	$0,55 \times 10^{-5} / 3,25 \times 10^{-2}$
15	$0,5 \times 10^{-14} / 5,6 \times 10^{-2}$	$0,45 \times 10^{-13} / 1,6 \times 10^{-4}$	$0,42 \times 10^{-9} / 1,9 \times 10^2$	$0,55 \times 10^{-7} / 3,25 \times 10^{-4}$

Примітка: розрахунки наведені при еквівалентній кількості іонів металу і сульфідів

У тому випадку, коли потрібно забезпечити повне попереднє руйнування комплексного іона, то стічну воду підкислюють, в результаті чого протікає процес руйнування комплексного іона з виділенням вільного іона металу:



При подальшому уведенні сульфідів іон металу випадає в осад:



Однак результати експериментальних досліджень (табл. 2) не відповідають у повній мірі розрахунковим даним. Так при очистці амонійних розчинів від іонів важких металів за допомогою сульфідів натрію без попереднього руйнування комплексів підкисленням, вилучення міді та нікелю можливе тільки до залишкових концентрацій 1,5–2,0 мг/л при значному надлишку реагенту (100–200 %).

Таблиця 2

Залишкові концентрації іонів деяких металів (в чисельнику) і кінцеве рН аміачних розчинів (в знаменнику) при їх очистці за допомогою сульфідів натрію

рН вихідного розчину	Стехіометричне співвідношення – метал: Na_2S	Мідь/рН	Нікель/рН	Цинк/рН
11,5	1 : 1,0	29,0/11,5	8,75/11,55	0,103/11,5
11,5	1 : 1,5	16,5/11,5	5,0/11,6	0,11/11,55
11,5	1 : 2,0	1,50/11,6	2,04/11,65	0,09/11,55
3,0	1 : 1,0	2,0/3,0	15,5/3,05	6,55/3,25
3,0	1 : 1,5	0,5/3,05	14,5/3,15	4,87/3,32
3,0	1 : 2,0	0,35/3,10	11,2/3,35	0,09/4,26
5,0	1 : 1,0	2,0/6,10	13,75/5,65	0,18/6,89
5,0	1 : 1,5	0,7/6,50	8,8/5,70	0,036/7,15
5,0	1 : 2,0	0,2/7,30	1,37/5,85	<0,01/7,75
7,0	1 : 1,0	11,7/7,70	15,75/7,25	0,073/7,30
7,0	1 : 1,5	2,3/7,75	14,75/7,35	0,41/7,36
7,0	1 : 2,0	0,25/7,84	1,62/7,50	<0,01/7,90
9,0	1 : 1,0	29,0/9,03	20,0/9,0	0,11/9,01
9,0	1 : 1,5	15,0/9,03	12,5/9,0	0,087/9,04
9,0	1 : 2,0	0,42/9,05	3,3/9,03	0,072/9,08

Примітка: вихідна концентрація іонів металів становить для міді – 32,5 мг/л, нікелю – 50 мг/л, цинку – 38,2 мг/л

При цьому цинк вилучається значно глибше, до концентрацій 0,09–0,11 мг/л навіть без надлишку реагенту. Складніший вплив на степінь вилучення має підкислення вихідного розчину. Зокрема, підкислення аміачних розчинів практично не впливає на степінь очистки від іонів нікелю, в той час як вилучення міді можливе до 0,3–0,5 мг/л у діапазоні рН 3–7 і значному надлишку реагенту, а іони цинку знижуються до концентрацій, менших за 0,01 мг/л.

На даний час на водоочисних станціях Західної Європи набуває поширення руйнування різних комплексів за допомогою спеціально синтезованих реагентів. Так на основі сульфідів та деяких органічних сполук різними західними фірмами синтезовані спеціальні нові реагенти (Replex 864, TMT 15, Purigal P21, Metalsorb ZT, Antiplex, AW 10), що рекомендуються для осадження іонів металів із комплексних сполук. Наприклад, Purigal P21 синтезований на основі діалкілдітіокарбамідану, а один із розповсюджених реагентів TMT 15, що випускається німецькою фірмою DEGUSSA AG, – на основі сульфідів і має загальну формулу $C_3N_3Na_3S_3$. Ці реагенти представляють собою маслянисті рідини зі специфічним запахом, мають сильнолужне середовище і дозуються без розрідження водою безпосередньо у стічну воду. Вони можуть використовуватись для доочищення стічної води від залишкових іонів важких металів і вилучення металів із комплексних сполук, особливо стійких, таких як ЕДТА, тетрааміни, тіосульфати, поліаміни тощо. Зокрема, ці реагенти широко застосовуються для очистки стічних вод від іонів важких металів такими всесвітньо відомими водоочисними фірмами, як Schering, Blasberg, Schlotter.

Значна глибина вилучення металів досягається за рахунок утворення з ними труднорозчинних сполук, які мають добуток розчинності в межах 10^{-29} – 10^{-47} , що у деяких випадках менше добутку розчинності сульфідів. У більшості ці реагенти можуть функціонувати в широкому діапазоні рН, що дозволяє проводити очистку стічних вод без регулювання рН-середовища. Кількість реагентів, що рекомендується для осадження іонів деяких важких металів, залежить від їх атомної маси і коливається у межах 8–20 л на один кілограм металу (табл. 3).

Таблиця 3

Параметри застосування спеціальних реагентів для осадження іонів деяких важких металів

Реагент	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	V^{4+}
Діапазони рН								
TMT 15	3–10	3–10	3–10	3–10	3–10	–	–	–
Metalsorb ZT	2–14	2–14	2–14	2–9	2–14	2–6	2–9	2–6
Replex 864	6–14	–	6–14	6–9	6–13	6–7	6–9	–
Purigal P21	5–8,5	5–8,5	5–8,5	5–8,5	5–8,5	5–8,5	5–8,5	–
Мінімальна кількість реагенту, л/кг металу								
TMT 15	18	5,5	20	20	10	–	–	–
Metalsorb ZT	14	6	15	14	8	18	16	18
Replex 864	8	–	8	7,2	4,2	14	8,5	–
Purigal P21	10	32	9	10	18	10	9	8

Дослідження щодо очистки води, що вміщувала деякі комплекси важких металів, проводились при рекомендованих дозах реагентів з 30 %-ним надлишком. Після перемішування реагенту з водою на протязі 30 хвилин проводилось фільтрування обробленої води. Як показують результати дослідів (табл. 4), у очищеній воді концентрація іонів важких металів знижується до 0,06–0,46 мг/л, що відповідає ступіню очистки води при застосуванні сульфідів для аміачних комплексів.

Таблиця 4

Результати вилучення важких металів із комплексних сполук спеціальними реагентами

Показник	Мідь	Нікель	Кадмій	Свинець
Purigal P21				
Комплекс	аміачний	аміачний	–	–
Метал, мг/л	8–10/0,02–0,06	30–40/0,14–0,2	–	–
Eh, mB	+120/+10	+80/–20	–	–
TMT 15				
Комплекс	аміачний-ЕДТА	поліаміновий	аміачний	відсутній
Метал, мг/л	1000–100/0,18–0,34	150/0,40	1000/0,30	80/0,46
Eh, mB	+60/–40	–	+50/–40	+150/+10

Примітка: в чисельнику – вихідні параметри, в знаменнику – після очистки

Застосування реагенту TMT 15 для очистки реальної стічної води, що утворюється при мокрій очистці газових викидів від іонів важких металів, показало, що особливо токсичні свинець, кадмій, ртуть досить глибоко вилучаються з води. В той же час, як було наведено вище досягнення лімітованих в Україні концентрацій міді, нікелю, цинку у межах 0,01–0,025 мг/л є проблематичним (табл. 5).

Таблиця 5

Результати очистки стічних вод газових викидів із застосуванням TMT 15

Доза, мл/м ³	Свинець	Кадмій	Мідь	Нікель	Ртуть	Цинк
Вихідна вода*	8,15	0,41	4,35	0,09	1,89	53
0	0,013	0,31	0,05	<0,04	1,46	<0,1
50	0,008	<0,032	0,05	<0,04	<0,0014	<0,1
75	0,004	<0,032	0,05	<0,04	<0,0014	<0,1
100	<0,002	<0,032	0,04	<0,04	<0,0014	<0,1
150	<0,002	<0,032	0,04	<0,04	<0,0014	<0,1

Примітки: 1 – стічна вода, нейтралізована вапном до рН = 9,0; 2 – * рН вихідної стічної води 0,6

Як вказують фірми-розробники, спеціальні реагенти є більш екологічно безпечними для обслуговуючого персоналу, матеріалів та навколишнього середовища, ніж реагенти-сульфіди. Вони легко розкладаються на спорудах біологічної очистки води звичайним активним мулом на 80 %, а адаптованим – на 90–91 %. Оскільки реагенти мають, подібно до сульфідів, відновлювальні властивості, то при необхідності нейтралізація їх надлишку може проводитись за допомогою залізних коагулянтів або слабких окислювачів, наприклад, пероксиду водню.

Як видно, для осадження рекомендується досить значна кількість реагенту, що коливається у межах від 6–8 до 18–20 мл на один грам металу. Вважаючи, що вартість реагентів коливається у межах 1,8–2,3 USD за один літр, можна оцінити мінімальну вартість очистки стічної води у 1,5–4,5 цента за один грам металу. Враховуючи транспортні та експлуатаційні витрати, необхідність дозування надлишку реагенту вартість вилучення одного міліграма металу буде становити 5–10 центів. При середній концентрації іонів важких металів 30–300 мг/л вартість очистки води буде становити від 1,5–3 до 15–30 доларів за 1 м³. Тобто, використання спеціальних реагентів, особливо в умовах України, пов'язано зі значними грошовими витратами. Тому застосування цих реагентів може бути рекомендовано у випадках, якщо для вилучення металів із сильних комплексів немає альтернативи або при глибокій доочистці стічної води від залишкових комплексів чи особливо токсичних металів (свинцю, ртуті, кадмію), коли витрати реагентів мінімальні.

Значний негативний вплив на осадження іонів важких металів у вигляді гідроксидів має наявність органічних сполук і особливо поверхнево-активних речовин, які широко використовуються у промисловості. Так знаходження у стічній воді поверхнево-активних речовин призводить до їх стабілізуючої дії на колоїдні частинки гідроксидів і оксидів металів за рахунок гідрофілізації поверхні, в результаті чого зменшується ефективність коагуляції, а також з'являється можливість протікання солюбілізації, тобто процесу колоїдного розчинення малорозчинних речовин у водній фазі. При очистці стічних вод від емульгованих домішок наявність органічних речовин призводить до стабілізації емульсії за рахунок утворення на поверхні краплинок емульсії структурно-механічного бар'єра, що утруднює коалісценцію частинок, потребує спеціального уведення значних доз коагулянтів.

Наприклад, при концентрації аніоноактивної ПАР у вихідному розчині до 1–2 мг/л залишкові концентрації іонів металів в очищеній воді підвищуються у 1,5–2,0 рази, а при збільшенні концентрації ПАР до 30 мг/л відбувається значне зростання залишкових концентрацій міді до 201 мг/л, нікелю – до 99 мг/л, цинку – до 176 мг/л, хрому(III) – до 210 мг/л, тобто ступінь вилучення міді, цинку і хрому(III) не перевищує 53–63 %, нікелю – 83 % (табл. 6).

Якщо при малих концентраціях ПАР фільтрат стічної води був прозорим, то при високих концентраціях у всіх випадках він був мутним із жовтим відтінком. Це можна пояснити стабілізуючою дією ПАР на частинки гідроксидів металів за рахунок адсорбції на міжфазній границі. В результаті адсорбційні шари ПАР гідрофілізують поверхню частинок, внаслідок чого при їх зближенні починають діяти значні електростатичні сили відштовхування подвійних електричних шарів [7], що призводить до гальмування процесу коагуляції та появи у воді важкоосаджуємої зависі. Наприклад, присутність у стічній воді 100 мг/л алкиларилсульфонатів або алкиларилсульфатів вміст завислих частинок у вигляді колоїдної зависі гідроксидів металів, яка практично не осаджується і не відфільтровується [8], підвищується до 22–40 мг/л. Крім того, в присутності різних органічних сполук (солей винної, лимонної та інших органічних кислот, сахаридів, крохмалю, клітковини тощо) більшість гідроксидів може розчинятись у воді з утворенням комплексних сполук [9–11]. Колоїдні частинки гідроксидів металів стабілізуються і при подальшому фільтруванні легко проходять крізь пори фільтра в освітлену воду, знижуючи тим самим ступінь очищення води.

Таблиця 6

Залишкові концентрації іонів металу (мг/л) при їх осадженні у вигляді гідроксидів при наявності ПАР

ПАР, мг/л	0	0,5	2,0	4,0	20,0	60,0
Мідь	450	0,18	0,22	0,28	1,43	201
Нікель	575	0,61	0,88	1,36	1,68	99
Цинк	480	0,12	0,13	0,22	109,7	176
Хром(III)	575	0,052	0,054	0,07	1,75	210

Примітка: величина рН підлужування розчинів – 10,0

Додаткова доочистка стічної води, яка вміщує ПАР, після осадження іонів важких металів у вигляді гідроксидів, показала, що додавання сульфиду натрію має незначний вплив на ступінь

очищення і не перевищує 10–30 % (табл. 7). Незначно впливало додавання цього реагенту на іони цинку, концентрація якого практично не змінювалась. Фільтрат у всіх випадках був мутним із великою наявністю дрібних колоїдних частинок.

Таблиця 7

Залишкові концентрації IBM при доочищенні стічної води різними реагентами із вихідним вмістом аніоноактивної ПАР 20 мг/л і попереднього осадження NaOH

Технологія доочистки	Мідь	Нікель	Цинк	Хром(III)
+ NaOH	1,43	1,68	109,7	1,75
+ Na ₂ S	1,0	1,05	108,8	–
+Na ₂ S+Al ₂ (SO ₄) ₃	0,49	0,41	12,9	–
+ FeCl ₃	0,61	0,38	18,6	1,75
+ Al ₂ (SO ₄) ₃	0,56	0,40	14,3	0,28

Примітки: 1 – Доза реагенту: Na₂S : метал – 2:1\$ 2 – рН середовища при уведенні залізного коагулянту – 9,0, алюмінієвого – 7,5

При додатковому введенні алюмінієвого коагулянту концентрація міді і нікелю знижувалась до 0,4–0,5 мг/л, а цинку – до 10–13 мг/л. Фільтрат у всіх випадках був прозорим, але зафарбленим, що вказувало на наявність органічних комплексних сполук ПАР з металами. Доочистка води від іонів хрому(III) показала, що залізний коагулянт практично не впливає на ступінь очищення. При його введенні та фільтруванні води фільтрат залишається мутним без ознак коагуляції у всьому діапазоні рН-середовища. Додавання алюмінієвого коагулянту призводило до помітної коагуляції та значного вилученню іонів хрому(III) при фільтруванні води. Тобто при наявності ПАР у стічній воді потрібна ступінь вилучення IBM може бути досягнута тільки при попередньому або супутньому вилученні ПАР до концентрацій, менших за 1–2 мг/л.

Оскільки у більшості випадків вітчизняні водоочисні споруди на практиці не дозволяють досягти нормативних вимог з IBM при очистці сучасних металомістких стічних вод, то особливо важливим є вивчення можливості доочистки очищеної води від іонів металів. Найбільш розповсюдженою технологією доочистки стічних вод від IBM є іонообмінна, яка включає послідовну обробку води на катіонітових та аніонітових фільтрах [11–13]. Оскільки разом із важкими металами при іонообмінній очистці вилучаються катіони і аніони сильних кислот, то даний спосіб рекомендується, в першу чергу, в системах зворотного або повторного використання стічних вод. При цьому для ефективного вилучення металів загальна мінералізація стічної води не повинна перевищувати, за одними даними, 1–2 г/л [14], а за іншими – 0,5–1,0 г/л [15], так як при її збільшенні протікає процес десорбції іонів важких металів із іонообмінних смол у стічну воду [12].

Крім того, обв'язковою є необхідність ретельної попередньої очистки стічної води від завислих частинок і органічних домішок, наявність яких призводить до склеювання іонообмінного завантаження і незворотної сорбції цих домішок, що значно знижує іонообмінні властивості катіоніту й аніоніту. Так у вихідній стічній воді перед іонообмінними фільтрами концентрація завислих частинок не повинна перевищувати 2–3 мг/л, концентрація поверхнево-активних речовин – 1 мг/л, а для деяких аніонітів – 0,3 мг/л [12]. Це потребує встановлення перед іонообмінними фільтрами додаткових механічних і сорбційних фільтрів.

При такій схемі доочистки, згідно з даними німецької фірми “Бласберг” [16], 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 ступеня іонообмінних фільтрів [12]. 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 спеціальних очистних споруд для очистки кислих і лужних елюатів від іонообмінних фільтрів.

Перспективною є доочистка стічної води від цих домішок шляхом сорбції на гідролізуючих коагулянтах. Відомо, що у більшості випадків формування осаду гідроксидів або інших нерозчинних сполук металів проходить шляхом утворення аморфного осаду. Оскільки зв'язок між окремими зародковими кристалами в утворених агрегатах досить неміцний, то вони можуть розпадатися з утворенням колоїдного розчину [4, 5, 7]. На процес коагуляції нерозчинних сполук металів, зокрема гідроксидів, значно впливає наявність коагулюючих електролітів, і особливо

величина рН-середовища, низьке значення якого призводить до гальмування процесу коагуляції. Важливу роль відіграє також наявність у стічній воді органічних сполук, які сприяють стабілізації колоїдних розчинів та утворенню ліофільних колоїдів. Важливим фактором, який підвищує стійкість колоїдних систем, є утворення сольватних (гідратних) оболонок, для руйнування яких потрібна значна кількість коагулянту.

Перелічені фактори можуть сприяти тому, що утворений осад має дрібну структуру, при седиментації частинки не повністю осаджуються і при наступному фільтруванні проходять в очищену воду, знижуючи тим самим якість очистки води від важких металів. На наш погляд, це є одною із основних причин значного перевищення експериментальних даних щодо залишкових концентрацій металів над розрахунковими значеннями. У випадку, якщо аморфний осад тривалий час витримати у стічній воді, протікають процеси більш глибокого гідролізу та коагуляції частинок, старіння осаду, його переходу у кристалічну форму, що сприяє поглибленню ступеня вилучення мілких частинок і тим самим підвищенню ефективності очистки води від металів (табл. 8).

Таблиця 8

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

Метал	Величина рН	0	1,5	3	6	12	24
Нікель	7,2	7,0	3,8	3,6	3,3	3,0	3,0
Нікель	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
Алюміній	9,4	29,7	2,7	0,7	<0,05	<0,05	<0,05

Оскільки аморфні осади гідроксидів металів складаються з дуже малих кристалів, то їх поверхня досить велика, що обумовлює значну поверхневу енергію осаду. Особливо пухку, об'ємну структуру з великою розвиненою поверхнею мають гідроксиди $Al(OH)_3$ та $Fe(OH)_3$. Внаслідок цього аморфні осади сприяють соосажденню аніонів та катіонів інших металів за рахунок їх адсорбції зі стічної води. Тобто, 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 ступінь соосаждення впливає досить широкий спектр факторів. 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 нерегулюємими, то вплив на параметри соосаждення в основному обмежується такими факторами, як рН-середовища і концентрація коагулянту. Результати досліджень показують, що окреме використання коагулянтів дозволяє досягти залишкових концентрацій міді 0,13–0,15 мг/л, хрому(III), нікелю і цинку менше за 0,01 мг/л, що практично аналогічно застосуванню сульфиду натрію спільно з коагулянтом. Підвищені дози коагулянтів збільшують ступінь соосаждення іонів важких металів, що призводить до зростання глибини доочистки води навіть у нейтральному середовищі.

Таким чином, підсумовуючи результати досліджень щодо очистки металомістких багатокомпонентних стічних вод від іонів важких металів необхідно зауважити таке. Наявність органічних сполук, особливо ПАВ, комплексоутворювачів, що є характерним для сучасних металомістких багатокомпонентних стічних вод, різко підвищує розчинність нерозчинних сполук іонів важких металів і значно збільшує концентрацію іонів металів у очищеній воді. Застосування спеціальних реагентів-осаджувачів, що рекомендуються різними західними фірмами, не вирішує проблеми ретельної очистки стічної води від IBM у відповідності до нормативних вимог України. Глибоке осадження IBM може бути досягнуто при їх осадженні у вигляді сульфідів і використанні коагулянтів за умови обов'язкового попереднього чи супутнього вилучення зі стічної води органічних домішок та руйнування металевих комплексів.

ЛІТЕРАТУРА:

1. *Филипчук В.Л.* Сучасний стан формування складу та фізико-хімічної очистки металомістких багатокомпонентних стічних вод // Научн. труды Кременчугского ГПУ "Проблемы создания новых машин и технологий". – Кременчуг, 2000. – Вып. 1/2000 (8). – С. 591–596.
2. *Милованов Л.В., Краснов Б.П.* Методы химической очистки сточных вод. – М.: Недра, 1967. – 148 с.
3. *Проскураков В.А., Шмидт Л.И.* Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л.: Химия, 1977. – С. 464.

4. *Алексеев В.Н.* Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – 504 с.
5. *Бабко А.К., Пятницкий И.В.* Количественный анализ. – М.: Высшая школа, 1968. – 495 с.
6. *Шевченко М.А. и др.* Окислители в технологии водоподготовки. – Киев: Наук. думка, 1979. – 177 с.
7. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. – М.: “Химия”, 1975. – 512 с.
8. *Соколов Л.И.* Ресурсосберегающие технологии в системах водного хозяйства промышленных предприятий. – М.: Изд-во ассоциации строительных вузов, 1997. – 254 с.
9. *Лайтинен Г.А.* Химический анализ. – М.: Химия, 1966. – 656 с.
10. *Пушкарев В.В., Трофимов Д.И.* Физико-химические особенности очистки сточных вод от ПАВ. – М.: Химия, 1975. – 144 с.
11. *Яковлев С.В., Ласков Ю.М.* Очистка сточных вод предприятий легкой промышленности. – М.: СИ, 1972. – 113 с.
12. *Буткуте Э.Л. и др.* Применение ионообменных смол для очистки сточных вод // Труды АН ЛитССР. – Вильнюс, 1976. – Серия Б. – Т. 2 (93). – С. 103–109.
13. *Волоцков Ф.П.* Очистка и использование сточных вод гальванических производств. – М.: СИ, 1983. – 103 с.
14. *Генкин В.Е.* Физико-химические методы очистки сточных вод гальванических покрытий // Проектирование, экономика и организация производства в цехах металлопокрытий. – М.: МДНТП, 1973. – С. 170–176.
15. *Инженерная гальванотехника в приборостроении / Под. ред. А.М. Гинберг.* – М.: Машиностроение, 1977. – 512 с.
16. *Вансовская К.М.* Гальванические покрытия. – Л.: Машиностроение, 1984. – 199 с.
17. *Нейтрализация сточных вод // Экспресс-информация.* – Тольятти, 1973. – Вып. 1. – 28 с.

ФИЛИПЧУК Віктор Леонідович – кандидат технічних наук, доцент, докторант Рівненського державного технічного університету.

Наукові інтереси:

– очистка стічних вод промислових підприємств.

Подано 30.01.2002

Филипчук В.Л. Очистка сучасних металомістких стічних вод від іонів важких металів

Филипчук В.Л. Очистка современных металсодержащих сточных вод от ионов тяжелых металлов

Filipchuk V.L. Purification of present-day metal containing waste waters from heave metals ions

УДК 628.337

Очистка современных металсодержащих сточных вод от ионов тяжелых металлов / В.Л. Филипчук

Показано, что характерным для современных металсодержащих сточных вод есть наличие повышенных концентраций органических примесей и комплексообразователей, что требует разработки и изучения новых технологических процессов для извлечения ионов тяжелых металлов. Приведены результаты исследований по очистке сточных вод от ИВМ с использованием сульфидов, коагулянтов и специальных реагентов-осадителей.

УДК 628.337

Purification of present-day metal containing waste waters from heave metals ions / V.L. Filipchuk

It is shown that present-day metal containing waste waters are characterized by the presence of increased concentrations of organic admixtures and complex formations which calls for the development and research of new technological processes for extracting heave metals ions. Results are given studying the purification of waste waters from HMI using sulphides, coagulants and special sedimentation chemicals.