

ВИКОРИСТАННЯ ФЕРИТНОЇ ОБРОБКИ ЯК ВАРІАНТ МОДИФІКАЦІЇ РЕАГЕНТНОГО МЕТОДУ ОЧИСТКИ СТИЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Босюк А.С., Шестопапов О.В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

вул. Кирпичова, 2, 61002, м. Харків

bosuyk0614@ukr.net, pheonixalex@gmail.com

У наш час до числа основних та небезпечних забруднювачів навколишнього середовища відносять хімічні елементи з атомною масою більшою за 50 та їх сполук – іони важких металів. Ці сполуки утворюють групу токсикантів, які несуть антропогенну дію на екологічну структуру навколишнього середовища, у т.ч. і на людину. В свою чергу, це пов'язано зі збільшенням масштабу виробництв та застосування важких металів, їх високою токсичністю, здатністю накопичуватись в організмі людини та негативно впливати на її стан, навіть при незначних концентраціях. Тому, з метою вирішення актуального науково-практичного завдання, за допомогою спостереження, узагальнення та синтезу, у статті було проаналізовано можливість використання одного з найпоширеніших методів очистки стічних вод – методу феритної обробки. Стічні води на машинобудівних підприємствах, як правило, містять у своєму складі залізо, мідь, цинк, хром, нікель та ін., які несуть найбільш небезпечні антропогенні забруднювачі для довкілля. Було виявлено, що потрапляння у водойми без належного ступеня очистки таких небезпечних для довкілля стічних вод, як промивних та концентрованих, призводить до порушень природних біологічних процесів та зниження якості природних вод, що у кінцевому результаті погіршує здоров'я людей та несе економічні збитки для країни за рахунок втрати цінних кольорових металів. Тому, підвищення екологічної безпеки за рахунок впровадження високоефективного очисного обладнання, розробка маловідходних енергоефективних технологій із замкненими системами ресурсообігу є пріоритетним напрямком розвитку сучасної економіки загалом та виробництва в цілому. Тому, розробка комплексної системи очистки є перспективним напрямком вдосконалення екологічної безпеки виробництв. Впровадження такої системи передбачає досягнення як потрібного ефекту очистки промислових стічних вод з ефективним вилученням іонів важких металів, так і зменшення дози реагентів та кількості осаду, який отримується внаслідок очищення. *Ключові слова:* феритна обробка, іони важких металів, навколишнє середовище, реагентний метод, стічні води.

The use of ferrite processing as an option for modification of the reagent method of wastewater purification from heavy metal ions. Bosiuk A., Shestopalov O.

Nowadays, chemical elements with an atomic weight greater than 50 and their compounds – heavy metal ions – are among the main and dangerous pollutants of the environment. These compounds form a group of toxicants that have an anthropogenic effect on the ecological structure of the environment, including and on a person. In turn, this is related to the increase in the scale of production and use of heavy metals, their high toxicity, ability to accumulate in the human body and negatively affect its condition, even at low concentrations. Therefore, in order to solve an actual scientific and practical task, with the help of observation, generalization and synthesis, the article analyzed the possibility of using one of the most common methods of wastewater treatment – the ferrite treatment method. Sewage at machine-building enterprises, as a rule, contains iron, copper, zinc, chromium, nickel, etc., which are the most dangerous anthropogenic pollutants for the environment. It was found that the entry into reservoirs without the proper degree of purification of such environmentally dangerous wastewater, such as washing and concentrated, leads to violations of natural biological processes and a decrease in the quality of natural waters, which ultimately worsens people's health and causes economic losses for the country due to the loss of valuable non-ferrous metals. Therefore, increasing environmental safety through the introduction of highly efficient cleaning equipment, the development of low-waste energy-efficient technologies with closed resource circulation systems is a priority direction for the development of the modern economy in general and production as a whole. Therefore, the development of a complex cleaning system is a promising direction for improving the eco-safety of production. The implementation of such a system involves achieving the desired effect of cleaning industrial wastewater with effective removal of heavy metal ions, as well as reducing the dose of reagents and the amount of sediment obtained as a result of cleaning. *Key words:* ferrite processing, heavy metal ions, environment, reagent method, wastewater.

Постановка проблеми. Стічні води машинобудівних підприємств відносять до найбільш розповсюджених забруднювачів довкілля. Тому збільшення уваги до екологічної безпеки за рахунок впровадження високоефективного устаткування (обладнання) для очистки стічних вод зараз є пріоритетним напрямком.

Останнє десятиліття характеризується як позитивними, так і негативними тенденціями у роботі та впровадженні технологій для очищення

стічних вод [1]. До позитивних тенденцій слід віднести [2]:

- застосування в технологіях очищення нових реагентів (коагулянтів, флокулянтів та ін.);
- використання для виготовлення очисних установок пластмас та інших корозійностійких матеріалів;
- прагнення до компактності водоочисних комплексів;
- повна автоматизація процесу очищення на основі мікроелектроніки.

Метод феритизації дозволяє якісно очистити стічні води від іонів важких металів та органічних сполук, а отже організувати замкнені системи оборотного водопостачання на промислових підприємствах, у т.ч. і гальванічному виробництві. Також з'являється можливість легкого вилучення з очищеної стічної води утворених хімічно стійких осадів в магнітному полі, завдяки їх феромагнітним властивостям [3]. Крім того, феритизаційна технологія відкриває надійні шляхи для утилізації осадів [4].

Аналіз останніх досліджень і публікацій.

В останні роки розвиток досліджень у галузі очищення промислових стічних вод, що передбачає регенерацію важких металів або утилізацію відходів водоочищення було розглянуто у працях таких вчених як Л.Ф. Доллина, В.О. Терновцева, С.С. Епоєна, А.К. Запольского та ін., а також іноземних науковців, зокрема Clark R., Hammer M., Mumpton F. та ін.

Як свідчить аналіз робіт цих вчених, головними чинниками, які визначають перебіг процесу феритизації, є значення рН, температури, концентрації компонентів розчину, їх співвідношення [3–7].

Виклад основного матеріалу. Очистка стічних вод від іонів важких металів здійснюється шляхом переводу іонів важких металів у малорозчинні сполуки (гідроксиди або основні карбонати) при нейтралізації стічної води за допомогою різних лужних реагентів (гідроксиди кальцію, натрію, магнію, оксидів кальцію, карбонатів натрію, кальцію, магнію). У табл. 1 наведені значення рН осадження гідроксидів металів та остаточні концентрації іонів важких металів у стічній воді.

При нейтралізації кислих стічних вод вапняним молоком, що містять значну кількість вапна, а також розчинами соди деякі іони важких металів (наприклад, цинк, мідь та ін.) осаджуються у вигляді відповідних основних карбонатів. Останні менш розчинні у воді, ніж відповідні гідроксиди. Тому, при утворенні основних карбонатів відбувається більш повний перехід іонів важких металів у малорозчинну

форму. Крім цього, основні карбонати більшості металів починають осаджуватись при більш низьких значеннях рН, ніж відповідні гідроксиди.

Слід зазначити, що процес феритизації досить енергоємний, оскільки він відбувається, як правило, при температурі вище 70 °С. Альтернативою високотемпературній активації процесу феритизацією може слугувати обробка води електромагнітними імпульсними розрядами. Відомо, що при цьому найбільш ефективно застосування розрядів середньої потужності, які однак потребують значної кількості енергії [8].

При спільному осадженні гідроксидів двох або декількох металів за однієї і тієї ж величини рН досягаються кращі результати, аніж при роздільному осадженні кожного з металів. При локальному знезараженні кадмій, нікель, цинковмісні потоки в якості лужного реагенту рекомендовано використовувати вапно. При цьому витрати вапна складають на 1 вагову частину кадмію – 0,5 вагової частини СаО, нікелю – 0,8 вагової частини СаО, цинку – 1,2 вагової частини СаО. На рис. 1 зображена принципова схема реагентної очистки стічної води від іонів важких металів. За об'ємів стічної води до 30 м³/год зазвичай рекомендується періодична схема очистки, а при більших об'ємах – змішана або безперервна.

Осадження утворених в процесі реагентної обробки нерозчинних сполук здійснюється у відстійниках (переважно у вертикальних з низхідно-висхідним рухом води, або у тонкошарових відстійниках). Кількість відстійників береться не менше двох і обидва мають бути у робочому стані. Час відстоювання складає не менше 2-х годин.

Для прискорення освітлення нейтралізованих стічних вод рекомендовано додавати до них синтетичний флокулянт – поліакриламід (у вигляді 0,1% розчину) у кількості 2-5 г на 1 м³ стічної води в залежності від вмісту іонів металів (чим менша сумарна концентрація іонів металів, тим більша доза флокулянту). Додавання поліакриламиду до стічних вод

Таблиця 1
Значення величини рН осадження гідроксидів металів та залишкова концентрація іонів металів

Формула гідроксиду	Величина рН початку осадження при вихідній концентрації осадженого іона 0,01 М	Величина рН повного осадження (залишкова концентрація менше 10 ⁻⁵ М)	Величина рН на початку розчинення	Залишкова концентрація іону металу, при рН 8,5–9,0 мг/л
Fe(OH) ₂	7,5	9,7	13,5	0,3–1,0
Fe(OH) ₃	2,3	4,1	14,0	0,3–0,5
Zn(OH) ₂	6,4	8,0	10,5	0,1–0,05
Cr(OH) ₃	4,9	6,8	12,0	0,1–0,05
Ni(OH) ₂	7,7	9,5–10,0	–	0,25–0,75
Al(OH) ₃	4,0	5,2	7,8	0,1–0,5
Cd(OH) ₂	8,2	9,7–10,5	–	2,5
Cu(OH) ₂	5,5	8,0–10,0	–	0,1–0,15
Mn(OH) ₂	8,8	10,4	14,0	1,8–2,0

рекомендується проводити перед їх потраплянням до відстійників (після їх виходу з камери реакції).

Вологість осаду після відстійників 98-99,5%. Для зниження вологості осаду слід використовувати додаткове відстоювання у шламоущільнювачі протягом 3-5 діб (вологість осаду буде складати 95-97%). Після чого, осад подається на вузол зневоднення (вакуум-фільтрація, фільтр-пресування, центрифугування). Вологість осаду після вакуум-фільтру складає 80-85%, після центрифуги – 72-79%, після фільтр-пресу – 65-70%.

В окремих випадках перед скидом очищених стічних вод до каналізації або при наступному їх знесоленні методами іонного обміну, або електродіалізі потребується зниження концентрації зважених речовин в очищеній воді. Освітлення стоку здійснюється шляхом фільтрування через фільтри з піщаної або двошаровим завантаженням (пісок, керамзит), а також через фільтри з плаваючим завантаженням.

В останні роки широко застосування отримала феритна обробка, у вигляді модифікації реагентного методу очистки стічних вод від іонів важких металів за допомогою залізовмісних реагентів.

Залізо проявляє значну хімічну активність, має високу прихильність до алотропічних модифікацій

та просторово-фазових перетворень. Залізо утворює багато сполук як стехіометричного складу, так і бертолідного характеру. Останні відіграють важливу роль при прояві залізовмісними реагентами коагулюючої та адсорбційної дії.

Очистка стічних вод феритним методом основана на сорбції домішок (у т.ч. іонів важких металів) магнітними гідроокисами заліза, утворенням феритів з наступними топомічними реакціями захоплення сорбованих речовин кристалічною решіткою фериту. Ферити – це похідні гіпотетичної залізної кислоти HFeO_2 , в якій іони водню заміщені іонами металів.

Основним реагентом феритної обробки стічних вод є гідрат сірчаноокислого закисного заліза $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, який є відходом виробництва двоокису титану або травлення салі.

При додаванні лугів до водного розчину залізного купоросу, починаючи з $\text{pH}=7,7$ утворюється жовто-білий осад у вигляді пластівців. Під дією повітря він набуває коричневого відтінку, який обумовлений виникненням аддукту $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$. Останній дуже активний, може перетворюватись в залежності від складу розчину, pH і температура у наступні сполуки:

– парамагнітний метагідроксид $\text{FeO}(\text{OH})$ зі структурою мінералу гетиту;

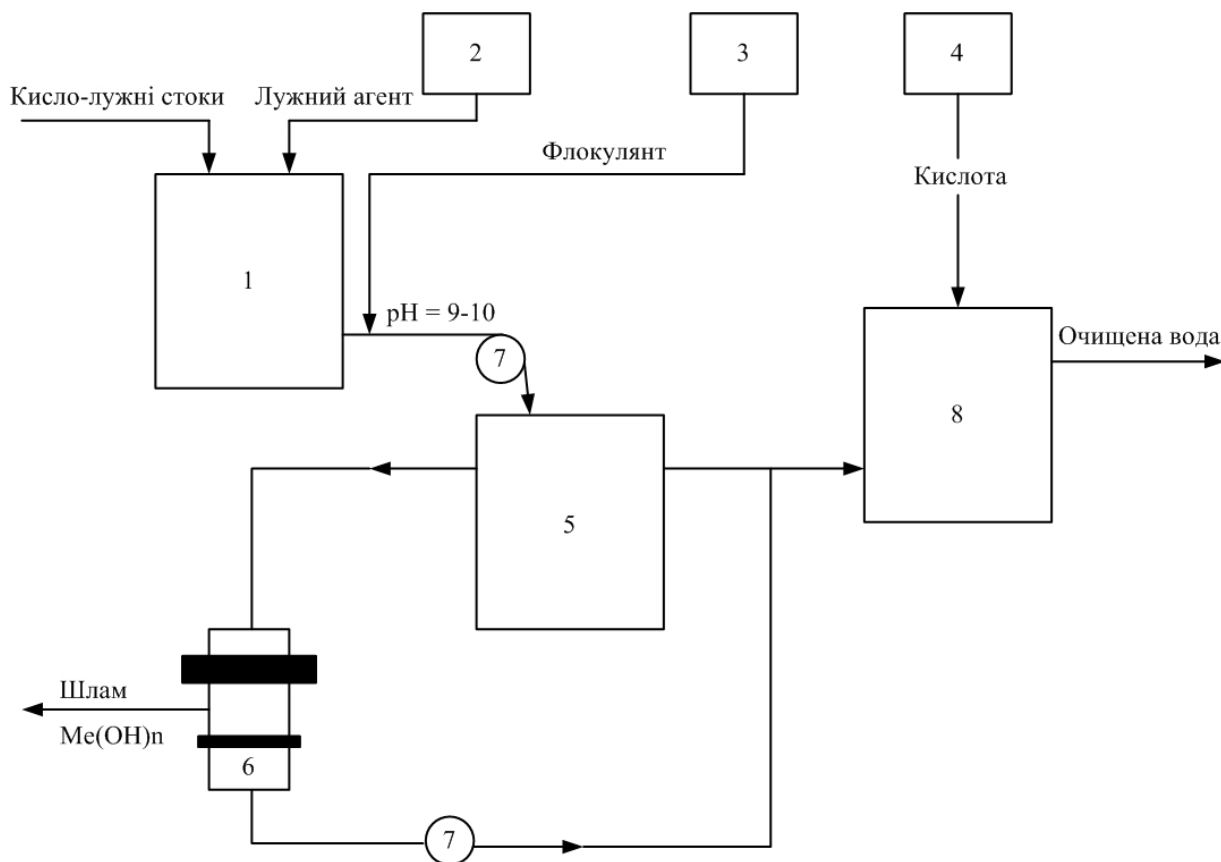
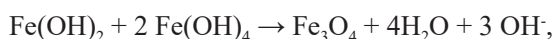


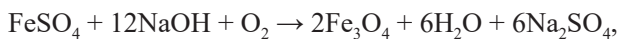
Рис. 1. Принципова схема реагентної очистки стічної води від іонів важких металів: 1 – реактор-нейтралізатор кисло-лужних стоків; 2 – дозатор лужного агента; 3 – дозатор флокулянта; 4 – дозатор розчину кислоти; 5 – відстійник; 6 – механічний фільтр; 7 – насос; 8 – нейтралізатор очищеної води.

- феромагнітний метаксид $\text{FeO}(\text{OH})$ зі структурою мінералу лепідокрокіту;
- неферомагнітний метаксид $\text{FeO}(\text{OH})$;
- чорно-коричневий магнетит Fe_3O_4 ;
- феромагнітний ржаво-коричневий полігидрат $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Вищевказані сполуки, утворюючись індивідуально та у суміші, відображають багатогранність, складність реакцій, які є в основі їх утворення. За низьких концентрацій заліза у широкому діапазоні рН організуються сполуки з вираженими магнітними властивостями. Зі збільшенням концентрації заліза збільшуються вимоги до рН, за яких оптимально відбуваються процеси утворення феритів: утворення зародків магнетиту – фериту заліза $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_2)_2$ згідно реакції:



або у загальному вигляді:



а також утворення феритів кольорових металів MeFe_2O_4 .

Підвищення температури нівелює вплив рН, в результаті чого при $t=80^\circ\text{C}$ область утворення феритів в районі підвищених концентрацій заліза, у т.ч. іонів важких металів, значно розширюється. Необхідно зазначити, що розширення, яке спостерігається, більш помітно при пониженому рН, коли підвищується роль перетворень у тверду фазу.

Здібність металів до спільного осадження з гідроксидом заліза і феритоутворенню посилюється в ряду $\text{Cd} < \text{Zn} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu}$. Ступінь очищення з утворенням магнітних продуктів збільшується при обробці стоків, що містять одночасно іони декількох металів в порівнянні з обробкою індивідуальних стоків, а також при збільшенні рН.

Найвищу активність у феритній очистці виявляє мідь. При $\text{pH} \geq 9$ вона ефективно видаляється у вигляді кристалічного продукту з високою магнітною сприйнятливістю.

Очистку стічних вод від іонів важких металів цим методом можна проводити двома способами.

Перший спосіб полягає у додаванні у збірник зі стічною водою залізного купоросу, їдкого натру (у вигляді 40% водного розчину) і азотнокислого натрію: за сумарної концентрації іонів важких металів 30 мг/л стоки дозуються 450 г/м³ залізного купоросу, 322 г/м³ розчину каустику і 45,6 г/м³ нітрату натрію. Після цього стічна вода нагрівається гострим паром до 60°C і утримується при барботуванні повітрям протягом однієї години. Потім стоки скидаються до відстійника. Час видержки у відстій-

нику 15-20 хвилин. Після чого освітлена частина стоків направляється на фільтрацію і далі до господарсько-побутової каналізацію.

За другим способом очистка стоків відбувається у 2 стадії:

1. На першій стадії формуються залізовмісна суспензія таким чином, щоб вона мала розвинену поверхню, високу хімічну активність та адсорбційні властивості. На приготування 1 м³ залізовмісної суспензії необхідно 208,5 кг залізного купоросу, 60 кг їдкого натру і 21,3 кг азотнокислого натрію. Час витримки складає 20 хвилин. Чим довше суспензія витримується до додавання її у очищені стоки, тим повніше реалізується її здатність до утворення феритів.

2. На другій стадії сформована суспензія дозується у стічні води, що піддаються очистці.

Специфіку феритної обробки деколи пов'язують з адсорбційними явищами, обумовленими дефектами кристалічної решітки феритів. Для повноти реалізації адсорбційних явищ здійснюють попередній синтез активованих феритів, які передбачають обробку нітритами гідроокису двох- і тривалентного заліза, взятих у певному співвідношенні. Отримані таким чином ферити добре сорбують іони хрому, кадмію, свинцю, міді, нікелю, кобальту, ртуті, марганцю і берилію.

При феритній обробці стічних вод, особливо першим способом, відбуваються процеси гідратування заліза сприяють коагуляційній очистці тонкодиспергованих суспензій і емульгованих забруднень за рахунок формування залізовмісних міцел, здатних до деяких реакцій включення.

Висновки. Встановлено, що при використанні методу феритизації можна досягти належний ступінь очистки стічної води промислових виробництв, у т.ч. гальванічних і в подальшому використовувати очищену воду в оборотній системі.

Було виявлено наступні переваги феритної очистки стоків:

- можливість одночасного видалення різних іонів важких металів в одну стадію;
- поряд з розчиненими важкими металами ефективно видаляються дисперговані суспензії і емульговані забруднення;
- процес не чутливий до впливу інших солей, які можуть бути присутніми у стоках у великих концентраціях.

Можна зробити висновок, що цей метод є перспективним завдяки незаперечним техніко-економічним та екологічним перевагам у порівнянні з іншими методами очистки стічної води промислових підприємств.

Література

1. Мокієнко А.В. : матеріали наук.-практ. конф. III Міжнародного Водного Форуму «Аква України-2005», 4-7 жовтня. 2005 р. Київ., 2005. С. 223–228.

2. Долина Л.Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: монография. Днепропетровск : Континент, 2008. 254 с.
3. Tamaura J., Katsura T., Rojaryanont S.. Ferrite process: heavy metal ions treatment system : *Water Science and Technology*. 1991. Vol. 23. P. 399–404.
4. Mandaokar S. S., Dharmadhikar D. M., Dara S. S. Retrieval of heavy metal ions from solution via ferritization : *Environmental Pollution*. 1994. Vol. 83. P. 277–282.
5. Кочетов Г.М., Терновцев В.Е., Емельянов Б.М. Регенерация тяжелых металлов из промывных сточных вод гальванических производств. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2004. № 1. С. 35–37.
6. Виноградов С.С. Экологически безопасное производство: монография : Глобус, 2002. 352 с.
7. Тугай А.М., Кочетов Г.М., Самченко Д.М. Вивчення стійкості відходів очищення стічних вод, які містять сполуки міді. *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки* : збірник матеріалів доп. учасн. наук.-техн. конф. Київ : КНУБА, 2012. Вип. 20. С. 66–70.
8. Ковалева О. Комбинированная очистка многокомпонентных сточных вод: высокотемпературная гидротермическая ферритизация осадков. *Научный журнал Государственного университета Молдовы*. 2012. Вып. № 6 (60). С. 55–64.