

УДК 628.33

*С. Л. Фукс, С. В. Хитрин, А. Д. Василевич,  
А. А. Тетесова, Л. Н. Пшеничникова, О. А. Наговицына*

## **РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ И ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

Вопросы экологии и охраны окружающей среды предполагают использование в современной технологии производства, сточные воды которых очищаются от различных примесей, в частности от ионов тяжелых металлов, и не загрязняют поверхностные водоемы. Особую актуальность имеет утилизация побочных продуктов химической промышленности и удаление из промышленных сточных вод ионов тяжелых металлов. Превышение содержания ионов тяжелых металлов в водоемах и водотоках вызывает токсический эффект, так как оказывает отрицательное действие на трофические цепи гидробионтов.

Обычно сточные воды предприятий очищаются реагентным способом. Однако этот метод не позволяет очистить их до требуемых характеристик: ПДК<sub>к6</sub> (для использования в качестве оборотной воды) или ПДК<sub>рх</sub> (для сброса в рыбо-хозяйственный водоток). Передача на городские очистные сооружения не всегда возможна. Эти стоки требуют более глубокой очистки, которую можно осуществить физико-химическим способом, например, сорбционным. Для этого применяются иониты. Целью работы являлась разработка технологии очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов физико-химическим способом с использованием гидролизного лигнина. Объектом исследования и разработки явился процесс очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов (меди и цинка) и ионов аммония. Была изучена возможность очистки сточных вод использования его модификаций полифепана и карбонизированного пролифепана в качестве сорбента. Получены положительные результаты.

*Ключевые слова: лигнин, сорбция, сточные воды, тяжелые металлы, фтор.*

Для локальной очистки сточных вод (СВ) машиностроительных производств от ионов тяжелых металлов и производств фторполимеров от

фторидов применяют физические, химические и физико-химические методы. В последние годы себя отлично зарекомендовали методы катионной и анионной очистки СВ с применением специальных смол – ионитов [1, 3-6].

Наиболее часто попадание в окружающую среду сточных вод с концентрацией ионов, превышающей ПДК, обусловлено недостаточной их очисткой на предприятии. Передача СВ на городские очистные сооружения не всегда возможна. Удаление загрязнителей путем контакта с ионитами осуществляется до ПДКр.х., либо ПДКк.б. [2].

Из литературных источников [1] известно, что подобными свойствами обладают некоторые природные материалы, в том числе лигнин. Подготовка природного лигнина – сложный процесс, в связи с этим проводятся исследования по использованию лигниновых отходов гидролизных и целлюлозобумажных производств [3-4].

В городе Кирове с 1973 года осуществляет свою деятельность Кировский биохимический завод. В ходе основных технологических процессов – гидролиз растительного сырья, получение кормовых дрожжей, фурфурола и др. полезных продуктов – в качестве отхода образуется гидролизный лигнин (ГЛ). Он неоднороден по своему химическому составу. В зависимости от вида исходного сырья и режима гидролиза ГЛ может состоять из следующих компонентов: 40 – 88% лигнин, 13 – 45% трудногидролизуемые полисахариды, 5 – 19% смолистые и гуминовые вещества, 0,5 – 10% зола.

Очищенные от кислоты лигниновые отходы используются с целью получения новых сорбентов. Природная полимерная структура в сочетании с широким спектром ионогенных группировок обуславливает наличие сорбционной способности лигнина к различного рода загрязнителям, в том числе к ионам тяжелых металлов и фторид-ионам.

В ряду тяжелых металлов одни крайне необходимы для жизнеобеспечения человека и других живых организмов и называются биогенными. Другие вызывают противоположный эффект и, попадая в живой

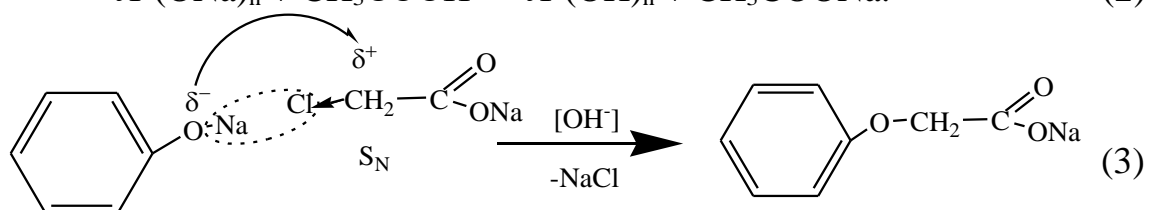
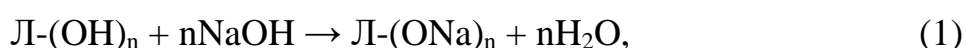
организм, приводят к его отравлению и гибели. Среди металлов-токсикантов выделена приоритетная группа, в которую входят медь, никель, цинк и др.

Помимо тяжелых металлов источником загрязнения окружающей среды являются фториды, избыток которых может оказать токсическое действие.

ГЛ образуется в процессе гидролиза древесины разбавленной серной кислотой и представляет собой опилкообразную массу, влажностью до 67%. Он характеризуется высоким содержанием углерода (60 – 65 %), большим объемом пор и высокой реакционной способностью. В ГЛ снижено содержание функциональных групп. Он не растворяется в щелочах и полярных растворителях.

ГЛ способен образовывать комплексы с некоторыми ионами металлов (например, с  $Al^{3+}$ ), что дает возможность применять его в качестве сорбентов металлов.

Из гидролизного лигнина возможно получение сорбентов, например, медицинского энтеросорбента – полифепан (ПФ), который образуется в результате обработки ГЛ щелочью с последующей нейтрализацией уксусной кислотой (реакции 1, 2). Механизм щелочной активации ГЛ представлен уравнением реакции 3.



При получении ПФ происходит разрушение волокон целлюлозы, благодаря чему лигнин становится более рыхлым и теряет структуру древесины. Эти процессы протекают в легких условиях: температура комнатная, давление атмосферное.

Использование ПФ в качестве энтеросорбента позволяет естественным путем выводить из организма многочисленные токсины и продукты

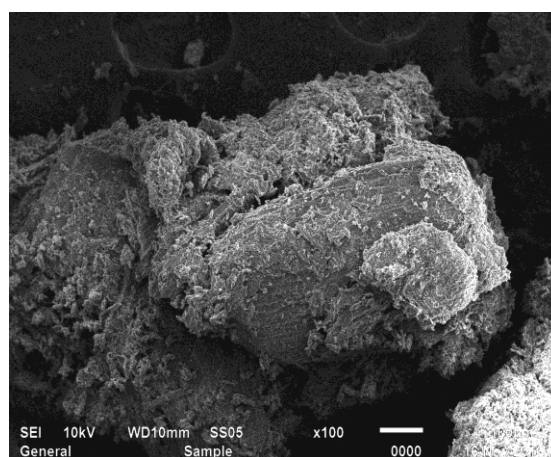
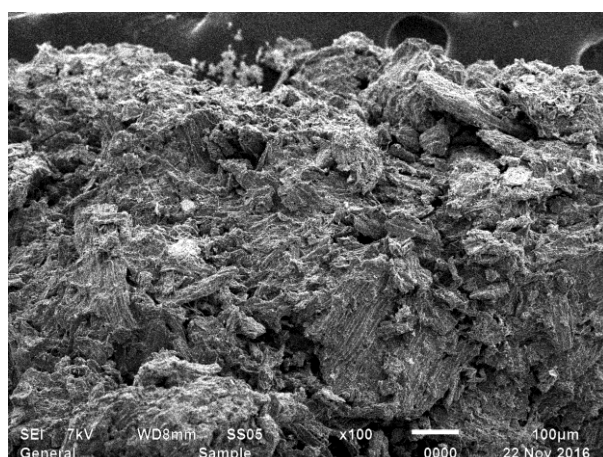
метаболизма. Сам ПФ нетоксичен и не образует токсичных соединений в организме. Его высокая сорбционная емкость объясняется большой площадью поверхности и развитой системой пор. Модифицированные лигнины, в том числе ПФ, обладают сорбционной способностью как к ионам тяжелых металлам, так и к некоторым радионуклидам, например,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ .

Ввиду того, что гидролизный лигнин и его модификация – ПФ обладают сорбционными свойствами по отношению к различным ионам, актуальным является изучение возможности применения ПФ и продуктов его термообработки для доочистки сточных вод машиностроительных и химических предприятий от ионов тяжелых металлов (медь, цинк, никель) и фтора.

В связи с этим целью исследований являлось изучение возможности доочистки сточных вод машиностроительных и химических производств с использованием ПФ и его карбонизированной модификации – ПФк, получаемой при термодеструкции ПФ в стальном реакторе или керамическом сосуде ( $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 0,5 ч). Для этого методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), совмещенным с энерго-дисперсионным анализом (ЭДА) были определены физические характеристики этих компонентов и их состав.

### Структура и состав полифепана и продукта его карбонизации

Структура и состав ПФ и ПФк, полученный при карбонизации ПФ в керамическом стакане, представлены на рисунке 1 и в таблице 1.



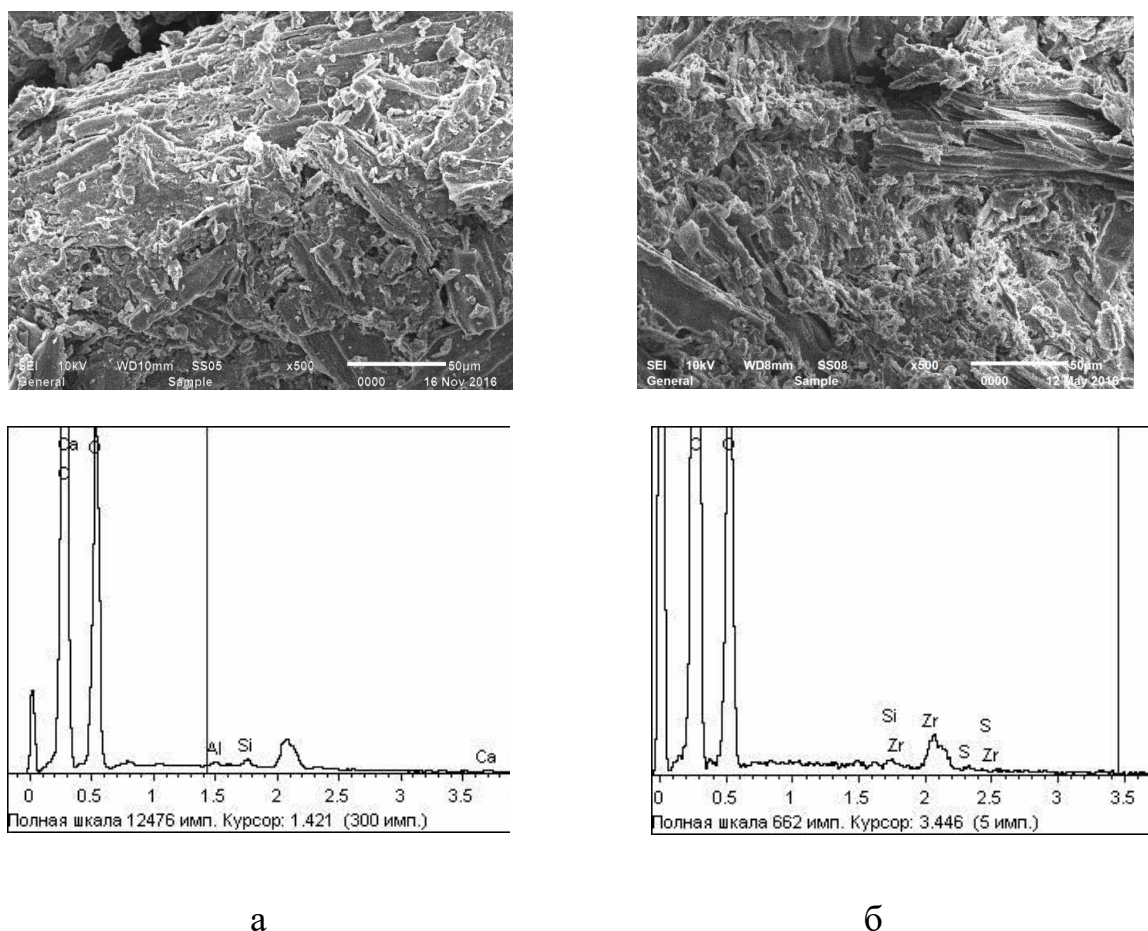


Рис. 1. Внешний вид частиц и ИК – спектров ПФ (а) и ПФк (б)

Как видно из рисунка, поверхность частицы ПФ (а) состоит из крупных отдельных фрагментов, имеющих зоны упорядоченного строения, разделяемых мелкими капиллярами. Частицы ПФк (б) имеет более рыхлую структуру, фрагменты разупорядочены и на их поверхности также заметны поры.

Состав поверхности частиц ПФ и ПФк представлен в таблице 1.

Таблица 1

### Элементный состав лигнина

Элемент	Весовой %		Элемент	Весовой %	
	ПФ	ПФк		ПФ	ПФк
Углерод	61,07	63,84	Кремний	0,41	0,24
Кислород	38,10	35,62	Кальций	0,26	0
Алюминий	0,15	0	ИТОГО:	100	100

Из таблицы видно, что углерод и кислород являются основными компонентами, а кремний, кальций и алюминий – примесями. Сопоставление количеств кислорода и углерода в ПФ и ПФк показало, что углерода несколько больше в ПФк, а кислорода – в ПФ. Это обусловлено окислением углерода кислородом воздуха с получением летучих соединений. Связанный кислород по-прежнему находится в молекулах неразложившегося лигнина. Дымовые газы практически полностью уносят алюминий и кальций, а также часть кремния. Следует ожидать, что эти элементы при термодеструкции удаляются в виде оксидов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ).

### Доочистка сточных вод от ионов тяжелых металлов и фторид-ионов

Изучение адсорбционных свойств проводилось при доочистке СВ от ионов цинка и меди. Для этого через колонки, содержащие 58 г специально подготовленного сорбента пропускалась СВ с начальной концентрацией катионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , равной 5ПДКк.б. Результаты представлены на рисунках 2 и 3.

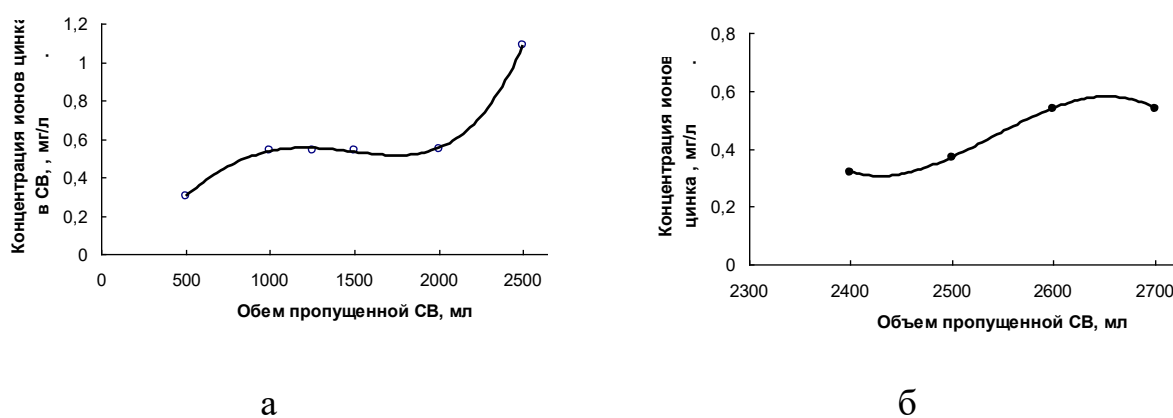


Рис. 2. Зависимость концентрации  $\text{Zn}^{2+}$  в СВ после очистки ПФ (а) и ПФк (б)

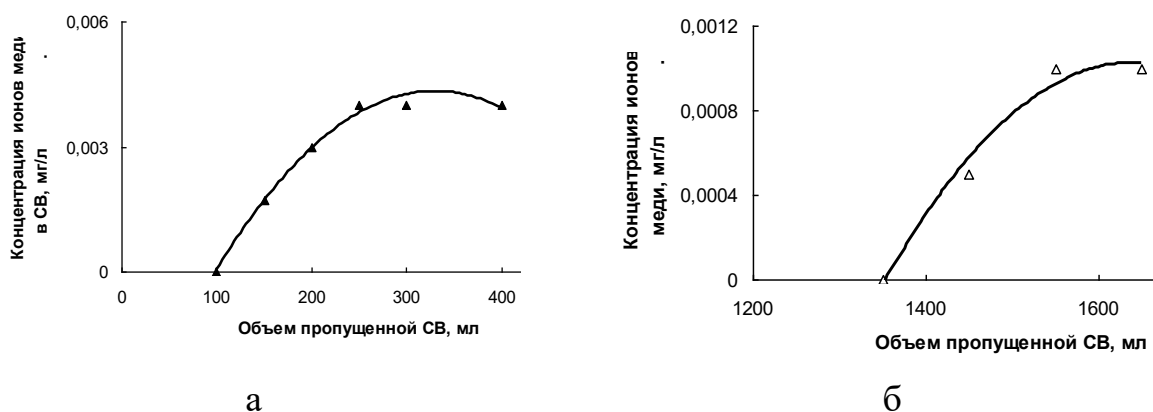


Рис. 3. Зависимость концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  в СВ после очистки ПФ (а) и ПФк (б)

Из рисунков 2 и 3 видно, что ПФ (а) сорбирует ионы цинка и меди в интервале значительно большем, чем ПФк (б). Однако влияние ПФк при достижении ПДКк.б. 5 – 13 раз наблюдается при очистке значительно большего объема СВ.

Ввиду того, что карбонизированный в стальном реакторе ПФ содержит оксиды железа, представлялось интересным изучить совместную очистку ионов железа и цинка с помощью ПФк.

Результаты приведены на рисунке 4.

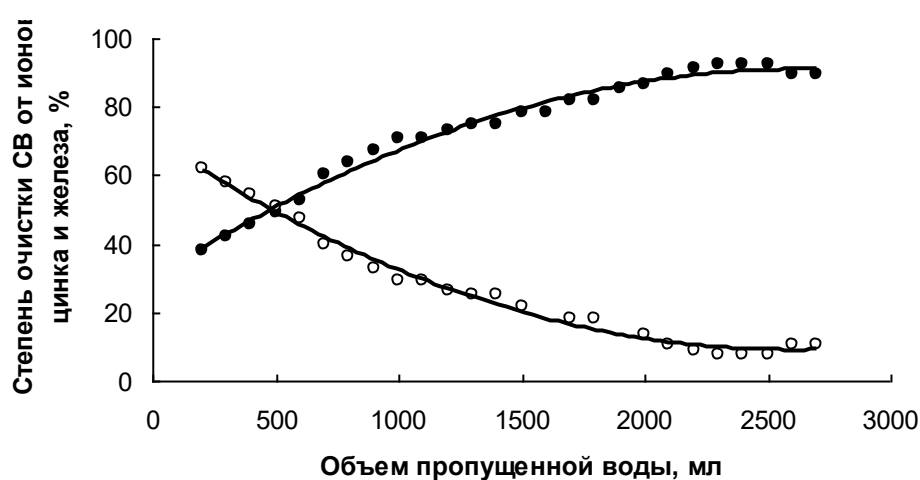


Рис. 4. Зависимость степени очистки СВ от ионов цинка (●) и железа (○) при помощи ПФк

Из рисунка видно, что вначале процесса очистки СВ ПФк наиболее эффективно для железа. При достижении точки пересечения кривых и далее степень очистки СВ от железа постепенно падает и достигает практически 10 %. Это обусловлено снижением концентрации ионов железа структурах ПФк. Доля ионов цинка в очищенной СВ возрастает, вследствие поступления в колонку цинксодержащей сточной воды.

Наряду с доочисткой СВ от ионов тяжелых металлов, давшей положительные результаты, нами проведен эксперимент по утилизации высококонцентрированных СВ полифепаном, например, из непроточной промывки изделий при гальваническом нанесении никеля (ванны улавливания).

Очистка СВ, содержащих высокие концентрации компонентов (ванны улавливания электрохимического осаждения никеля), в том числе  $\text{NiSO}_4$ . Количество  $[\text{Ni}^{2+}]$  составляло 1 г/л, что многократно превышает ПДК к.б. =  $0,1 \times 10^{-3}$  г/л. Процесс улавливания ионов никеля проводился до полного насыщения сорбента, масса которого составляла 46 г. Оказалось, что полное насыщения наблюдается при пропускании 0,5 л концентрированных СВ. Последующая утилизация ионов никеля с образованием очищенного от примесей сульфата никеля проводилось 0,2 Н раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Результаты представлены на рисунке 5.

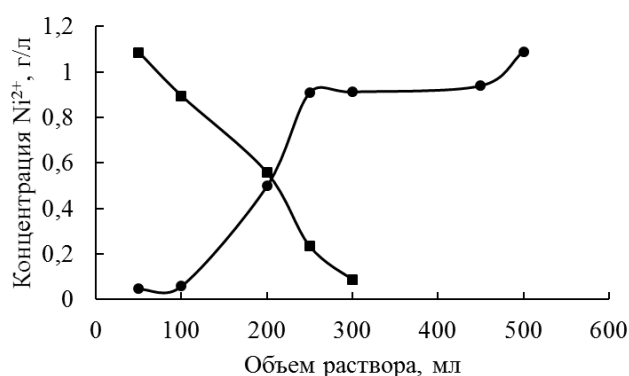


Рис. 5. Зависимость концентрации  $\text{Ni}^{2+}$  (●) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (■) через ПФ

Оказалось, что при пропускании 0,25 л СВ наблюдается резкое увеличение содержания  $\text{Ni}^{2+}$  в колонке. Процесс заканчивается при пропускании через ПФ 0,5 л СВ. Перевод  $\text{Ni}^{2+}$  из колонки в раствор происходит при линейном снижении концентрации сорбированного никеля, что отражается на составе выходящего из колонки раствора сульфата никеля. Процесс десорбции полностью заканчивается при взаимодействии с 0,3 л серной кислоты. Наблюдается ПДК р.х. =  $0,01 \times 10^{-3}$  г/л.

Для изучения сорбционной способности ПФ и ПФк по отношению к анионам использовалась СВ, содержащая фторид-ионам в количестве 5ПДКк.б. Сточная вода пропускалась через колонки, заполненные ПФ и ПФк с массой по 46 г каждый.



Результаты представлены на рисунке 6.

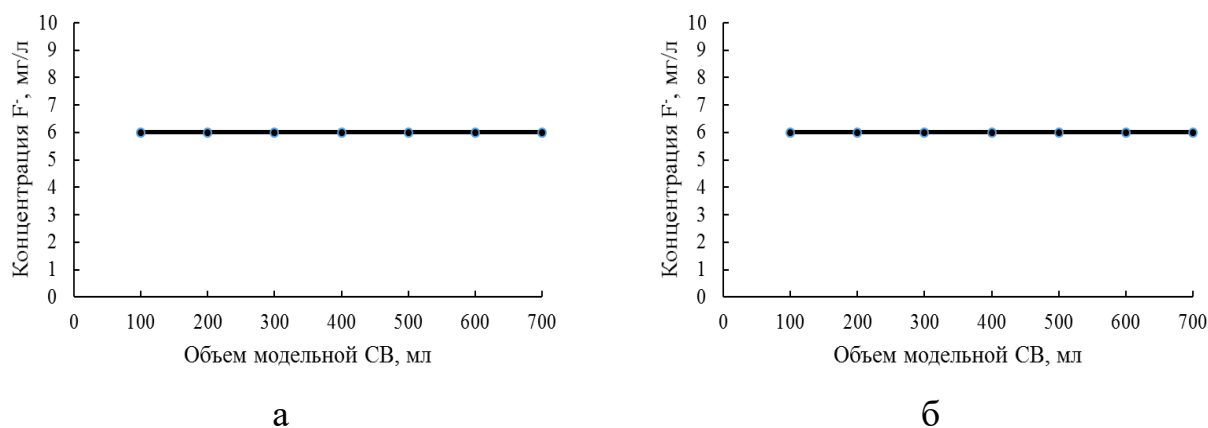


Рис. 6. Зависимость концентрации F<sup>-</sup> от объема пропущенной модельной СВ через ПФ (а) и ПФк (б)

Из рисунка видно, что ПФ (а) и ПФк (б) не проявляет сорбционной способности к ионам фтора. Это связано с тем, что ПФ и продукт его термодеструкции содержит незначительное количество анионных групп, которые способны сорбировать анионы, содержащиеся в СВ.

Таким образом, полифепан и карбонизированный полифепан являются эффективными сорбентами по отношению к катионам тяжелых металлов.

Установлено, что наиболее эффективным сорбентом при доочистке СВ от катионов меди, цинка, железа и никеля является ПФк.

При очистке СВ от ионов F<sup>-</sup> анионная активность сорбентов ПФ и ПФк не обнаружена.

### Список литературы

1. Боголицын К. Г., Айзеницадт А. М., Скребец Т. Э. Структурная организация и физико-химические свойства природного лигнина: учебник. М., 2004. 127 с.
2. ГН 2.1.5.1315-03. Гигиенические нормативы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: Минздрав России, 2003. 102 с.
3. Демин В. А. Химия процессов целлюлозно-бумажного производства: учебник. 2-е изд., перераб. Сыктывкар, 2014. 688 с.

4. *Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеглов В. П.* Химия древесины и целлюлозы: учебник. М.: Лесная промышленность, 1978. 368 с.

5. *Сарканен К. В., Людвиг К. Х.* Лигнины (структура, свойства и реакции): учебник. М.: Лесная промышленность, 1975. 632 с.

6. *Скальный А. В.* Микроэлементы: бодрость, здоровье, долголетие. М.: Эксмо, 2010. 176 с.

**ФУКС Софья Лейвиковна** – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной и прикладной экологии, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: tzb\_fuks@vyatsu.ru

**ХИТРИН Сергей Владимирович** – доктор химических наук, профессор кафедры промышленной и прикладной экологии, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: tzb\_khitrin@vyatsu.ru

**ВАСИЛЕВИЧ Анастасия Дмитриевна** – бакалавр группы РСПб-45-01-00, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

**ТЕТЕСОВА Анастасия Анатольевна** – бакалавр группа РСПб-45-01-00, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: stud058445@vyatsu.ru

**ПШЕНИЧНИКОВА Лариса Николаевна** – магистрант II курса кафедры промышленной и прикладной экологии, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: ms.pshenichnikova@mail.ru

**НАГОВИЦЫНА Ольга Алексеевна** – магистрант II курса кафедры промышленной и прикладной экологии, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: [noa1994@yandex.ru](mailto:noa1994@yandex.ru)