

## Технологические решения и опыт промышленной переработки жидких кислотно-щелочных отходов

© 2021. В. А. Бродский, к. х. н., доцент, А. В. Колесников, к. т. н., доцент, Ю. О. Малькова, ведущий инженер, П. Н. Кисиленко, к. т. н., главный специалист, А. В. Перфильева, к. т. н., главный специалист, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9, e-mail: vladimir\_brodsky@mail.ru

На промышленных предприятиях имеются остатки материалов и сырья, которые образовались в ходе производства и утратили начальные свойства. Эти материалы принято называть техногенными отходами. Анализ отходов I и II классов опасности из перечня Федерального классификационного каталога отходов показал, что необходима переработка таких жидких отходов, как отработанные кислоты (серная, соляная, азотная, фосфорная), остатки щелочных реагентов (гидроксидов калия и натрия), отработанные растворы обработки металлических поверхностей (фосфатирования, оксидирования, обезжиривания, пассивации, травления и других), отработанные электролиты (никелирования, цинкования, кадмирования и другие) и др. Характерной особенностью данного вида отходов является значительное содержание токсичных ионов тяжёлых металлов, нефтепродуктов, повышенный солевой фон. Перечисленные отходы являются близкими к тем, которые образуются в гальванических производствах и в производствах неорганических материалов. Это позволило подготовить предложения по технологическим решениям для комплексной переработки жидких отходов I и II классов опасности.

В работе приведены данные лабораторных исследований и промышленных испытаний процесса очистки кислотно-щелочных сточных вод и отработанных технологических растворов от малорастворимых соединений металлов, а также органических соединений различной природы. Показана высокая эффективность совместного использования реагентного метода, методов электрофлотации, мембранной фильтрации и сорбции для очистки сточных вод от ионов металлов и органических загрязнений. Достигнуты следующие технологические показатели эффективности очистки: эффективность извлечения ионов металлов в виде малорастворимых соединений 96–99%, эффективность извлечения нефтепродуктов, промышленных масел и поверхностно-активных веществ более 90%.

**Ключевые слова:** сточные воды, ионы металлов, нефтепродукты, реагентная обработка, электрофлотация, фильтрация, сорбция.

## Technological solutions and experience of industrial processing of liquid acid-alkaline waste

© 2021. V. A. Brodskiy ORCID: 0000-0003-2266-795X, A. V. Kolesnikov ORCID: 0000-0002-4586-6612, Yu. O. Malkova ORCID: 0000-0002-6166-9950, P. N. Kisilenko ORCID: 0000-0002-1261-0426, A. V. Perfilieva ORCID: 0000-0002-6923-8709, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 9, Miusskaya Sq., Moscow, Russia, 125047, e-mail: vladimir\_brodsky@mail.ru

At industrial enterprises, there are remnants of production and raw materials that were formed during manufacturing and lost their initial properties. These materials are commonly referred to as man-made waste. The analysis of waste of hazard classes I and II from the list of Federal Classification Catalog of Waste showed that it is necessary to process such liquid waste as spent acids (sulfuric, hydrochloric, nitric, phosphoric), residues of alkaline reagents (potassium and sodium hydroxides), spent solutions for treating metal surfaces (phosphating, oxidation, degreasing, passivation, etching, etc.), spent electrolytes (nickel plating, galvanizing, cadmium), etc. A characteristic feature of this type of waste is a significant content of toxic ions of heavy metals, petroleum products, an increased salt background. The listed wastes are close to those that are formed in electroplating industries and in the production of inorganic materials. This made it possible to prepare proposals for technological solutions for the integrated processing of liquid waste of hazard classes I and II.

The paper presents the data of laboratory studies and industrial tests of the process of purification of acid-base wastewater and waste technological solutions from poorly soluble metal compounds, as well as organic compounds of various nature. The high efficiency of the combined use of the reagent method, electroflotation, membrane filtration and

sorption methods for wastewater treatment from metal ions and organic pollutants is shown. The following technological indicators of purification efficiency have been achieved: the efficiency of extraction of metal ions in the form of poorly soluble compounds is 96–99%, the efficiency of extraction of petroleum products, industrial oils and surfactants is more than 90%.

**Keywords:** waste water, metal ions, petroleum products, reagent treatment, electroflotation, filtration, sorption.

Ионы тяжёлых металлов (ТМ), соли, нефтепродукты и продукты их переработки, а также поверхностно-активные вещества (ПАВ) относятся к основным источникам загрязнения сточных вод (СВ) промышленных предприятий [1, 2]. Они попадают в водоёмы в результате неэффективной организации систем очистки СВ и отработанных технологических растворов предприятий машиностроительной и металлообрабатывающих отраслей промышленности. Наиболее распространённый тип отходов таких предприятий – жидкие кислотнo-щелочные отходы. В кислой части отходов в основном преобладают две кислоты: серная и соляная, с наиболее высоким содержанием серной кислоты (100 г/л). Отход характеризуется высоким содержанием соединений чёрных и цветных металлов (ЧМ и ЦМ): хлорида железа (100 г/л), сульфатов меди (100 г/л) и никеля (100 г/л) и др. В составе щелочной части отхода преобладает содержание гидроксида натрия (100 г/л). Отход также содержит соединения ЧМ и ЦМ. Наиболее высокое содержание у комплексных соединений: алюмината и цинката натрия (по 100 г/л). В целом в кислотнo-щелочном отходе содержание соединений ЧМ и ЦМ может варьироваться от 10 до 200 г/л. Солеcодержание по анионам может составлять 20–200 г/л.

В настоящее время широкое распространение получили комплексные физико-химические методы очистки, совмещающие реагентные, электрохимические, мембранные и сорбционные методы [3–5]. Одним из наиболее современных и перспективных методов электрохимической очистки СВ является электрофлотация [6]. Электрофлотационные установки компактны, высокопроизводительны, упрощают технологические схемы обезвреживания СВ, сравнительно просто автоматизируются [6, 7].

В Российской Федерации эффективность процесса очистки СВ должна соответствовать значениям предельно допустимых концентраций (ПДК) для объектов хозяйственно-бытового и рыбохозяйственного назначения, требованиям СанПиН 1.2.3685-21 и прочих нормативных документов. Государственная политика в области обращения с отходами

I и II классов определяется национальным проектом «Экология» и предусматривает переработку таких отходов с использованием наилучших доступных технологий, к которым относятся физико-химические методы обработки [8].

Цель работы – оценка эффективности применения электрофлотомембранной технологии очистки кислотнo-щелочных отходов на основе анализа экспериментальных данных и результатов промышленной эксплуатации.

### Объекты и методы исследования

**Объекты исследования.** Лабораторные исследования проводили с использованием модельных растворов, представляющих собой водные растворы, содержащие ионы ЧМ и ЦМ с концентрацией 50–200 мг/л индивидуально и в смеси (масс. соотношение – 1 : 1), водно-органические эмульсии, содержащие органические загрязнения с концентрацией от 10 до 100 мг/л (100–1000 мгO<sub>2</sub>/л), а также солевой фон с концентрацией до 50 г/л (раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NaCl, масс. соотношение – 1 : 1). Анализ результатов промышленных испытаний проводили на основании данных об эффективности очистки кислотнo-щелочных СВ гальванохимических предприятий.

Для решения задачи очистки отработанных кислотнo-щелочных технологических растворов и СВ от загрязнений неорганической и органической природы специалистами Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева разработаны технологические решения, внедрены установки по извлечению ионов металлов, нефтепродуктов, масел и ПАВ из водных растворов. Установки представляют собой комплекс основного и вспомогательного оборудования. К основному оборудованию относятся реакторы нейтрализации, декантерные центрифуги, фильтр-прессы, двухкамерные электрофлотаторы [9, 10], насыпные механические фильтры или картриджные фильтры, сорбционные колонки с загрузкой активного угля марки БАУ. Вспомогательное оборудование включает реагентные ёмкости, насосы-дозаторы, перемешивающие устройства, источники по-

стоянного тока, оборудование аналитического контроля (рН-метры, RX-метры) и пр. Предложенная технологическая схема включает три основные стадии: две стадии реагентной обработки I и II и стадию доочистки III.

**I. Стадия выделения металлов с низким рН гидроксидообразования.** На данной стадии (рис. 1а) протекает процесс реагентного осаждения ионов ТМ в виде их гидроксидных форм при протекании реакции нейтрализации кислотно-щелочных стоков до значений рН 5–6. Данная стадия необходима, в первую очередь, для извлечения из обрабатываемых растворов ионов железа (III), не представляющего ценности для дальнейшей переработки.

Нейтрализация кислых стоков проводится с помощью 30% раствора NaOH, щелочных стоков – 30% раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В зависимости от рН среды в процессе обработки образуются различные малорастворимые соединения ТМ (железа, кобальта, кадмия и др.), а также ЦМ (алюминия, олова) при их наличии в отходе. Преимущественно образуются гидроксидные осадки в виде основных солей металлов, например, MeSO<sub>4</sub> · Me(OH)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O. Значения рН начала гидратообразования (рН 1) и полного осаждения (рН 2) основных металлов, выделяемых на I стадии, представлены в таблице 1 [11].

Для укрупнения образующейся дисперсной фазы, а также для более полной и быстрой коагуляции, в соответствии с принятыми под-

ходами, используют флокулянты и коагулянты [12]. В качестве коагулянтов применяются Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, а также FeSO<sub>4</sub> или FeCl<sub>3</sub>. В качестве флокулянта – полиакриламил (до 10 мг/л). Далее нейтрализованные СВ, содержащие дисперсную фазу, подвергают механической очистке на декантере периодического действия для обезвоживания полученного осадка. Осветлённый раствор самотёком поступает в буферную ёмкость, откуда подаётся на следующую стадию обработки, а паста (влажный осадок) – в накопительный бункер с последующим направлением на термическую обработку (t = 600–800 °С) для получения безопасных соединений IV класса – оксидов металлов.

**II. Стадия выделения металлов с высоким рН гидроксидообразования.** На данной стадии (рис. 1б) происходит извлечение ионов ЦМ в результате выделения их в виде гидроксидов металлов при добавлении в раствор щёлочи до значения рН 9–10. Цветные металлы могут быть рекуперированы и использованы в различных отраслях промышленности, что отвечает современным подходам в области обращения с отходами, направленным на максимальное использование вторичных ресурсов [13]. Значения рН начала гидратообразования (рН 1) и полного осаждения (рН 2) основных металлов, выделяемых на II стадии, представлены в таблице 1 [11].

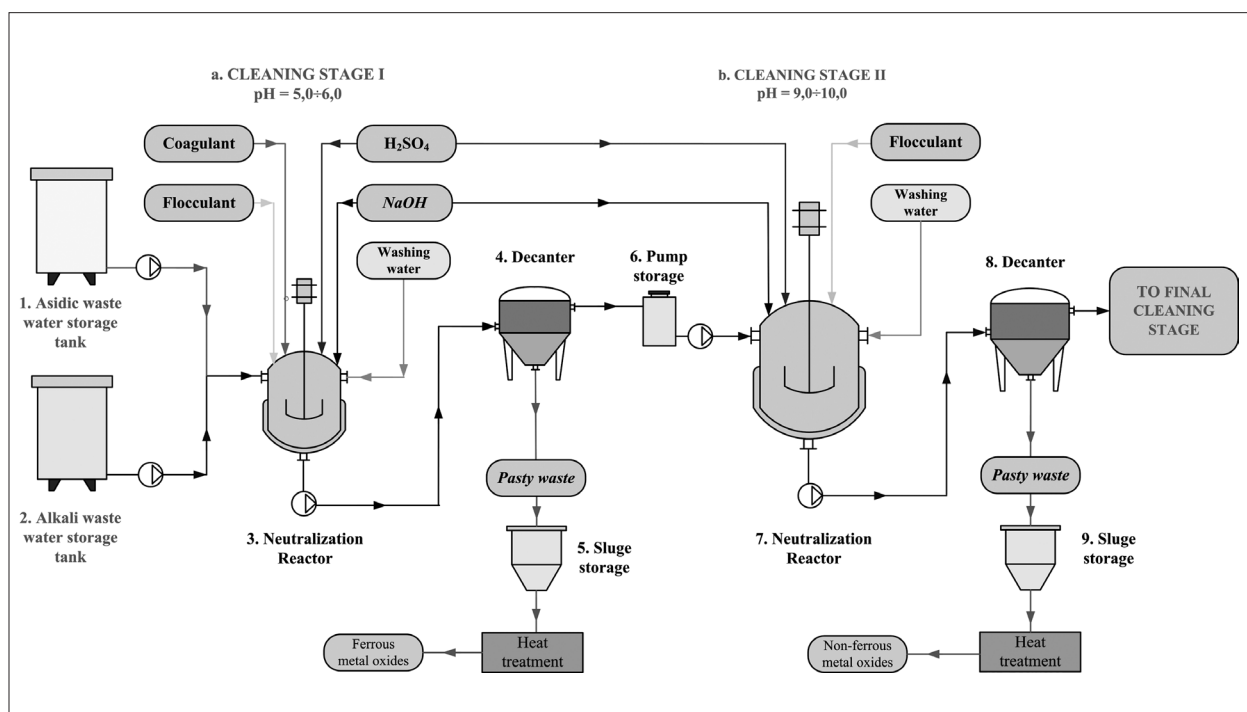


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема реагентной обработки кислотно-щелочных сточных вод  
 Fig. 1. Basic technological scheme of reagent treatment of acid-alkaline wastewater

Таблица 1 / Table 1

Значения pH начала гидратообразования (pH 1) и полного осаждения (pH 2) основных металлов, выделяемых на I и II стадиях обработки сточных вод / The pH values of the beginning of hydrate formation (pH 1) and complete precipitation (pH 2) of the base metals released at the I and II stages of wastewater treatment

pH	Стадия I / Stage I				Стадия II / Stage II					
	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
1	2,3	4,0	4,9	4,0	6,4	5,5	6,5	6,5	7,7	8,8
2	4,1	5,2	6,8	10,0	8,0	10,0	10,0	10,0	10,5	10,5

Для укрупнения образующейся дисперсной фазы применяется полиакриламид. Нейтрализованные СВ подвергаются механической очистке на декантере. Осветлённый раствор подаётся на стадию электрофлотомембранной доочистки. Обработка флотошлама (пульпы) протекает аналогично стадии I.

**III. Стадия электрофлотомембранной доочистки.** На данной стадии происходит доизвлечение малорастворимых соединений металлов, не удалённых на стадиях I и II. В основе электрофлотационного процесса лежит электролиз воды, генерирующий газовый поток водорода и кислорода, используемый для разделения систем «жидкость-дисперсная фаза» или «жидкость-эмульсия». Процесс электролиза воды с получением газообразного водорода и кислорода описывается следующим суммарным уравнением:

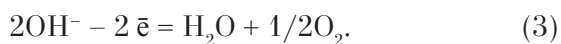


Основными электрохимическими процессами, протекающими в электрофлотационном аппарате с нерастворимыми электродами, являются:

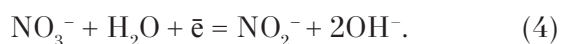
– на катоде выделяется водород и образуются гидроксид-ионы:



– на аноде происходит образование молекул воды и выделение кислорода:



При электролизе растворов, содержащих повышенную концентрацию NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (5 г/л и более), на катоде протекает реакция восстановления:



Выход по току для водорода, и, как следствие, газонасыщение снижается.

При электролизе растворов, содержащих хлорид-ионы, на аноде протекает реакция выделения газообразного хлора:



Однако, протекание данной реакции на нерастворимых электродах ОПТА (DSA® титан, покрытый смесью оксидов рутения и титана (RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti), возможна в условиях кислых сред при избытке в обрабатываемом растворе хлорид-ионов. В условиях избытка OH<sup>-</sup> ионов по отношению к Cl<sup>-</sup> ионам будет протекать реакция выделения кислорода. В случае обработки щелочной части кислотно-щелочного отхода выделение хлора невозможно.

Принципиальная технологическая схема электрофлотомембранного процесса представлена на рисунке 2. Основным элементом установки является электрофлотатор 1, оборудованный гидрозатвором (а) для выпуска обработанной воды. В средней части аппарата установлена вертикальная перегородка (b), разделяющая его объём на две камеры: предварительной очистки (c) и доочистки (d). В камерах помещаются электродные блоки (e), катод – сетка из нержавеющей стали 12X18H10T, анод – ОПТА, подключаемые к источнику постоянного тока. В камере (c) электроды представляют собой вертикально расположенные пластины, их площадь превышает горизонтальное сечение камеры для большего газонаполнения очищаемого раствора. В камере (d) электроды выполнены из горизонтально расположенных сетчатых пластин, площадь электродов равна горизонтальному сечению камеры.

Для интенсификации процесса в раствор вводят коагулянты (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub> или FeCl<sub>3</sub>) и флокулянт – полиакриламид.

Выделение частиц гидроксидов металлов и эмульсий нефтепродуктов и масел из водного раствора осуществляется электрофлотацией, доочистка воды от мелкодисперсных нерастворимых соединений – методами мембранной фильтрации. В качестве эффективной меры очистки предлагается использовать каскад

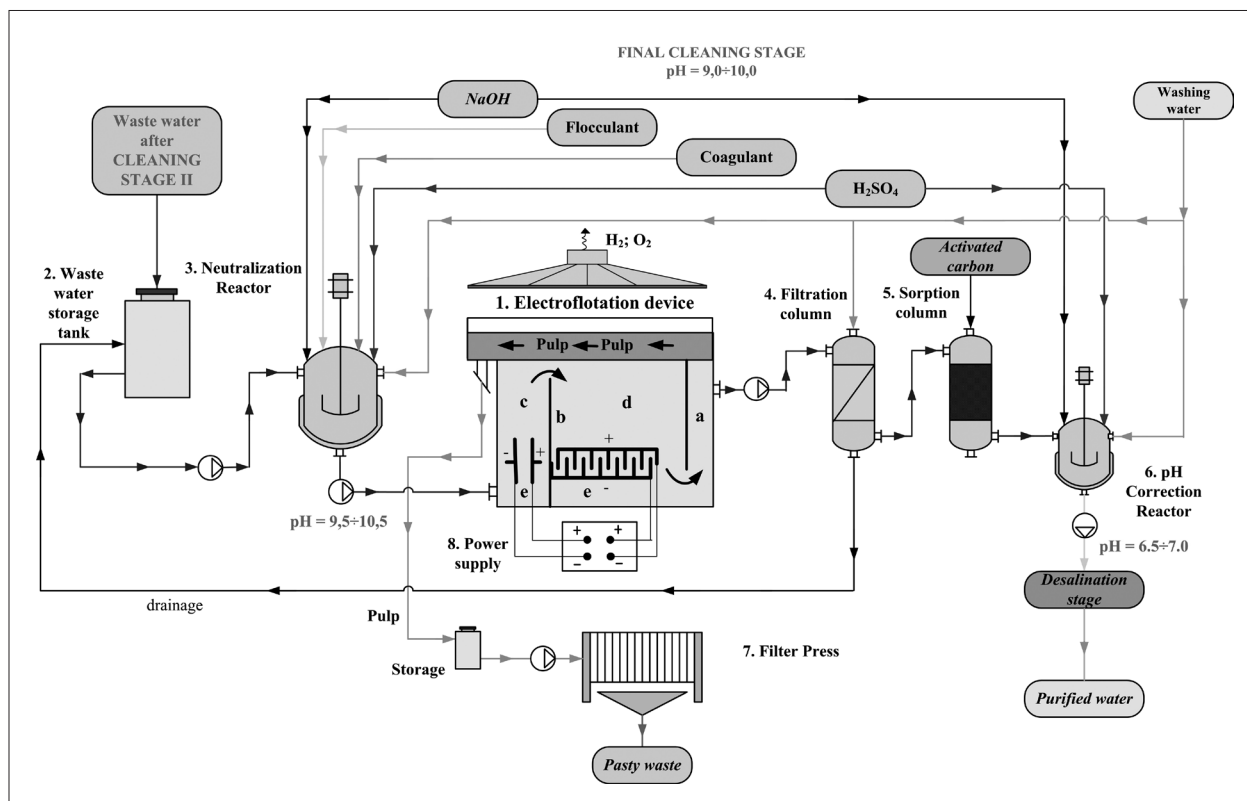


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема электрофлотомембранного процесса доочистки кислотно-щелочных сточных вод  
 Fig. 2. Basic technological scheme of the membrane electroflotation process of acid-alkaline wastewater after treatment

мембранных фильтров с диаметром пор 200, 100, 20 и 1 мкм. При наличии водорастворимых фракций нефтепродуктов, масел, а также ПАВ, вода подаётся на сорбционный фильтр. Пастообразный продукт после фильтр-пресса направляется на термообработку вместе с обезвоженным осадком стадии II.

Контролируемыми параметрами процесса являются: значение рН растворов, плотность тока и напряжение на электрофлотаторе, скорость протока очищаемого раствора, остаточные концентрации после каждой стадии очистки. Эффективность процесса очистки оценивается по степени извлечения металлов  $\alpha$  (%) и показателю ХПК (мгО<sub>2</sub>/л) для органических загрязнений.

Степень извлечения металлов рассчитывали как отношение разницы между исходной и конечной концентрациями загрязняющих компонентов в растворе (в связанной, ионной и молекулярной формах):

$$\alpha = [(C_0 - C_T) / C_0] \cdot 100\% \quad (6)$$

массовую концентрацию металлов определяли с использованием атомно-абсорб-

ционного спектрометра KVANT-2A по стандартизированной методике. Интегральный показатель ХПК определяли титриметрически:

$$\text{ХПК} = [(a - b) \cdot N \cdot 8 \cdot 1000] / V, \quad (7)$$

где  $a$  – объём соли Мора на титрование в холостом опыте, мл;  $b$  – объём соли Мора на титрование пробы, мл;  $N$  – нормальность титрованного раствора соли Мора;  $V$  – объём пробы, мл; 8 – эквивалент кислорода.

Средний гидродинамический диаметр и  $\zeta$ -потенциал дисперсной фазы определяли с помощью лазерного анализатора «Photocor Compact Z».

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили путём вычисления среднего арифметического результатов трёх экспериментов. Выборка экспериментов включала данные с расхождением не более 5%.

### Результаты и обсуждение

Проведены исследования, посвящённые интенсификации процессов электрофлотации и фильтрации. Изучено влияние концентраций

электролитов и металлов на поверхностные характеристики – средний гидродинамический диаметр ( $d_{av}$ , мкм), электрокинетический потенциал ( $\zeta$ , мВ) и эффективность совместного электрофлотационного извлечения ( $\alpha$ , %) малорастворимых соединений металлов из растворов электролитов.

Показано, что эффективность электрофлотационного извлечения суммы металлов ( $C_{\Sigma Me} = 100$  мг/л) в присутствии электролита (раствор  $Na_2SO_4$  и  $NaCl$ , 50 г/л) снижается на 2–5% по сравнению с раствором без электролита. Повышение концентрации суммы металлов в два раза ( $C_{\Sigma Me} = 200$  мг/л) в присутствии электролита приводит к более существенному снижению эффективности электрофлотационного процесса,  $\alpha$  не превышает 32–46% через 10 мин после начала процесса. Этот факт можно объяснить увеличением содержания мелкодисперсной фазы в растворах с увеличением концентрации электролита и металлов, разделением частиц на 2 фракции по размеру (76 мкм (100%) – без электролита; 46 мкм (37%) и 1,5 мкм (63%) – в растворе солей), а также снижением значений  $\zeta$ -потенциала (с -2,5 до -7 мВ), что приводит к снижению

эффективности процессов фильтрации и седиментации [14].

Изучены пути повышения эффективности процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений металлов из растворов электролитов на примере раствора с суммарным содержанием металлов  $C_{\Sigma Me} = 200$  мг/л и электролита  $C_{\Sigma electrolyte} = 50$  г/л. В растворы добавляли ПАВ различной природы (5 мг/л): полиэтиленгликоль (PEG-1500, неионный), лаурилсульфат натрия (SDS ( $NaDDS$ ), анионный), алкилдиметил (2-гидроксиэтил) аммоний хлорид (KATINOL, катионный). Полученные данные представлены на рисунке 3.

Установлено, что в присутствии анионного ПАВ степень извлечения по всем металлам превышает 99%. В присутствии неионного ПАВ процесс протекает менее эффективно – степень извлечения достигает 70%. Катионный ПАВ полностью подавляет процесс извлечения,  $\alpha$  не превышает 10% по всем металлам, что значительно ниже, чем в растворе без ПАВ. Это можно объяснить влиянием ПАВ на поверхностные характеристики дисперсной фазы. В присутствии ПАВ анионного

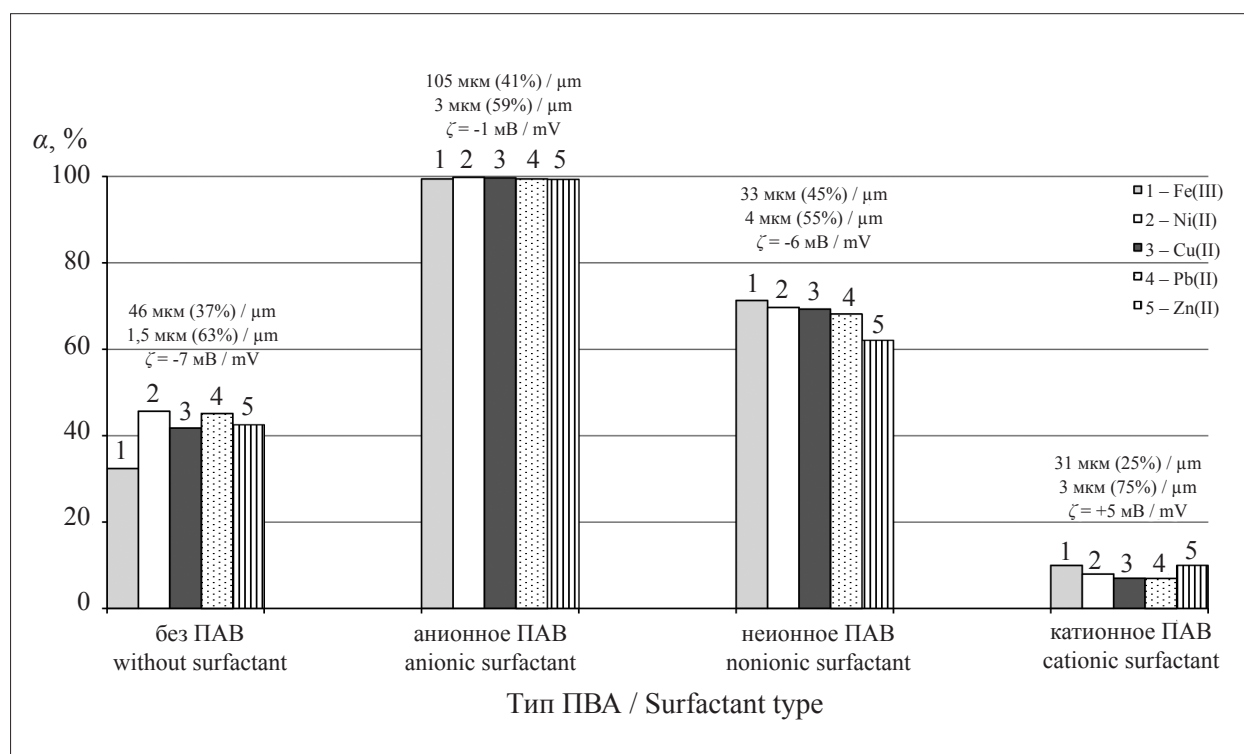


Рис. 3. Влияние ПАВ анионного, катионного и неионного типов на поверхностные характеристики и эффективность электрофлотационного извлечения суммы соединений металлов (pH 9,5–10,5;  $\tau = 10$  мин;  $I_v = 0,4$  А/л)

Fig. 3. The effect of surfactants of anionic, cationic and nonionic types on the surface characteristics and efficiency of electroflotation extraction of the sum of poorly soluble metal compounds (pH 9.5–10.5;  $\tau = 10$  min;  $I_v = 0.4$  A/L)

Таблица 2 / Table 2

Сравнение различных методов очистки сточных вод от ионов ТМ в присутствии ПАВ и нефтепродуктов  
Comparison of various methods of wastewater treatment from heavy metal ions in the presence of surfactants and petroleum products

Загрязнитель Pollutant	Степень извлечения $Me^{n+}$ / Органика суммарно, $\alpha$ Degree of extraction $Me^{n+}$ / Organic total, $\alpha$		
	седиментация $\tau$ 120 мин sedimentation, $\tau$ 120 min	электрофлотация $\tau$ 10 мин electroflotation $\tau$ 10 min	электрофлотация + микрофльтрация electroflotation + microfiltration
$H_2O$ – Shell, NaDDS – $Cu^{2+}$	<u>22%</u> 45–50%	<u>92%</u> 80–90%	$\geq 99\%$ 90–95%
$H_2O$ – Shell, NaDDS – $Ni^{2+}$	<u>30%</u> 60–70%	<u>96%</u> 90–95%	$\geq 99\%$ 95–98%
$H_2O$ – Shell, NaDDS – $Fe^{3+}$	<u>45%</u> 50–60%	<u>96%</u> 85–90%	$\geq 99\%$ 90–95%

Примечание:  $C_{Shell} - 1 \text{ мг/л}$ ,  $C_{NaDDS} - 100 \text{ мг/л}$ ,  $C_{Me} = 50 \text{ мг/л}$ ,  $pH = 9,5-10,5$ ,  $I_v = 0,4 \text{ А/л}$ .  
Note:  $C_{Shell} - 1 \text{ mg/L}$ ,  $C_{NaDDS} - 100 \text{ mg/L}$ ,  $C_{Me} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $pH = 9.5-10.5$ ,  $I_v = 0.4 \text{ A/L}$ .

Таблица 3 / Table 3

Результаты промышленных испытаний совместного использования реагентного, электрофлотационного и мембранного методов для очистки сточных вод гальванохимических предприятий  
Results of industrial tests of the joint use of reagent, electroflotation and membrane methods for wastewater treatment of galvanotechnical enterprises

Загрязнитель Pollutant		Исходная концентрация $C_0$ , мг/л Initial concentrations $C_0$ , mg/L	Остаточная концентрация $C_{ост.}$ , мг/л Residual concentrations $C_{res.}$ , mg/L	Степень извлечения $\alpha$ , % Degree of extraction $\alpha$ , %	ПДК хозяйственно-питьевого назначения, мг/л MPC for household and drinking purposes, mg/L
Группа 1 Group 1 (pH 5–6)	$Fe^{3+}$	80–100	0,8–1,0	99	0,3 (1)
	$Al^{3+}$	50–75	0,5–0,75	99	0,2 (0,5)
	$Cr^{3+}$	15–25	0,6–1,0	96	0,5
	$Sn^{2+}$	5–10	0,05–0,1	99	–
Группа 2 Group 2 (pH 9–11)	$Cu^{2+}$	5–10	0,05–0,1	99	1
	$Ni^{2+}$	10–20	0,2–0,4	98	0,02
	$Zn^{2+}$	20–40	0,2–0,4	99	1
	$Co^{2+}$	15–25	0,15–0,25	99	0,1
	$Cd^{2+}$	5–10	0,15–0,3	97	0,001
	$Mn^{2+}$	4–8	0,08–0,16	98	0,1
	$Pb^{2+}$	5–10	0,05–0,1	99	0,01
Суспензии <sup>1</sup> / Suspension <sup>1</sup>		200–250	2,5–5	98–99	1,5
Соли <sup>2</sup> / Salts <sup>2</sup>		1000–1500	800–1200	800–1200	45–500 <sup>2</sup>
pH		5,0–6,0	7,0–8,0	–	6,0–9,0
Полиакриламид Polyacrylamide		5	0,01–0,05	$\geq 99$	0,1
Органические эмульсии <sup>3</sup> Organic emulsions <sup>3</sup>		ХПК, мгО/л / COD, mgO/L			
		600–800	60–70	85–95	15

Примечание: 1 – гидроксиды, фосфаты, карбонаты; 2 –  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ; 3 – ПАВ, минеральные масла, бензин и т. п.;  $I_v = 0,25-0,3 \text{ А/л}$ ,  $C_{коагулянт} = 50-100 \text{ мг/л}$  ( $Al^{3+}$ ).

Note: 1 – hydroxides, phosphates, carbonates; 2 –  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ; 3 – surfactants, mineral oil, gasoline, et al.;  $I_v = 0.25-0.3 \text{ A/L}$ ,  $C_{coagulant} = 50-100 \text{ mg/L}$  ( $Al^{3+}$ ).

типа происходит двухкратное укрупнение частиц дисперсной фазы, заряд стремится к изоэлектрическому значению. В присутствии катионного ПАВ происходит увеличение мелкодисперсной фазы с размером частиц до 2 мкм, заряд приобретает положительное значение. Это может негативно влиять на процессы флокуляции и электрофлотации в целом.

Проведено исследование влияния машинного масла на примере масла Shell в присутствии избытка ПАВ анионного типа (NaDDS) на эффективность электрофлотационного извлечения индивидуальных соединений металлов на примере  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (табл. 2).

Показано, что введение минерального масла в исследуемые растворы, содержащие ионы металлов, замедляет начальную стадию электрофлотационного процесса (первые 5 мин), однако не влияет на конечную степень извлечения, она остаётся высокой, около 95–98% при увеличении продолжительности процесса (20 мин). Масло извлекается на 80–95%, в зависимости от природы сопутствующего металла. Проведено сравнение эффективности методов седиментации и электрофлотации для извлечения дисперсной фазы малорастворимых соединений металлов в присутствии минерального масла Shell и ПАВ анионного типа (NaDDS). Показано преимущество электрофлотации по сравнению с седиментацией, которое заключается в повышенной производительности и эффективности процесса. Установлено, что комбинация реагентного обезвреживания, электрофлотации, фильтрования и сорбции позволяет достигать значений остаточных концентраций по ионам металлов не более 0,1 мг/л, по органическим загрязнениям – не более 10 мгО/л при использовании флокулянтов и коагулянтов.

В таблице 3 приведены результаты промышленных испытаний совместного использования реагентного, электрофлотационного и мембранного методов для очистки кислотно-щелочных СВ гальванохимических предприятий. Обобщена выборка из 5-и предприятий. Металлы разбиты на две группы: 1 – с низким рН образования гидроксидов (рН 5–6), 2 – с высоким (рН 9–10 и выше). Показано, что эффективность процесса извлечения ТМ и ЦМ достигает 96–99%. Содержание органических загрязнений снижается с 600–800 мгО/л до 60–70 мгО/л (степень извлечения 85–95%). Остаточная концентрация ( $C_{\text{ост.}}$ ) по ионам металлов – 0,05–1 мг/л.

Экспериментальные результаты и опыт промышленной эксплуатации разработанной трёхстадийной системы очистки СВ показали, что обработанные таким образом растворы содержат значительный солевой фон и превышение допустимых концентраций по органическим загрязнителям. Применение угледсорбционной очистки СВ от нефтепродуктов и ПАВ обеспечивает извлечение этих загрязнений до остаточных концентраций менее 0,1 мг/л. Исходя из величины равновесной сорбции органики и соответствующих степеней очистки, наиболее удовлетворительные показатели обеспечивают угли марок БАУ. Очистка на активированных углях растворов, содержащих примеси нефтепродуктов в присутствии ПАВ повышает степень извлечения до 95–98% по данным ХПК. При сорбции на активированных углях удаляются не только примеси нефтепродуктов, но и примеси ПАВ.

Полученные результаты по большинству показателей удовлетворяют требованиям ПДК для воды хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (СанПиН 1.2.3685-21), однако не соответствуют требованиям ПДК рыбохозяйственных водоёмов (приказ Минсельхоза РФ № 552).

Для снижения соледержания эффективно совместное использование: микро(ультра)фильтрации для удаления взвешенных веществ; изогидрической кристаллизации сульфата натрия с рекуперацией тепловой энергии для снижения содержания сульфатов с последующим концентрированием раствора обратным осмосом; низконапорного обратного осмоса для получения очищенной воды; выпаривания для получения насыщенного солевого раствора.

## Заключение

Экспериментальные исследования и опыт промышленной эксплуатации предложенной трёхстадийной схемы очистки кислотно-щелочных СВ от ионов металлов, нефтепродуктов и ПАВ показали, что совместное использование реагентной обработки, электрофлотации, мембранной фильтрации и сорбции, при условии использования коагулянтов (50–100 мг/л) и флокулянтов (1–5 мг/л) позволяет добиться следующих степеней очистки: от малорастворимых соединений металлов 98–99%,  $C_{\text{ост.}}$  – не более 0,1 мг/л; от органических эмульсий 95–98% по данным ХПК,  $C_{\text{ост.}}$  – не более 10 мгО/л.



Реализована возможность селективного выделения и разделения в виде пастообразного продукта с влажностью 60% гидроксидов железа(III) и сопутствующих металлов с низким рН образования гидроксидов (рН 5,0–6,0) и более ценного компонента – смеси гидроксидов ЦМ с высоким рН образования гидроксидов (рН 9,0–10,0).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках исследовательских проектов по стратегическим направлениям развития № 3-2020-033.*

### References

1. Azimi A., Azari A., Rezakazemi M., Ansarpour M. Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review // ChemBioEng Rev. 2017. V. 4 P. 1–24. doi: 10.1002/cben.201600010
2. Ranade V.V., Bhandari V.M. Industrial wastewater treatment, recycling and reuse. Butterworth-Heinemann, Pune, 2014. 576 p.
3. Chen G., Hung Y.T. Electrochemical wastewater treatment processes // Handbook of Environmental Engineering. 2007. V. 5. P. 27–33. doi: 10.1007/978-1-59745-173-4\_2
4. Löwenberg J., Zenker A., Krahnstöver T., Böhler M., Baggenstos M., Koch G., Wintgens T. Upgrade of deep bed filtration with activated carbon dosage for compact micro-pollutant removal from wastewater in technical scale // Water Res. 2016. V. 94. P. 246–256. doi: 10.1016/j.watres.2016.02.033
5. Hu J., Aarts A., Shang R., Heijman B., Rietveld L. Integrating powdered activated carbon into wastewater tertiary filter for micro-pollutant removal // J. Environ. Manage. 2016. V. 177. P. 45–52. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.04.003
6. Mohtashami R., Shang J.Q. Electroflotation for treatment of industrial wastewaters: A focused review // Environmental Processes. V. 6. Springer Nature, Switzerland, 2019. P. 325–353. doi: 10.1007/s40710-019-00348-z
7. Khelifa A., Moulay S., Naceur A.W. Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique // Desalination. 2005. V. 181. No. 1–3. P. 27–33. doi: 10.1016/j.desal.2005.01.011
8. Korolkov M.V., Mazhuga A.G. Fundamentals of the state policy of the Russian Federation to create a new industry for industrial waste processing // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 4. P. 6–12 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-006-012
9. Il'in V.I., Brodskiy V.A. Electroflotomembrane device // Patent RU 136035 U1. Date of publication: 27.12.2013 (in Russian).
10. Il'in V.I., Brodskiy V.A., Nepochatov A.V., Perfilova A.V. Device for electroflotomembrane wastewater treatment from organic pollutants // Patent RU 161969 U1. Date of publication: 20.05.2016 (in Russian).
11. Kolesnikov V.A., Il'in V.I., Kapustin Yu.I. Electroflotation technology of treatment of wastewater of industrial enterprises. Moskva: Khimiya, 2007. 304 p. (in Russian).
12. Bratby J. Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. London: IWA Publishing, 2006. 583 p.
13. Mazhuga A.G., Kolesnikov V.A., Sakharov D.A., Korolkov M.V. Technogenic waste of I and II hazard classes – a resource for obtaining secondary products // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 4. P. 61–67 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-061-67
14. Brodskiy V.A., Kolesnikov V.A., Malkova Yu.O., Gaydukova A.M. The effect of high-molecular compounds nature on the electroflotation removal of the metal compounds from electrolyte solutions // Separation and Purification Technology. 2021. V. 279. doi: 10.1016/j.seppur.2021.119689