

## ОЧИСТКА ГАЛЬВАНОСТОКОВ ПРЕДПРИЯТИЯ «ТХИЕН МИ» (ВЬЕТНАМ) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОПИЛОК И ИОННОГО ОБМЕНА

Шайхиев И.Г., Нгуен Т.К.Т., Галимова Р.З., Дряхлов В.О.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, e-mail: ildars@inbox.ru

**Аннотация.** Разработана технология очистки сточных вод гальванических производств для ООО «Тхиен Ми», г. Винь Фук, Социалистическая Республика Вьетнам. Первоначально дана характеристика существующего способа извлечения ионов тяжелых металлов из гальваносток. Выявлено, что обработка сточных вод гальванических производств суспензией гидроксида кальция приводит к образованию большого объема гальваношлама и недостаточной степени очистки от ионов тяжелых металлов. Исследована возможность сорбционной очистки гальваносток названного предприятия с использованием в качестве сорбционного материала опилок акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*). Построены изотермы адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  нативными опилками акации ушковидной. Проведена обработка сорбционного материала слабоконцентрированными растворами серной кислоты, что приводит к увеличению сорбционной емкости по названным ИТМ более чем в 4 раза. Проведена доочистка гальванических растворов от ионов тяжелых металлов с использованием ионообменной смолы «Lewatit Monoplus TP 207». Предложен термический способ утилизации золы от сжигания отработанного сорбционного материала опилок *Acacia auriculiformis* с последующим его захоронением на основании токсикологической оценки. Так же исследована токсичность исходных гальваносток и после каждой стадий очистки с использованием стандартных тест-объектов *Paramecium caudatum* и *Daphia magna*. В результате проведенных исследований рекомендовано для очистки сточных вод гальванических производств небольших объемов сорбционный и ионообменный способы, которые позволяют существенно снизить концентрации ионов тяжелых металлов в очищенных растворах.

**Ключевые слова:** гальваностоки, ионы тяжелых металлов, адсорбция, опилки, модификация, ионный обмен, биотестирование.

### ВВЕДЕНИЕ

Социалистическая Республика Вьетнам – государство в Юго-Восточной части Азии со стремительно развивающейся экономикой. Промышленность, в которой занято 15 % работающего населения и составляющая 40 % ВВП, занимается производством сотовых телефонов, бытовой электроники, комплектующих к компьютерам и офисной техники, одежды, обуви, обработкой сельхозпродукции, добычи нефти, судостроением [1].

ООО «Тхиен Ми» (Thien My), город Винь Фук (Vinh Phuc), специализируется на выпуске бытовой техники (холодильники, стиральные машины, пылесосы, сотовые телефоны и др.), мотороллеров, комплектующих и запасных частей для последних, а также крепежного оборудования. Для защиты от коррозии, большинство деталей подвергаются электрохимической обработке. Соответственно, данное обстоятельство приводит к образованию гальваносток, содержащих в своем составе ионы тяжелых металлов (ИТМ), таких как  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ .

### АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ, МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДОВ

Для предотвращения попадания ИТМ в природные водные объекты, сточные воды (СВ) гальванических производств подвергаются очистке. Как правило, во Вьетнаме для очистки гальваносток применяют устаревшие химические методы очистки. На ООО «Тхиен Ми» по существующей на предприятии технологии, СВ после гальванических ванн объединяются в одном реакторе, в который добавляется 5 %-ная суспензия  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (известковое молоко) до достижения значения рН среды  $\text{pH} = 8-11$ . Добавление раствора известкового молока приводит к образованию соответствующих гидроксидов металлов, которые имеют малую растворимость в воде. Далее, в реактор при перемешивании добавляется 0,01 %-ный раствор полиакриламида для ускорения седиментации образовавшихся частиц гидроксидов металлов. СВ подаются в отстойник, в которых за счет сил гравитации происходит расслоение суспензии на осветленную воду и осадок. Последний, из нижней части отстойника, подается на пресс-фильтр для отделения избыточной воды и далее, после обезвоживания, размещается в шламонакопителе. Осветленная вода, после прохождения отстойника, подается в нейтрализатор, в который дозируется раствор серной

кислоты с доведением pH среды до значения pH = 6-9. Нейтрализованные стоки сбрасываются в реку Фан (song Phan).

Недостатком используемой технологии является то, что образуется большое количество гальваношлама, из которого весьма проблематично выделить целевые компоненты. Для захоронения шлама гальванических производств отторгаются большие площади сельскохозяйственных земель. Кроме того, образующийся гальваношлам способствует забиванию запорной и трубопроводной аппаратуры, нарушая нормальный ход протекания процесса.

### ЦЕЛЬ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В связи с вышеизложенным, необходима разработка более современных и эффективных способов удаления ИТМ из СВ предприятий. В настоящее время в мировом сообществе интенсивно развивается новое эффективное, экономически выгодное инновационное направление в области охраны окружающей среды – использование отходов промышленного и сельскохозяйственного производства в качестве реагентов для удаления поллютантов из природных и СВ. Особое место среди последних для извлечения ИТМ из водных сред занимают лигноцеллюлозные отходы от переработки древесного и сельскохозяйственного сырья [2-8], в том числе и опилки [9].

Вьетнам обладает обширными растительными ресурсами, которые используются, в частности, в производстве бумаги, мебели и других изделий. Естественно, в результате переработки древесной биомассы образуется большое количество отходов деревопереработки, которые не находят в настоящее время должного применения.

Как показывает анализ литературных источников, весьма распространенными во многих регионах Земли, особенно в тропических и субтропических регионах, являются деревья рода *Acacia*, которых в мире насчитывается более 1300 видов [10]. Компоненты биомассы деревьев рода *Acacia* широко исследовались в качестве сорбционных материалов для удаления ИТМ из водных сред [11]. Выбор последних обусловлен наличием в их составе большого количества танинов (до 40 %), которые, как известно, взаимодействуют с ИТМ с образованием нерастворимых в воде соединений. На территории Юго-Восточной Азии широко распространена акация ушковидная (*Acacia auriculiformis*), опилки древесины которой исследовались в настоящей работе в качестве сорбционных материалов для удаления ИТМ из отработанных гальванических растворов.

### ОСНОВНОЙ РАЗДЕЛ

Первоначально построены изотермы адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  нативными опилками акации ушковидной (рис. 1).

Вопреки ожидаемому, из изотерм адсорбции, приведенных на рисунке 1, определено, что максимальная сорбционная емкость опилок акации по исследуемым ионам относительно невелика: по ионам  $\text{Ni}^{2+}$  – 0,14 ммоль/г (8 мг/г), по ионам  $\text{Cu}^{2+}$  – 0,11 ммоль/г (7 мг/г) и по ионам  $\text{Zn}^{2+}$  – 0,12 ммоль/г (7,5 мг/г).

Одним из способов увеличения адсорбционной емкости сорбционных материалов является их модификация различными химическими реагентами. Сообщается о том, что, в частности, обработка опилок дуба кермесового (*Quercus coccifera*) растворами HCl позволяет повысить сорбционную емкость по ионам  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$  [12]. Обработка растворами HCl опилок дерева Ним (*Azadirachta indica*) позволила повысить сорбционную емкость последних по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  с 48,3 до 286,0 мг/г и по ионам  $\text{Ni}^{2+}$  – с 41,5 до 74,1 мг/г [13]. Показано, что обработка опилок гималайского кедра (*Cedrus deodara*) слабоконцентрированным раствором HCl увеличивает сорбционную емкость по ионам  $\text{Cd}^{2+}$  [14]. Модификация опилок сосны черной (*Pinus nigra*) раствором винной кислоты способствует увеличению максимальной сорбционной емкости по ионам  $\text{Cr}^{6+}$  с 8,3 до 22,6 мг/г [15]. Ранее показано, что обработка опилок *Acacia auriculiformis* слабоконцентрированными растворами  $\text{H}_3\text{PO}_4$  способствует увеличению максимальной сорбционной емкости по ионам  $\text{Zn}^{2+}$  с 7,5 до 25,0 мг/г [16].

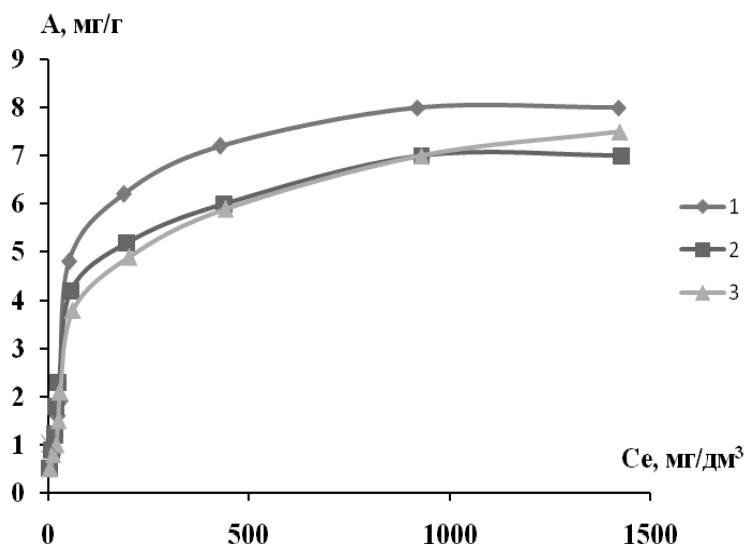


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов:  
1 – Ni<sup>2+</sup>, 2 – Cu<sup>2+</sup>, 3 – Zn<sup>2+</sup> нативными опилками акации ушковидной

На основании вышеизложенного, с учетом экономических аспектов, опилки *Acacia auriculiformis* обрабатывались слабоконцентрированными (1-3 %) растворами H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 5 часов при комнатной температуре при перемешивании. Модифицированные опилки по окончании обработки растворами серной кислоты промывались дистиллированной водой, высушивались и в дальнейшем исследовались для извлечения ионов Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup>, первоначально, из модельных растворов.

Для этого строились изотермы адсорбции названных ионов модифицированными опилками *Acacia auriculiformis*. Определено, что с увеличением концентрации кислоты в модифицирующем растворе, сорбционная емкость опилок акации по ионам Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> увеличивается. Определено, что наибольшие значения сорбционной емкости по ИТМ достигаются при использовании опилок, обработанных 3 %-ным раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Максимальная сорбционная емкость при этом по ионам Cu<sup>2+</sup> увеличивается в 5,2 раза, по ионам Ni<sup>2+</sup> – в 3,95 раз и по ионам Zn<sup>2+</sup> – в 4,85 раза. Выявлено, что с увеличением концентрации серной кислоты в растворе до 5 % в растворе и более, опилки обугливаются.

На основании вышеизложенного, в дальнейшем проводились исследования по адсорбционной очистке промышленных СВ гальванического производства, образующихся на ООО «Тхиен Ми», с использованием в качестве сорбционных материалов опилок *Acacia auriculiformis*, модифицированных 3 %-ным раствором серной кислоты. Для этого СВ гальванического производства ООО «Тхиен Ми» в объеме 20 дм<sup>3</sup> помещались в реактор с мешалкой, в который засыпались модифицированные опилки акации ушковидной. Начальные концентрации ИТМ составили: ионов Cu<sup>2+</sup> – 398,0 мг/дм<sup>3</sup>, ионов Ni<sup>2+</sup> – 2,2 мг/дм<sup>3</sup>, ионов Zn<sup>2+</sup> – 99,78 мг/дм<sup>3</sup>, дозировка СМ – 20 г/дм<sup>3</sup>, температура – 35 °С. Время адсорбционного взаимодействия опилок акации с сорбатами составило 5 ч. По окончании названного промежутка времени, сорбционный материал отфильтровывался, высушивался, а в очищенной сточной жидкости определялись остаточные концентрации ИТМ, которые составили: по ионам Cu<sup>2+</sup> – 2,03 мг/дм<sup>3</sup>, по ионам Ni<sup>2+</sup> – 0,4 мг/дм<sup>3</sup>, по ионам Zn<sup>2+</sup> – менее 0,02 мг/дм<sup>3</sup>. Таким образом, эффективность удаления ИТМ составила 99,0 %, 81,0 % и 99,9 % соответственно. Значения концентрации ИТМ в сточных водах, сбрасываемых в природные водоисточники в Республике Вьетнам, составляют: по ионам Cu<sup>2+</sup> – 2 мг/дм<sup>3</sup>, по ионам Ni<sup>2+</sup> – 0,2 мг/дм<sup>3</sup>, по ионам Zn<sup>2+</sup> – 3 мг/дм<sup>3</sup>.

Как следует из приведенных выше данных, в результате проведенной адсорбционной очистки, концентрация ионов Cu<sup>2+</sup> несколько выше такого показателя для сброса в природные водоёмы, по ионам Ni<sup>2+</sup> – вдвое превышает нормативный показатель, по ионам Zn<sup>2+</sup> – значительно ниже требуемых значений. Для доведения значений содержания ИТМ в сбрасываемых СВ до требуемых параметров, необходима доочистка гальваностокков.

В связи с вышеизложенным, проводились последующие эксперименты по доочистке гальванических СВ названного предприятия с использованием ионообменных смол, в качестве которых использовались смола марки «Lewatit Monoplus TP 207». Для проведения экспериментов в стеклянные колонки диаметром 20 мм загружалось 10 гр названной ионообменной смолы, через которые пропускалось 500 см<sup>3</sup> гальванических СВ после адсорбционной очистки. По окончании прохождения СВ через слой ионообменника, определялись остаточные значения содержания ИТМ в очищенной сточной жидкости. Проведенными анализами найдено, что остаточная концентрация ионов Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> после прохождения слоя ионообменной смолы марки «Lewatit Monoplus TP 207» составила 0,05, 0,01 и 0,002 мг/дм<sup>3</sup> соответственно. Как следует из приведенных данных, остаточные концентрации ИТМ намного ниже требуемых значений, что позволяет сбрасывать доочищенные СВ гальванического производства в природный водоем – реку Фан (song Phan).

Не менее важным экологическим аспектом разрабатываемой технологии является задача утилизации опилок после их применения в качестве адсорбента, для решения которой предложен термический метод. На основании термогравиметрического анализа (ТГА), совмещенного с методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), выявлено, что разложение органической составляющей отработанных опилок *Acacia auriculiformis* начинается при температуре 244 °С и полностью заканчивается при температуре 463 °С, при этом убыль массы образца составляет более 99,0 %, а содержание золы не превышает 1 % (рис. 2).

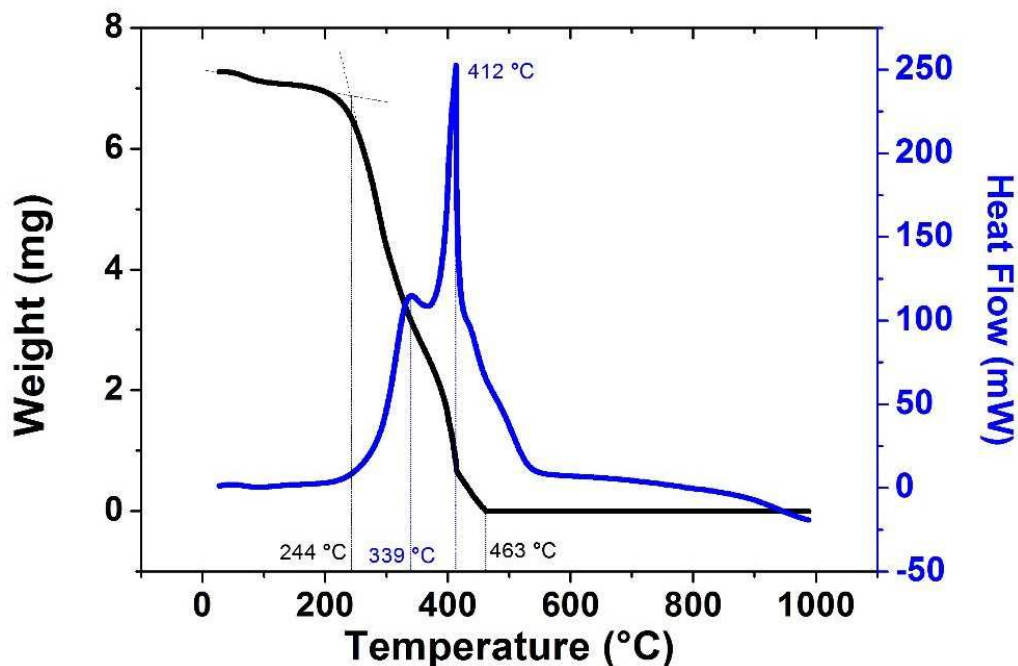


Рис. 2. Графики ДТА и ТГА отработанных опилок акации ушковидной, содержащих ИТМ

В этой связи, дальнейшим этапом при температуре 500 °С в муфельной печи произведено сжигание отработанных опилок акации ушковидной, насыщенных ИТМ. Из 400 г опилок, которые дозировались в реактор в ходе проведения адсорбционной очистки на ООО «Тхиен Ми», получилось 3,25 г золы (0,81 %). Образовавшаяся при сжигании зола анализировалась с использованием энергодисперсионного анализа, результаты приведены в таблице 1.

Как следует из приведенных в таблице 1 данных содержание углерода в золе, образовавшегося в результате сжигания органических компонентов, составляет 57,57 %, кислорода, входящего в состав соответствующих оксидов металлов – 25,35 %. Кроме того, низкая концентрация прочих компонентов предполагает нетоксичность рассматриваемого отхода. В подтверждение названного предположения проведена оценка токсичности золы от сжигания отработанного СМ с применением тест-объекта *Daphnia magna* Straus, на основании чего значение

$Kp_{(50)}$  составило 75,5, что соответствует IV классу опасности и позволяет вывоз золы на полигон твердых промышленных отходов на захоронение.

Таблица 1  
Значение содержания химических элементов и оксидов элементов, присутствующих в составе золы от сжигания отработанного СМ

Содержание элементов, %		Содержание оксидов металлов, %	
C	57,57	MgO	0,146
O	25,35	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,738
Mg	0,088	SiO <sub>2</sub>	1,561
Al	0,46	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,362
Si	0,73	SO <sub>2</sub>	2,098
P	1,17	K <sub>2</sub> O	0,554
S	1,05	CaO	0,797
Cl	0,03	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,263
K	0,23	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,229
Ca	0,57	NiO	0,064
Cr	0,09	CuO	12,004
Fe	0,43	ZnO	3,162
Ni	0,05	BaO	0,022
Cu	9,59		
Zn	2,54		
Ba	0,02		

Аналогичным образом проведена токсикологическая оценка СВ гальванического производства, образующихся в результате производственного процесса на ООО «Тхиен Ми», как исходных, так и после 2-х стадий очистки – адсорбционной и ионообменной с использованием стандартных тест-объектов *Paramecium caudatum* и *Daphnia magna*.

Первоначально определялась токсичность исходного гальваностока. Как показали проведенные исследования, исходная СВ является сильно токсичной и относится к I классу токсичности. Коэффициент разбавления, при котором достигается 50 %-ная смертность стандартных тест-объектов *Paramecium caudatum* и *Daphnia magna* ( $K_n$ ), в обоих случаях составила  $Kp_{(50)} = 74712$ . Значение безопасной кратности разбавления (БКР) для обоих стандартных тест-объектов составило более 170000.

Гальваносток, прошедший адсорбционную очистку с использованием в качестве адсорбента опилок акации ушковой, модифицированных 3 %-ным раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, значения  $Kp_{(50)}$  составили  $Kp_{(50)} = 35,7$  по тест-объекту *Paramecium caudatum* и  $Kp_{(50)} = 37,5$  по тест-объекту *Daphnia magna*. Соответственно, значения БКР для этих тест-объектов составили БКР = 71,5 и БКР = 75,2. Очищенные гальванические стоки, прошедшую доочистку с использованием ионообменной смолы, имеют значение  $Kp_{(50)} = 1,0$  по стандартным тест-объектам *Paramecium caudatum* и *Daphnia magna*, что свидетельствует о том, что сточная жидкость после доочистки нетоксична и может быть сброшена в природный водоем.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, разработана технологическая схема локальной очистки СВ гальванического производства ООО «Тхиен Ми» с использованием адсорбционной и ионообменной стадий в качестве основных, которые позволяют существенно снизить концентрации ионов тяжелых металлов в очищенных стоках.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вьетнам // Википедия. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Вьетнам>.
2. Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review / [L. Joseph, B. Jun, J.R.V. Flora et al.] // Chemosphere. – 2019. – Vol. 229. – P. 142-159. DOI 10.1016/j.chemosphere.2019.04.198.
3. Bolisetty, S. Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis / S. Bolisetty, M. Peydayesh, R. Mezzenga // Chem. Soc. Rev. – 2019. – Vol. 48. – P. 463-487. DOI 10.1039/C8CS00493E.
4. Removal and recovery of heavy metal ions using natural adsorbents / A.M. Khan, S.A. Ganai // [In: M. Oves, M. Ansari, K.M. Zain et al. (eds).] Modern Age Waste Water Problems. Springer,

Cham. – 2020. – P. 251-260.

5. Malik, D.S. Removal of heavy metals from emerging cellulosic low-cost adsorbents: a review. / D.S. Malik, C.K. Jain, A.K. Yadav // *Appl. Water Sci.* – 2017. – Vol. 7. – P. 2113–2136. DOI 10.1007/s13201-016-0401-8.

6. Использование отходов от переработки биомассы овса в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред (обзор литературы) / [С.В. Свергузова, И.Г. Шайхиев, А.С. Гречина и др.] // *Экономика строительства и природопользования.* – 2018. – № 2(67). – С. 51-60.

7. Денисова, Т.Р. Использование компонентов лиственных деревьев средней полосы России в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред. Обзор литературы / Т.Р. Денисова, И.Г. Шайхиев // *Вестник технологического университета.* – 2017. – т. 20, № 24. – С. 145-158.

8. Шайхиев, И.Г. Использование компонентов деревьев рода *Quercus* в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из воды. Обзор литературы / И.Г. Шайхиев // *Вестник технологического университета.* – 2017. – т. 20, № 5. – С. 151-160.

9. Sahmoune, M.N. Potential of sawdust materials for the removal of dyes and heavy metals: examination of isotherms and kinetics / M.N. Sahmoune, A.R. Yeddou // *Desalination and Water Treatment.* – 2016. – vol. 57, No 50. – P. 24019-24034.

10. Акация // Википедия. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Акация>.

11. Шайхиев, И.Г. Использование компонентов деревьев рода *Acacia* для удаления поллютантов из природных и сточных вод. 1. Ионы тяжелых металлов / И.Г. Шайхиев, Т.К.Т. Нгуен, К.И. Шайхиева // *Вестник технологического университета.* – 2017. – т. 20. – № 3. – С. 171-179.

12. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics / [M.E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir et al.] // *Journal of Hazardous Materials.* – 2007. – vol. 141, № 1. – P. 77-85.

13. Comparative sorption of copper and nickel from aqueous solutions by natural neem (*Azadirachta indica*) sawdust and acid treated sawdust / [P.S. Rao, K.V.N.S. Reddy, S. Kalyani et al.] // *Wood Science and Technology.* – 2007. – vol. 41, №5. – P. 427-442.

14. Sawdust – a green and economical sorbent for the removal of cadmium (II) ions / [S.Q. Memon, N. Memon, S.W. Shah et al.] // *Journal of Hazardous Materials.* – 2007. – vol. B139. – P. 116-121. DOI:10.1016/j.jhazmat.2006.06.013

15. Gode, F. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using modified red pine sawdust / F. Gode, E.D. Atalay, E. Pehlivan // *Journal of Hazardous Materials.* – 2008. – vol. 152. – No 3. – P. 1201-1207.

16. Влияние концентрации ортофосфорной кислоты при обработке опилок акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) на сорбционные характеристики по ионам цинка / Ф.Р. Мифтахова, И.Г. Шайхиев, Т.К.Т. Нгуен и др.] // *Вестник технологического университета.* – 2019. – т. 22, № 2. – С. 37-43.

## CLEANING THE GALVANIC WASTE WATER OF THE COMPANY «THIEN MY» (VIETNAM) USING SAWDUST AND ION EXCHANGE

Shaikhiev I.G., Nguyen T.K.T., Galimova R.Z., Dryakhlov V.O.

Kazan National Research Technological University,  
420015, Kazan, st. Karl Marx, 68, e-mail: ildars@inbox.ru

**Annotation.** The technology for wastewater treatment of galvanic production was developed for «Thien Mi» LLC, Vinh Fuk, Socialist Republic of Vietnam. Initially, a characteristic of the existing method for the extraction of heavy metal ions from electroplating is given. It was revealed that the treatment of wastewater from galvanic plants with a suspension of calcium hydroxide leads to the formation of a large volume of galvanic sludge and an insufficient degree of purification from heavy metal ions. The possibility of sorption purification of the galvanic drains of the named enterprise using the sawdust of acacia (*Acacia auriculiformis*) as a sorption material was investigated. The adsorption isotherms of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$  ions with native sawdust of acacia were constructed. Sorption material was processed with weakly concentrated solutions of sulfuric acid, which leads to an increase of more than 4 times in the sorption capacity of the mentioned ITMs. The post-treatment of galvanic solutions from heavy metal ions was carried out using the Lewatit Monoplus TP 207 ion-exchange resin. The toxicity of the initial galvanic drains was investigated after each cleaning step using standard test objects *Paramecium caudatum* and *Daphia magna*. As a result of the studies, sorption and ion-exchange methods are recommended for the treatment of wastewater of galvanic production of small volumes, which can significantly reduce the concentration of heavy metal ions in purified solutions.

**Keywords:** electroplating, heavy metal ions, adsorption, sawdust, modification, ion exchange, biotesting.