

Ю. А. Тунакова, Г. Н. Габдрахманова, В. С. Валиев,
А. С. Зиганшина

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ОТ МЕТАЛЛОВ ПРИРОДНЫМИ ЦЕОЛИТАМИ

Ключевые слова: сточные воды, металлы, цеолитсодержащая порода, сорбционная емкость, регенерация.

Результаты современных отечественных и зарубежных исследований показывают преимущества использования адсорбционных методов для очистки сточных вод от ионов металлов с помощью природных сорбционных и ионообменных материалов. С целью оценки возможности применения цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения для удаления ионов металлов из сточных вод гальванического производства были использованы два образца разной дисперсности: первый образец с размерами фракций 0,2-0,8 мм, второй образец с размерами фракций 0,8-2,5 мм. Модельный раствор был подготовлен на основе смеси солей металлов, характерных для стоков гальванического производства (железо Fe(III), хром Cr(III), цинк Zn(II), медь Cu(II), кадмий Cd(II), никель Ni(II)). Установлены значения адсорбционной емкости по отношению к анализируемым ионам металлов. Оценена эффективность извлечения ионов металлов и установлено, что применение данной цеолитсодержащей породы наиболее эффективна при очистке вод ионов меди и цинка и не зависит от дисперсности образцов. Для второго образца также сохраняется высокая степень адсорбции для ионов никеля и хрома. Самые низкие значения адсорбционной емкости и степени извлечения зафиксированы у ионов железа и также не зависят от дисперсности образцов. Проводилась оценка степени восстановления после регенерации использованных образцов этой породы. Для оценки степени восстановления образцов после регенерации, мы продолжали эксперимент с использованием модельных растворов. Оценена степень восстановления адсорбционной емкости отработанных образцов цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения после регенерации по отношению ко всем анализируемым ионам металлов.

Ю. А. Tunakova, Г. Н. Gabdrakhmanova, В. С. Valiev,
А. С. Ziganshina

SORPTION TREATMENT OF GALVANIC PRODUCTION WASTEWATER FROM METALS BY NATURAL ZEOLITES

Keywords: wastewater, metals, zeolite-containing rock, sorption capacity, regeneration.

The results of modern domestic and foreign studies show the advantages of using adsorption methods for the purification of wastewater from metal ions using natural sorption and ion exchange materials. The zeolite-containing rock of the Tatar-Shatrasan deposit was studied to remove metal ions from galvanic wastewater of various dispersions: the first sample with fraction sizes of 0.2-0.8 mm, the second sample with fraction sizes of 0.8-2.5 mm. The model solution was prepared on the basis of a mixture of metal salts typical of electroplating effluents (iron Fe(III), chromium Cr(III), zinc Zn(II), copper Cu(II), cadmium Cd(II), nickel Ni(II)). The values of the adsorption capacity with respect to the analyzed metal ions were established. The efficiency of metal ion extraction was evaluated and it was found that the use of this zeolite-containing rock is most effective in water purification of copper and zinc ions and does not depend on the dispersion of the samples. The second sample also retains a high degree of adsorption for nickel and chromium ions. The lowest values of the adsorption capacity and the degree of extraction were recorded for iron ions and do not depend on the dispersion of the samples. The degree of recovery after regeneration of the used samples of this rock was assessed. In order to determine the quality of the regenerated samples, the experiment with the model solution was continued. The degree of recovery of the adsorption capacity of the spent samples of the zeolite-containing rock of the Tatar-Shatrasan deposit after regeneration with respect to all analyzed metal ions was estimated.

Введение

Сточные воды гальванических производств характеризуются повышенными концентрациями таких ионов металлов, как хром Cr(III), цинк Zn(II), железо Fe(III), медь Cu(II), никель Ni(II), кадмий Cd(II), кислот, щелочей, поверхностно-активных веществ, органических соединений. Значение pH сточных вод может меняться от сильнощелочных до сильнокислых [1]. В зависимости от используемых участков для гальванической обработки поверхностей (участок для меднения, никелирования, хромирования, цинкования и др.) варьируется состав сточных вод. Параллельно с нанесением гальванопокрытий на гальванических линиях выполняются следующие технологические операции: обезжиривание в щелочных растворах, травление в кислотах и щелочах,

осветление, нейтрализация, активация, пассивация, промывка и др. Количественный и качественный состав загрязняющих веществ в сточных водах гальванического производства варьируются в широких пределах и зависит от характера производства, используемых технологических операций [2,3]. Сточные воды гальванического производства подлежат очистке и поэтому возникает необходимость создания оптимальной технологии их очистки от металлов. Согласно ГОСТ 58431-2019, в гальваническом производстве следует применять системы оборотного водоснабжения, обеспечивающие очистку воды и рекуперацию ценных компонентов.

В настоящее время применяют разные методы и для очистки сточных вод от металлов [4, 5]. Каждый

из методов имеет ряд отрицательных аспектов применения. Основными недостатками использования реагентных методов очистки являются значительные затраты на реагенты, их привнос в сточные воды предприятия и практически полная невозможность возврата воды в оборотный цикл из-за повышенного содержания солей. Ионообменные методы тоже имеют свои ограничения: высокая стоимость ионообменных смол, необходимость использования значительного количества реагентов для регенерации ионитов с последующей утилизацией регенерационных растворов. Электрохимические методы связаны с крупными затратами на электродный материал, требует предварительного уменьшения концентрации металлов в стоках перед очисткой и приводят к образованию большого количества осадка [6-8]. Анализ современных исследований показывает перспективность применения адсорбционных методов с использованием природных сорбентов для очистки промышленных стоков. Применения такого подхода для очистки сточных вод гальванического производства имеет перспективы в связи с большими геологическими ресурсами, невысокой стоимостью добычи сырья, его простой обработкой и соответствием принципам экологичного и безотходного производства. Адсорбционные методы также находят применение для повторного использования очищенных сточных вод в технологических циклах предприятий [9,10].

Одним из наиболее эффективного метода является адсорбция [11-13]. В качестве адсорбента находят практическое применение природные цеолиты. Адсорбционная способность природных цеолитов увеличивается после их модификации [14]. Эффективность использования природных цеолитов должна оцениваться в зависимости от параметров процесса, таких как время контакта, начальная концентрация ионов металлов, температура, дозировка сорбента и pH [15, 16]. На скорость адсорбции также влияет скорость перемешивания и значение pH [17].

Применяемые методы адсорбционной очистки гальванических стоков от ионов металлов (Cr(VI), Cr(III), Cd(II), Cu(II), Ni(II) и Zn(II)) природными цеолитами при сходных эффективностях очистки оказываются в 1,5-2 раза более экономически выгодными [18-20]. Однако остается актуальной проблема регенерации отработанных образцов цеолита, которая недостаточно изучена на сегодняшний день [21,22].

Поэтому целью нашего исследования явилась оценка эффективности применения цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения для удаления металлов из сточных вод гальванического производства.

Экспериментальная часть

Для экспериментальных исследований цеолитсодержащей были использованы два образца разной степени измельчения: первый образец (размер фракций 0,2-0,8 мм) и второй образец (размер фракций 0,8-2,5 мм).

Навески готовились массой по 15 г. для каждого образца. Модельные растворы, общим объемом 2 л, были пропущены через взвешенные навески. На дне стакане был установлен сетчатый фильтр.

Модельный раствор готовили на основе смеси солей металлов в пропорции, которая обеспечивала качественный и количественный состав ионов металлов, соответствующей составу сточных вод производственного цикла (таблица 1).

Таблица 1 – Концентрация ионов металлов в модельном растворе (мг/л)

Table 1 – Concentration of metal ions in a typical solution (mg/l)

Cr(III)	Zn(II)	Fe(III)	Cu(II)	Ni(II)	Cd(II)
0,29	1,01	0,509	0,961	0,703	0,488

Для измерения концентрации ионов металлов был использован атомно-абсорбционный спектрометр AAAnalyst 400. Измерения концентрации ионов металлов проводили периодически по мере прохождения заданных объемов раствора.

Для определения адсорбционной емкости цеолитсодержащей породы использовалась формула (1)

$$A = (C_1 - C_2) \frac{V}{m}, \quad (1)$$

где C_1 – исходная концентрация ионов металлов в модельном растворе, мг/л; C_2 – равновесная концентрация ионов металлов в модельном растворе после адсорбции, мг/л; m – масса образца, г; V – объем модельного раствора, л.

Результаты и обсуждение

Для оценки адсорбционной емкости цеолитсодержащей породы, размером фракции 0,2- 0,8 мм построены кривые адсорбции ионов металлов. На рисунке 1 представлены зависимости адсорбционной емкости от объема раствора прошедшего через образец с размерами фракций 0,2-0,8 мм.

При оценке адсорбционной емкости в отношении ионов металлов установлено, что самое высокое значение адсорбционной емкости характерно для ионов меди и цинка. Самые низкие значения зафиксированы у ионов хрома и железа.

Оценена адсорбционная емкость цеолитсодержащей породой размером фракции 0,2- 0,8 мм ионов металлов. Результаты оценки в объеме раствора, прошедшего через образец проиллюстрированы на рис. 2.

Из результатов, представленных на рисунке 2 следует, что для ионов меди (II), кадмия (II) и цинка (II) характерна высокая степень адсорбции, которая достигает 96%.

Для ионов цинка (II) по мере пропускания 2 литров модельного раствора наблюдается снижение степени адсорбции до 53%. Для ионов хрома (III) степень адсорбции равна 94% при пропускании первых 120 мл модельного раствора. Далее наблюдается снижение эффективности до 84% и устанавливание сорбционное равновесие.

Для ионов никеля (II) по мере пропускания 240 мл модельного раствора сохраняется эффективность адсорбции около 88%, далее наблюдается снижение степени адсорбции до 35%. Цеолитсодержащая порода показала невысокую адсорбционную емкость по

отношению к ионам железа (III), наблюдается резкое снижение эффективности адсорбции до 17%.

Результаты оценки адсорбционной емкости цеолитсодержащей породы в отношении ионов металлов второго образца представлены на рис. 3.

При анализе кривых адсорбции ионов металлов второго образца цеолитсодержащей породой, установлено, что самое высокое значение адсорбционной емкости характерно для ионов цинка и никеля. Самые низкие значения зафиксированы у ионов железа и кадмия.

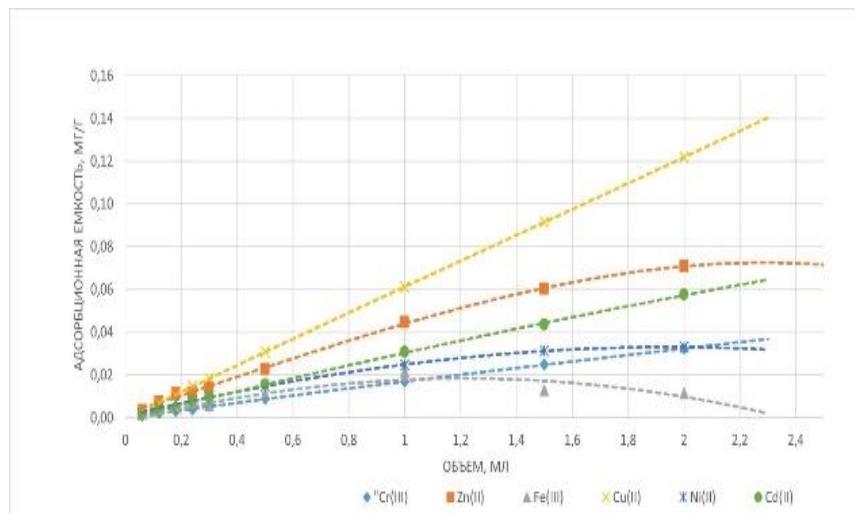


Рис. 1 – Кривые адсорбции ионов металлов первого образца цеолитсодержащей породой

Fig. 1 – Adsorption curves of metal ions of the first sample by zeolite-containing rock

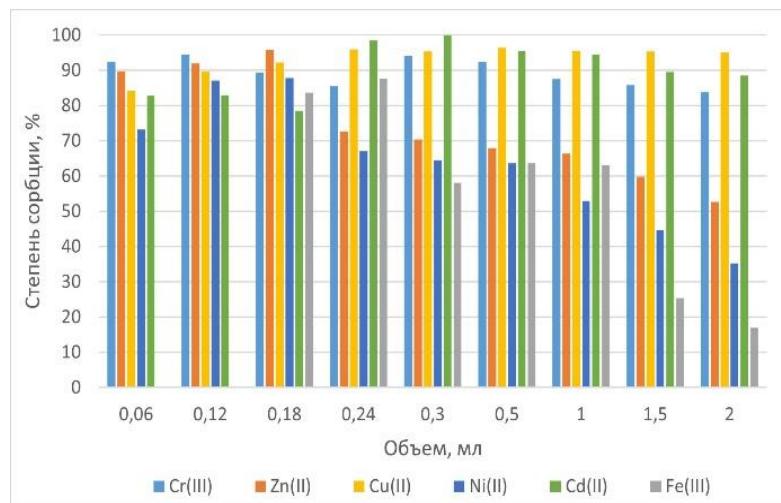


Рис. 2 – Эффективность извлечения ионов металлов из модельного раствора

Fig. 2 – Efficiency of extraction of metal ions from a model solution

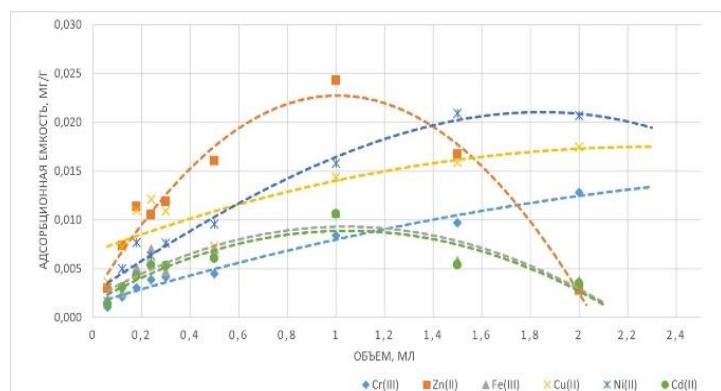


Рис. 3 – Кривые адсорбции ионов металлов второго образца цеолитсодержащей породой

Fig. 3 – Adsorption curves of metal ions of the second sample by zeolite-containing rock

Для оценки степени адсорбции ионов металлов цеолитсодержащей породой, размером фракции 0,8-2,5 мм построен график. Результаты оценки в объеме раствора, прошедшего через образец показаны на рисунке 4.

Для определения потенциала восстановления цеолитсодержащей породы, использованные образцы, каждый весом 15 грамм, были взвешены. В роли вымывающего агента применялся раствор хлорида аммония с концентрацией 1М. Время выдерживания

при постоянной комнатной температуре составила 24 часа.

Для определения степени восстановления образцов после регенерации, мы продолжали эксперимент с использованием модельных растворов. Были пропущены модельные растворы объемом 20, 40 и 60 мл. На рисунке 5 представлены полученные результаты измерения концентраций ионов металлов в модельном растворе, прошедшем через образцы после регенерации.

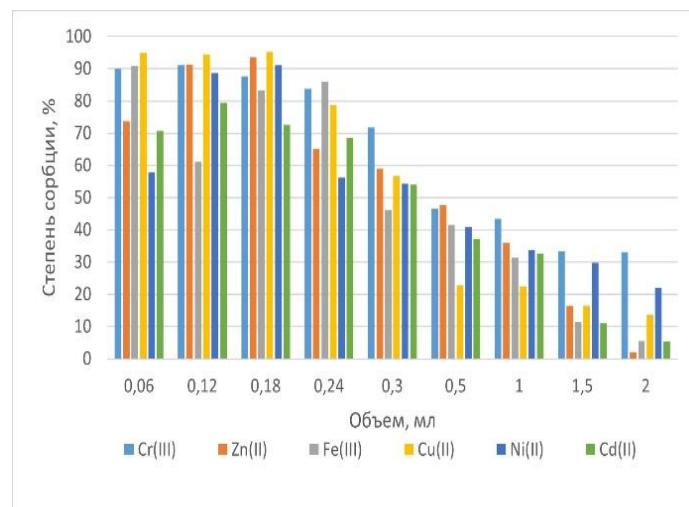


Рис. 4 – Эффективность извлечения ионов металлов из модельного раствора
Fig. 4 – Efficiency of extraction of metal ions from a model solution

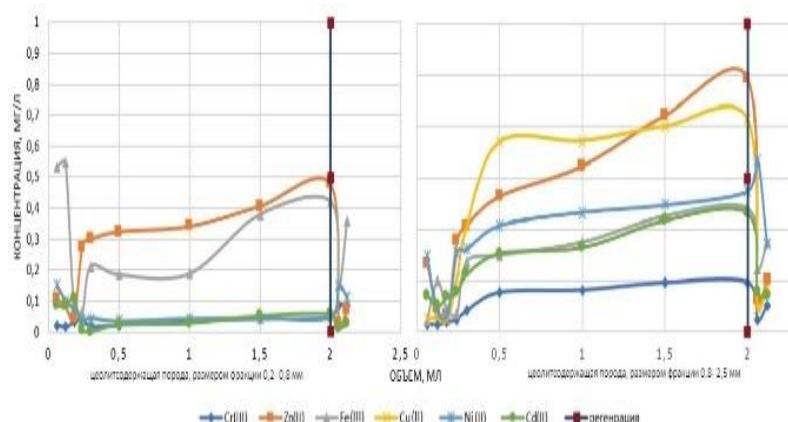


Рис. 5 – Зависимость концентрации от пропущенного объема
Fig. 5 – Dependence of concentration on the passed volume

Результат проведенных измерений указывает на то, что после регенерации восстанавливается сорбционная емкость цеолитсодержащей породы использованного нами цеолита по отношению ко всем рассмотренным катионам металлов (таблицы 2, 3).

После проведенной регенерации адсорбционная емкость цеолитсодержащей породы по отношению ко всем рассматриваемым катионам металлов восстанавливается достаточно быстро. Для образца с размером частиц 0,2-0,8 мм степень восстановления сорбции в среднем составила 90,6%, а для образца фракции 0,8-2,5 мм – 85,5%.

Таблица 2 – Степень адсорбции и восстановления после регенерации первого образца

Table 2 – The degree of adsorption and recovery after regeneration of the first sample

D, %	Cr(III) МГ/Л	Zn(II) МГ/Л	Fe(III) МГ/Л	Cu(II) МГ/Л	Ni(II) МГ/Л	Cd(II) МГ/Л
После регенерации	70	97	70	85	81	98
До регенерации	94	92	84	90	87	83
Степень восстановления	74	100	83	94	93	100

Таблица 3 – Степень сорбции и восстановления после регенерации второго образца

Table 3 – The degree of sorption and recovery after regeneration of the second sample

D, %	Cr(III) мг/л	Zn(II) мг/л	Fe(III) мг/л	Cu(II) мг/л	Ni(II) мг/л	Cd(II) мг/л
После регенерации	84	88	52	90	51	70
До регенерации	91	91	61	94	89	79
Степень восстановления	92	96	85	95	57	88

Одним из минусов применения необработанной цеолитсодержащей породы в качестве сорбента является повышенное содержание мелких, взвешенных частиц в фильтрате, особенно явно проявляющееся в начале адсорбции (первые 10-15 минут). Данный факт крайне важно принимать во внимание при использовании цельной неочищенной цеолитсодержащей породы в сорбционных процессах.

Заключение

При проведении экспериментов для исследования механизмов сорбции ионов металлов (хром Cr(III), железо Fe(III), цинк Zn(II), медь Cu(II), кадмий Cd(II), никель Ni(II)) в качестве сорбентов был изучен цеолит Татарско-Шатрашанского месторождения размером фракции 0,2-0,8 мм и 0,8-2,5 мм.

Оценка адсорбционной емкости металлов цеолитсодержащей породой установила, что значения емкости варьируются. Наиболее высокие показатели для образца с размером частиц 0,2-0,8 мм зафиксированы для ионов меди (II) и цинка (II), достигая 96%, в то время как наименьшие значения наблюдаются для свинца (II) и хрома (III). Образец с фракцией 0,8-2,5 мм демонстрирует высокую адсорбционную способность по отношению к ионам меди (II) - 95% и цинка (II) - 94%. Высокая степень адсорбции сохраняется для ионов никеля (II) и хрома (III), достигая 91%.

Оценка степени регенерации отработанных образцов показала, что для образца с размером частиц 0,2-0,8 мм степень восстановления сорбции в среднем составила 90,6%, а для образца фракции 0,8-2,5 мм – 85,5%, что позволяет рекомендовать цеолит Татарско-Шатрашанского месторождения для очистки сточных вод гальванического производства.

Научные исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках исполнения обязательств по Соглашению № 075-03-2025-335 от «16» января 2025 г. (номер темы FZSU-2023-0005).

Литература

1. M.Barkan, A.Kornev, Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2, 17–24 (2018).

2. С. С. Виноградов, Гальванотехника и обработка поверхности, 3, 1998, 181-184(1998).
3. A. Azimi, A. Azari, M. Rezakazemi, M. Ansarpour, ChemBioEng Rev, 4, 1–24 (2017).
4. T.A. Khan, S.A. Chaudhry, I. Ali, Journal of Molecular Liquids, 202, 165-175 (2015) (DOI: 10.1016/j.molliq.2014.12.021).
5. А.А. Кроик, О.Н. Шрамко, Н.В. Белоус, Химия и технология воды. 1999. 21. №3. 310 с.
6. Ю.П. Хранилов, ВятГТУ, 34-37 (2000).
7. М.А. Barakat, Arabian Journal of Chemistry, 363-364 (2010) (DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.07.019).
8. E. Abdel Salam Omar, A. Reiad Neama, M. ElShafei Maha, Journal of Advanced Research, 2, 4, 298-299 (2011) (DOI:10.1016/j.jare.2011.01.008).
9. Ю. Я. Филоненко, И. В. Глазунова, А. В. Бондаренко, Адсорбция: теоретические основы, адсорбенты, адсорбционные технологии. Липецк: ЛЭГИ, 2004, 104 с.
10. А. Ю. Гончарук, А. П. Ильин, Химия и технология воды, 26, 3, 287-298 (2004).
11. T.A. Kurniawan, G.Y.S. Chan, W.H. Lo, S. Babel, Chemical Engineering Journal, 118, 83-98 (2006) (DOI: 10.1016/j.cej.2006.01.015).
12. T.A. Kurniawan, S. Babel, Proceedings of the 2nd Regional Conference on Energy Technology Towards a Clean Environment. 2002. P.9-18.
13. I. Dobrevsky, M. Todorova-Dimova, T. Panayotova, Desalination, 108, 277-280 (1996) (DOI: 10.1016/S0011-9164(97)00036-2).
14. А.Ф. Семенов, Е.Ю. Либерман, В.А. Колесников, Успехи в химии и химической технологии, 4, 83-85 (2020).
15. M. Al-Anbera, Z.A. Al-Anberb, Desalination, 225, 70-81 (2008) (DOI: 10.1016/j.desal.2007.07.006).
16. N. Rajić, Dj. Stojaković, M. Jovanović, Logar N. Zubukovac, M. Mazaj, V. Kaučić, Applied Surface Science, 257, 5, 1524-1532 (2010) (DOI:10.1016/S0169-1317(01)00032-1).
17. M.A. Shavandi, Z. Haddadian, M.H.S. Ismail, N. Abdullah, Z.Z. Abidin, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 43, 5, 750-759 (2012) (DOI:10.1016/j.tjice.2012.02.014).
18. Е.Ф. Лозинская, Т.Н. Митракова, Н.А. Жиляева, Auditorium, 2014, 1, 5-10 (2014).
19. О.Л. Лухнева. Автореф. Дисс. кан. техн. наук, Иркутский гос. техн. ун-т. Иркутск, 2010. 20 с.
20. Э.М. Кац, Природные цеолиты России: тез. докл. респ. совещ. 25 – 27 ноября 1991 г. Новосибирск. 1992. Т. 1. С. 103-106.
21. А.Д. Чугунов, Е.Г. Филатова, В.А. Чебунин, Современные технологии и научно-технический прогресс, 10, 75-76 (2023).
22. Г.А. Мамедова, Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация, 1, 16-20 (2016).

References

1. M.Barkan, A.Kornev, Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2, 17–24 (2018).
2. S. S. Vinogradov, Galvanotechnics and surface treatment, 3, 1998, 181-184(1998).
3. A. Azimi, A. Azari, M. Rezakazemi, M. Ansarpour, ChemBioEng Rev, 4, 1–24 (2017).
4. T.A. Khan, S.A. Chaudhry, I. Ali, Journal of Molecular Liquids, 202, 165-175 (2015) (DOI: 10.1016/j.molliq.2014.12.021).
5. А.А. Кроик, О.Н. Шрамко, Н.В. Белоус, Chemistry and technology of water. 1999. 21. No. 3. 310 pp.
6. Yu.P. Khranilov, VyatSTU, 34-37 (2000).

7. M.A. Barakat, Arabian Journal of Chemistry, 363-364 (2010) (DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.07.019).
8. E. Abdel Salam Omar, A. Reiad Neama, M. ElShafei Maha, Journal of Advanced Research, 2, 4, 298-299 (2011) (DOI: 10.1016/j.jare.2011.01.008).
9. Yu. Ya. Filonenko, I. V. Glazunova, A. V. Bondarenko, Adsorption: Theoretical Foundations, Adsorbents, Adsorption Technologies. Lipetsk: LEGI, 2004, 104 p.
10. A. Yu. Goncharuk, A. P. Ilyin, Chemistry and Technology of Water, 26, 3, 287-298 (2004).
11. T.A. Kurniawan, G.Y.S. Chan, W.H. Lo, S. Babel, Chemical Engineering Journal, 118, 83-98 (2006) (DOI: 10.1016/j.cej.2006.01.015).
12. T.A. Kurniawan, S. Babel, Proceedings of the 2nd Regional Conference on Energy Technology Towards a Clean Environment. 2002. P.9-18.
13. I. Dobrevsky, M. Todorova-Dimova, T. Panayotova, Desalination, 108, 277-280 (1996) (DOI: 10.1016/S0011-9164(97)00036-2).
14. 37. A.F. Semenov, E.Yu. Liberman, V.A. Kolesnikov, Advances in Chemistry and Chemical Technology, 4, 83-85 (2020).
15. M. Al-Anbera, Z.A. Al-Anberb, Desalination, 225, 70-81 (2008) (DOI: 10.1016/j.desal.2007.07.006).
16. N. Rajić, Dj. Stojaković, M. Jovanović, Logar N. Zubukovec, M. Mazaj, V. Kaučić, Applied Surface Science, 257, 5, 1524-1532 (2010) (DOI: 10.1016/S0169-1317(01)00032-1).
17. M.A. Shavandi, Z. Haddadian, M.H.S. Ismail, N. Abdullah, Z.Z. Abidin, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 43, 5, 750-759 (2012) (DOI: 10.1016/j.jtice.2012.02.014).
18. E.F. Lozinskaya, T.N. Mitrakova, N.A. Zhilyaeva, Auditorium, 2014, 1, 5-10 (2014).
19. O.L. Lukhneva. Abstract of Cand. Sci. (Eng.) Diss., Irkutsk State Technical University. Irkutsk, 2010. 20 p.
20. E.M. Katz, Natural Zeolites of Russia: Abstract of the Report of the Rep. Meeting, November 25-27, 1991, Novosibirsk. 1992. Vol. 1, pp. 103-106.
21. A.D. Chugunov, E.G. Filatova, V.A. Chebunin, Modern Technologies and Scientific and Technical Progress, 10, 75-76 (2023).
22. G.A. Mamedova, Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy, 1, 16-20 (2016).

© Ю. А. Тунакова – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой Общей химии и экологии (ОХЭ), Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева (КНИТУ им. А.Н. Туполева), Казань, Россия, juliaprof@mail.ru; Г. Н. Габдрахманова – к.х.н., старший преподаватель кафедры ОХЭ, КНИТУ им. А.Н. Туполева, gulnarushka92@mail.ru; В. С. Валиев – с.н.с. лаб. Биогеохимии, Институт проблем экологии и недропользования АН РТ, РФ, Казань, Россия, podrost@mail.ru; А. С. Зиганшина – к.х.н., доцент кафедры Технологий пластических масс, Казанский национальный исследовательский технологический университет.

© Yu. A. Tunakova – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Head of the Department of General Chemistry and Ecology (GCE), Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev (KNRTU named after A.N. Tupolev), Kazan, Russia, juliaprof@mail.ru; G. N. Gabdrakhmanova – PhD (Chemical Sci.), Senior Lecturer of the GCE department, KNRTU named after A.N. Tupolev, gulnarushka92@mail.ru; V. S. Valiev – Senior Researcher, Biogeochemistry Laboratory, Institute of Ecology and Subsurface Resources Problems, Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, Russian Federation, Kazan, Russia, podrost@mail.ru; A. S. Ziganshina – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the Department of Plastics Technologies of Kazan National Research Technological University.

Дата поступления рукописи в редакцию – 15.10.25.

Дата принятия рукописи в печать – 30.10.25.