



Научная статья

УДК 628.161.3:549.7

DOI: 10.52957/27821900_2022_02_08

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ МАГНЕТИТА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

**В. Е. Копылова, Р. Э. Калаев, С. З. Калаева, Н. Л. Маркелова,
А. М. Геннадьева, М. Е. Соловьев**

Вероника Евгеньевна Копылова, магистрант; Рамиль Эйвазович Калаев, магистрант; Сахиба Зияддин кзы Калаева, канд. техн. наук, доцент; Надежда Леонидовна Маркелова, канд. техн. наук, доцент; Алена Максимовна Геннадьева, аспирант; Михаил Евгеньевич Соловьев, д-р физ.-мат. наук, профессор Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, kopilovave.17@edu.ystu.ru ram0299@yandex.ru; kalaevasz@ystu.ru; gurylevanl@ystu.ru; gennadivalena@gmail.com; m.e.soloviev@gmail.com

Ключевые слова:

дисперсионный анализ, регрессионный анализ, магнетит, железосодержащий отход, ионы тяжелых металлов, адсорбция

Аннотация: Описано исследование эффективности применения магнетита из техногенных отходов для очистки промывных сточных вод от ионов тяжелых металлов. Выполнен дисперсионный анализ, в ходе которого была проведена оценка значимости влияния основных факторов, влияющих на эффективность очистки отходов.

Для цитирования:

Копылова В.Е., Калаев Р.Э., Калаева С.З., Маркелова Н.Л., Геннадьева А.М., Соловьев М.Е. Исследование эффективности очистки воды от ионов тяжелых металлов с помощью магнетита, полученного из техногенных отходов // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, вып. 2. С. 8-16 . URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no2>

Введение

В настоящее время не существует единого метода очистки сточных вод по всем видам загрязнения. Очистка сточных вод ведется суммой различных методов, т.к. появляются новые вещества, новые технологические процессы, при которых возникают новые композиции. Выбор метода зависит от состава сточных вод, концентрации загрязнений, необходимости и возможности повторного использования очищенной воды, режима поступления.

Гальваническое производство считается едва ли не самым опасным источником, негативно отражающимся на состоянии окружающей среды. Основная опасность грозит различным водоемам. При таком производстве образуется много сточной воды, которая и представляет максимальный уровень угрозы. В этой воде содержится множество



примесей с тяжелыми металлами, присутствует щелочной состав и прочие высокотоксичные соединения [1].

В машиностроении широко применяется технология нанесения гальванических покрытий [2]. При химических покрытиях и подготовительных операциях потери химикатов с промывными водами иногда в десятки раз превышают их расход на обработку поверхности [3]. Расход воды на промывку после подготовительных операций в 3-7 раз превышает расход воды на промывку после гальванических покрытий [4].

Основные вещества, подлежащие обезвреживанию – шестивалентные соединения хрома, цианиды (CN^-), ионы тяжелых и цветных металлов: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} .

На данный момент известно несколько методов очистки воды от различных загрязнений с использованием магнетита, выступающего в роли сорбента, либо являющегося элементом, встраиваемым в различные сорбенты [5]. Магнетит применяют в качестве активного слоя проточных фильтров [6], либо в качестве сорбента с дальнейшим удалением связанных частиц средствами магнитной сепарации [7].

В современном мире новизна методов по очистке гальванических стоков является самым главным критерием, именно поэтому очистка вод от ионов тяжелых металлов после гальванических цехов с помощью магнетита становится актуальным у предприятий. Главный плюс в том, что сам магнетит получен из техногенных отходов, отличается дешевизной, экологичностью и высокой степенью очистки.

Целью настоящей работы является исследование эффективности применения магнетита из техногенных отходов для очистки промывных сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Магнетит был получен способом термовосстановительной углеродной обработки железосодержащего отхода (ЖСО). В качестве углеродсодержащего восстановителя применен отход активированного угля из Федерального классификационного каталога отходов: код 4.42.104.01.49.5 «Уголь активированный, отработанный при осушке воздуха и газов, не загрязненный опасными веществами». Отработанный активированный уголь измельчался, просеивался через сито со стороной ячейки 63 мкм и вводился в пасту ЖСО в расчете на сухое вещество как 1:2. Для создания инертной среды при его разложении при температурах восстановления добавлялся карбонат натрия. Тепловая обработка полученной смеси производилась в трехзонной вращающейся прокалочной печи: 1-я зона - нагрев до температуры 900 °С, 2-я зона выдержка в течение часа при температуре 900 °С, 3-я зона – охлаждение до температуры 50 °С.

Для статистического анализа результатов использовались методы дисперсионного и регрессионного анализа [8].

Основная часть

Объектами исследования служили промышленные (техногенные) отходы (пыль с электрофильтров череповецкого металлургического завода ОАО «Северсталь», гальваношлам, осадок обезжелезивания подземной воды), магнетит, полученный из отходов, а также промывная сточная вода гальваники.



Основные характеристики загрязняющих веществ гальванического производства заданного состава приведены в таблице 1 [9]. Физико-химические свойства железосодержащих отходов приведены в таблице 2 [10].

Таблица 1. Характеристика загрязняющих веществ

Вещество	ПДК (мг/дм ³)	Класс опасности	Источники поступления	Воздействие на организм
Медь Cu ²⁺	0,5	3	Гальванический цех, меднение	Мутагенное и токсичное действие. Оказывает раздражающее действие на слизистые оболочки верхних дыхательных путей.
Кадмий Cd ²⁺	0,001	2	Гальванический цех, кадмирование, коррозия труб с гальваническим покрытием	Увеличение сердечно-сосудистой заболеваемости (КВЗ), почечной, онкологической заболеваемости, нарушение ОМЦ, течение беременности и родов, мертворождаемость, повреждение костной ткани.
Никель Ni ²⁺	0,5	3	Гальванический цех, никелирование	Повышение возбудимости центральной и вегетативной нервной системы, отеки легких и мозга, тахикардия, анемия, рак легких.

Таблица 2. Физико-химические свойства железосодержащих отходов

Наименование показателей	Отход ОАО «Северсталь»	ГШ «Вымпел» г. Рыбинск	ГШ Ярославского судостроительного завода)	Отход Оленегорского ГОК	Отход ОАО «Северсталь» (после травления)	Осадок после обезжелез. подз. воды
FeO	2,1±0,50	-	-	26,7±0,70	47,8±5,60	-
Fe ₂ O ₃	76,96±0,77	51,7±2,60	55,7±2,80	63,4±1,90	1,6±1,00	60,20
CaO	2,15±1,34	2,9±0,40	8,1±1,20	0,60±0,008	0,09±0,05	14,30
Na ₂ O	0,14±0,07	-	-	0,063±0,001	-	-
ZnO	3,17±0,76	3,87±1,00	2,60±0,70	-	-	12,20
C _{общ}	0,44±0,05	-	-	-	-	-
CuO	0,22±0,01	0,33±0,09	0,10±0,06	-	-	0,58
P ₂ O ₅	0,15±0,01	-	-	0,025±0,001	-	-
SiO ₂	1,59±0,35	-	-	7,75±1,10	-	4,10
Cr _{общ}	-	1,84±0,87	2,9±1,20	-	-	-
NiO	следы	0,15±0,10	0,41±0,30	-	-	0,25
H ₂ SO ₄ своб.	-	-	-	-	2,9±0,02	-
MgO	-	-	-	-	-	7,80
Потери при прокаливании 600 °С, %	2,1±0,50	24,8±1,90	21,0±2,10	0,53±0,10	45,8±0,30	
Массовая доля нерастворенных в HCl веществ, %	10,10±4,60	6,8±0,20	5,53±0,30	-	1,81±0,010	
Массовая доля растворимых в воде веществ, %	1,2±0,30	7,6±0,50	3,7±0,90	0,9±0,50	-	



Исследование магнитных свойств полученной магнитной фазы и магнитных жидкостей было проведено на вибрационном магнитометре [11], схема которого приведена на рис. 1.

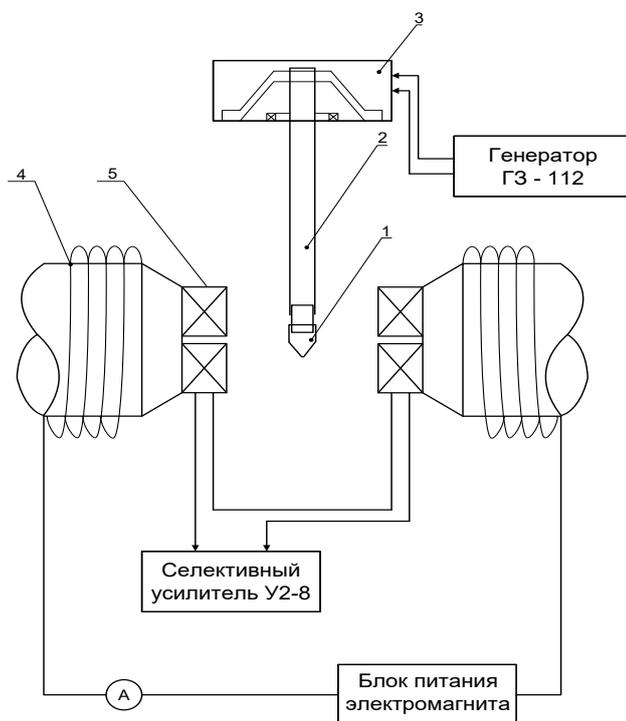


Рис. 1. Схема вибрационного магнитометра: 1 - кювета с образцом; 2 - стержень из немагнитного материала; 3 - вибратор; 4 - электромагнит; 5 - измерительные катушки

Образец 1, представляющий собой кювету с магнитной жидкостью [12] или ее дисперсной фазой, прикреплялся к концу стержня из немагнитного материала 2. Другой конец стержня был жестко связан с диффузором электромагнитного вибратора 3. Питание вибратора осуществлялось от низкочастотного генератора сигналов ГЗ-112. Образец помещался между полюсами электромагнита 4.

Между полюсными наконечниками электромагнита укреплялись четыре одинаковые измерительные катушки, включенные попарно навстречу друг другу 5, в которых при колебаниях образца (с частотой 81 Гц) наводилась ЭДС индукции, пропорциональная намагниченности насыщения образца. Этот сигнал подавался на вход селективного усилителя У2-8 и регистрировался.

Установка калибровалась с помощью образца, взятого за эталон (электролитический никель массой 56 мг). Чувствительность установки составляла $4 \cdot 10^{-3}$ А·м²/кг, погрешность измерений не превышала 3%.

Эффективность очистки промывных сточных вод осуществлялась путем определения концентрации тяжелых металлов в образцах до и после очистки стандартными методами [13-17]. При этом концентрацию ионов тяжелых металлов оценивали на основании градуировочной зависимости концентраций стандартных растворов C от их оптической плотности D , измеренной с использованием фотоколориметра КФК-2. Данные зависимости аппроксимировали линейным уравнением регрессии

$$C = kD, \quad (1)$$



где k – коэффициент линейной регрессии, вычисляемый методом наименьших квадратов на основании выборок, полученных на стандартных растворах.

Концентрацию исследуемого раствора определяли подстановкой в уравнение (1) его оптической плотности.

В ходе исследования методом дисперсионного анализа была проведена оценка значимости влияния основных факторов, влияющих на эффективность очистки отходов.

В таблице 3 приведены результаты дисперсионного анализа по оценке значимости влияния на эффективность очистки соотношения магнетита и ионов хрома (VI).

Таблица 3. Проверка значимости влияния соотношения магнетита и ионов хрома (VI) на эффективности очистки (в %)

Параллельные измерения	Соотношение Cr (VI)/магнетит					
	1/2	1/4	1/6	1/8	0,1	0
Опыт 1	4,546	28,563	66,334	85	86,997	88,032
Опыт 2	5,01	26,775	68,245	86 2/3	88,035	89,01
Опыт 3	4,889	29,64	66	85 3/7	87,495	87,5
Опыт 4	5,026	30,005	67,211	86,422	87,3	88,1
Средние	4,868	28,746	66,948	85,874	87,457	88,161
Дисперсии	0,050	2,101	1,009	0,626	0,191	0,393
Дисперсия фактора ошибки	0,728					
Дисперсия фактора	7536,356					
Отношение дисперсий F	10350,579					
Критическое значение	2,621					
Вывод о значимости	ЗНАЧИМО					

При таком расположении откликов (степень очистки) в таблице рассеивание между столбцами обуславливается влиянием фактора (соотношение Cr (VI)/магнетит), рассеивание внутри столбцов – влиянием случайных факторов.

Действие фактора случайности проявляется в рассеивании откликов на каждом уровне фактора относительно среднего \hat{y}_i .

$$\hat{y}_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n y_{ji} \quad (2)$$

Оценить фактор случайности можно, вычислив дисперсии воспроизводимости на каждом уровне фактора:

$$s_{\varepsilon l}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (y_{ji} - \hat{y}_i)^2 \quad (3)$$

Обычно при проведении дисперсионного анализа, считается, что точность измерения отклика не меняется в разных опытах. Поэтому дисперсии $s_{\varepsilon l}^2$ должны являться оценкой одной и той же генеральной дисперсии σ_{ε}^2 . Проверить это можно, сравнив значимость различия максимальной и минимальной из дисперсий $s_{\varepsilon l}^2$ по критерию Фишера. Различие будет незначимым при выполнении неравенства:

$$\frac{s_{\varepsilon \max}^2}{s_{\varepsilon \min}^2} \leq F(n-1, n-1, q), \quad (4)$$



где $F(n - 1, n - 1, q)$ – квантиль распределения Фишера для числа степеней свободы сравниваемых дисперсий $l_1 = n - 1$, $l_2 = n - 1$ и выбранного уровня значимости q .

Если неравенство выполняется, то и все остальные дисперсии также различаются незначимо и их можно усреднить, вычислив, таким образом, дисперсию ошибки:

$$s_{\varepsilon}^2 = \frac{1}{k} \sum_{l=1}^k s_{\varepsilon l}^2. \quad (5)$$

Влияние фактора можно оценить с помощью дисперсии:

$$s^2 = \frac{n}{k - 1} \sum_{l=1}^k (\bar{y}_l - \bar{y})^2, \quad (6)$$

где \bar{y} – среднее всех наблюдений

Для проверки значимости влияния фактора на дисперсию s^2 необходимо сравнить по критерию Фишера с дисперсией ошибки s_{ε}^2 :

$$\frac{s^2}{s_{\varepsilon}^2} \leq F(n - 1, n - 1, q). \quad (7)$$

Если неравенство (7) не выполняется, то нуль-гипотеза о значимости различия дисперсий s^2 и s_{ε}^2 отвергается, и влияние фактора следует признать существенным [8].

Исходя из данных таблицы 3 можно сделать вывод о том, что при соотношении магнетита и ионов хрома (VI), равном 1/8, 1/10 и 1/15, наблюдается наиболее высокая степень очистки.

Аналогично проводился дисперсионный анализ зависимости эффективности очистки сточных вод от времени прокаливания магнетита. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. Проверка значимости влияния времени прокаливания магнетита при $T = 900$ °С на эффективности очистки (в %)

Параллельные измерения	Время прокаливания, ч			
	1	2	3	4
Опыт 1	86,974	80,997	2,16	1,05
Опыт 2	87,353	81,267	1,97	0,873
Опыт 3	88,02	83,4	1,993	1,134
Опыт 4	87,22	81,315	2,018	1,15
Средние	87,392	81,745	2,035	1,052
Дисперсии	0,200	1,237	0,007	0,016
Дисперсия фактора ошибки	0,365			
Дисперсия фактора	9212,716			
Отношение дисперсий F	25226,490			
Критическое значение	3,239			
Вывод о значимости	ЗНАЧИМО			

Из таблицы 4 видно, что при использовании магнетита, прокаленного более 2 ч эффективность очистки промывных сточных вод резко падает. Более эффективно и экономично использование магнетита, прокаленного в течение 1 ч при температуре 900 °С.



Далее была исследована зависимость эффективности очистки воды от времени перемешивания и встряхивания с адсорбентом (магнетитом).

Как следует из результатов анализа эффективная степень очистки 89% обеспечивается при использовании мешалки и времени перемешивания 15 минут. При встряхивании эффективность очистки воды составляет 85%.

В ходе работы было исследовано влияние активации магнетита на эффективность очистки сточных вод. Активация проводилась в переменном магнитном поле.

В качестве исследуемых адсорбентов при очистке хромсодержащих сточных вод были использованы активированные и неактивированный магнетиты, полученные из железосодержащих отходов. Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5. Проверка значимости влияния активации магнетита на эффективности очистки хромсодержащих сточных вод (в %)

Параллельные измерения	Без активации	Активированный "Контур"	Активированный "СВЧ-печь"
		1, мин	2, мин
Опыт 1	88,549	97,11	93,041
Опыт 2	89,117	96,142	90,959
Опыт 3	89,02	98,061	92,431
Опыт 4	89,23	96,037	92,415
Средние	88,979	96,838	92,736
Дисперсии	0,090	0,899	0,186
Дисперсия фактора ошибки		0,391	
Дисперсия фактора А		46,347	
Отношение дисперсий F		118,416	
Критическое значение		4,459	
Вывод о значимости		ЗНАЧИМО	

Как видно из таблицы 5, наиболее высокая эффективность достигается при использовании сорбента-магнетита, активированного на установке «Контур» (напряжение – 75 В, частота – 50 Гц, магнитная индукция – 0,11 Тл, время – 2 мин) и составляет 96%.

Важно отметить, что полнота очистки более 90% достигается на частицах магнетита, имеющего оболочку из гидроксидов железа (II). В ферромагнитной суспензии образующийся гидроксид хрома (III) прочно удерживается на магнетите. Оболочка состоит из гидроксильных ионов и гидроксидов железа (II), который, как уже было сказано, и способствует восстановлению Cr^{6+} в Cr^{3+} . Основные силы взаимодействия при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием в качестве реагента осадителя магнетита являются силы адгезии за счет ионно-электростатических, магнитных и молекулярных взаимодействий.

Полученный магнетит также использовался для очистки никельсодержащих, медьсодержащих и цинксодержащих сточных вод. Эффективность очистки сточных вод представлены в таблице 6.



Таблица 6. Проверка значимости влияния ионов тяжелых металлов на эффективность очистки сточных вод (СВ) магнетитом (в %)

Параллельные измерения	Сточная вода с ионами тяжелых металлов		
	Никельсодержащая СВ	Цинксодержащая СВ	Медьсодержащая СВ
Опыт 1	40,749	92,36	89,524
Опыт 2	44,994	95,84	90,675
Опыт 3	46,095	96,092	92,846
Опыт 4	48,15	96,753	93,22
Средние	44,998	94,557	91,566
Дисперсии	14,596	9,649	3,113
Дисперсия фактора ошибки		9,119	
Дисперсия фактора А		2316,794	
Отношение дисперсий <i>F</i>		254,052	
Критическое значение		4,459	
Вывод о значимости		ЗНАЧИМО	

Низкая эффективность очистки никельсодержащих сточных вод, возможно, объясняется влиянием мешающих ионов при анализе очищенной воды (анализ воды проводили и фотометрическим с диметилглиоксимом и тетриметрическим методами) [18].

Выводы и рекомендации

1. Одной из актуальных проблем промышленных предприятий, имеющих в своем технологическом цикле гальванические процессы, остается проблема глубокой очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Отработанные сточные воды гальванического производства считаются многоэлементными. Ведущими веществами, представляющими угрозу для окружающей среды, считаются хром, цинк, медь, никель. В настоящее время для очистки промышленных сточных вод большое внимание уделяется сорбционным методам. Одним из актуальных направлений считается получение относительно недорогих сорбционных материалов. Использование магнетита, полученного из техногенных отходов, может быть эффективно для выполнения задач очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

2. Проведена оценка физико-химических свойств техногенных железосодержащих отходов, использованных в качестве вторичных материальных ресурсов для производства магнетита. Показано, что отходы содержат в своем составе более 50% ионов железа в пересчете на Fe_2O_3 .

3. Исследована возможность применения полученного магнетита в качестве адсорбента для очистки воды от ионов тяжелых металлов. Главным достоинством данного адсорбента является его дешевизна, доступность и большие располагаемые объемы. Кроме того, магнетит характеризуется способностью осаждаться в магнитном поле, что упрощает выделение его из очищенной воды.

4. Показана высокая эффективность очистки сточных вод содержащих ионы тяжелых металлов. Для хромсодержащих, цинксодержащих, медьсодержащих сточных вод эффективность очистки составила 90-96%.



5. Доказано, что активация магнетита в электромагнитном поле увеличивает эффективность очистки воды на 5-7%.

Список источников

1. Dubrovskaya O.G., Kulagin V.A., Kurilina T.A., Li F.Ch. Application of modified sorption material for efficient wastewater treatment of galvanic production // *Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies*. 2017. Vol. 10, no 5. P. 621-630. DOI: 10.17516/1999-494X-2017-10-5-621-630.
2. Баранов А.Н., Михайлов Б.Н., Михайлов Р.В. Технология нанесения гальванических покрытий. Иркутск: Изд-во Иркутского нац. исслед. техн. ун-та, 2017.
3. Виноградов О.С., Виноградова Н.А. Сокращение ресурсопотребления на промывочных операциях гальванических производств // *XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс*. 2017. № 5-6 (39-40). С. 11-17.
4. Алекина Е.В., Сумарченкова И.А. Анализ методов очистки сточных вод, используемых на машиностроительных предприятиях // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. 2016. № 1 (97). С. 56-61.
5. Калаева С.З., Маркелова Н.Л., Геннадьева А.М., Калаев Р.Э., Копылова В.Е. Электрохимический способ получения магнетита для очистки сточных вод // *От химии к технологиям шаг за шагом*. 2021. Т. 2, № 4. С. 18-24. DOI: 10.52957/27821900_2021_04_18. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021-2-4>
6. Гаращенко В.И., Астрелин И.М., Гаращенко А.В. Исследование активных параметров процесса магнитной очистки водных сред теплоэнергетики // *Вода и экология: проблемы и решения*. 2014. № 4 (60). С. 10-24.
7. Жакина А.Х., Арнт О.В., Василец Е.П., Шур В.Я., Волегов А.С. Магнитоактивное соединение на основе гуминовой кислоты и магнетита в качестве сорбента для тяжелых металлов // *Журнал прикладной химии*. 2020. Т. 93, № 9. С. 1317-1322. DOI: 10.31857/S004446182009008X.
8. Соловьев М.Е. Экспериментально-статистические методы в химико-технологических исследованиях с использованием программных средств Open Source. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2012. 1 электрон. опт. диск.
9. Вахнюк И.А., Кириченко К.Ю., Голохваст К.С., Шабалина Е.Г. Обзор исследований воздействия факторов гальванического производства на человека и окружающую среду // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2021. Т. 29, № 1. С. 9-22. DOI: 10.47188/0869-5326_2021_29_1_9.
10. Лукашевич О.Д., Алгунова И.В., Саркисов Ю.С. Физико-химические аспекты комплексного использования осадков промывных вод // *Вестник Томского гос. арх.-строит. ун-та*. 2004. № 1 (9). С. 129-145.
11. Foner, S. Versatile and sensitive vibrating – sample magnetometer // *Review of Scientific Instruments*. 1959. No 30. P. 548-557.
12. Байбуртский Ф.С. Магнитные жидкости: способы получения и области применения // *Химия и химии*. 2002. № 3. С. 24.
13. ГОСТ 31956-2012. Методы определения содержания хрома (VI) и общего хрома.
14. ГОСТ 27981.5-2015. Медь высокой частоты. Фотометрические методы анализа.
15. ГОСТ 6689.2-92. Никель. Сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения никеля.
16. ГОСТ 12697.9-77. Алюминий. Методы определения цинка.
17. ГОСТ 12352-81. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения никеля.
18. Дмитриев К.Е., Мухин А.С., Коротнева И.С., Соловьев М.Е. Моделирование кинетики биоразложения полимерных композиций на основе полиизопрена с органическими наполнителями // *Математические методы в технологиях и технике*. 2021. № 6. С. 86-89. DOI 10.52348/2712-8873_ММТТ_2021_6_86/

Поступила в редакцию 28.03.2022

Одобрена после рецензирования 06.06.2022

Принята к опубликованию 06.06.2022