

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Ю. А. Суворова✉

*Кафедра «Природопользование и защита окружающей среды»,
suvorovaya@mail.ru, ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия*

Ключевые слова: ионы тяжелых металлов; кальцийсодержащие отходы; сточные воды; химический метод очистки.

Аннотация: Показана необходимость очистки сточных вод (СВ) от ионов тяжелых металлов для сохранения безопасности окружающей среды и здоровья человека. Отмечено, что самым распространенным методом очистки СВ от ионов тяжелых металлов является химический. Выявлено, что применение данного метода имеет недостатки, связанные с необходимостью использования дорогостоящих реагентов при их большом расходе. Методами термогравиметрического анализа и количественного химического анализа установлено, что шлам водоподготовки речной воды предприятия топливно-энергетического комплекса г. Тамбова представляет собой кальцийсодержащий отход и на 80 – 88 % по массе состоит из карбонатов кальция и магния. Отмечена возможность использования кальцийсодержащего отхода для очистки СВ машиностроительного предприятия от ионов цинка.

Введение

Эффективная очистка сточных вод (СВ) от ионов тяжелых металлов является обязательным условием их спуска в водоемы для обеспечения экологической безопасности окружающей среды. Источниками поступления ионов тяжелых металлов в СВ являются промышленные предприятия машиностроительной, химической, горно-металлургической отраслей, особенно по обработке цветных металлов, топливно-энергетические комплексы. Ионы тяжелых металлов, такие как Zn, Fe, Mn, Co, Cd, Pb, Cr, Ni и другие, оказывают токсичное действие на живые организмы. Попадая со сточными водами в окружающую природную среду – водоемы, почву, они адсорбируются в органическом веществе природных экосистем, включаются в пищевые цепочки. Оказываясь в организме человека, соединения тяжелых металлов вызывают расстройства центральной нервной системы, токсикозы, аллергии, онкологические заболевания, сердечнососудистые заболевания, нарушение работы желудочно-кишечного тракта.

В связи с этим разработка эффективных технологий очистки СВ от ионов тяжелых металлов – актуальная задача в условиях научно-технологической модернизации региональных природо-промышленных систем.

Для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов применяют различные методы – химический, сорбционный, ионообменный, электрохимический, обратный осмос. Одним из самых распространенных является химический (реагентный) метод, предполагающий перевод растворимых соединений тяжелых метал-

лов в нерастворимые путем химического осаждения при проведении реакций по обменному механизму. Осаждение образующихся в процессе очистки нерастворимых соединений осуществляется в отстойниках [1, 2].

Для реализации метода используют химические соединения – гидроксиды и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов – NaOH, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, Na₂CO₃, CaCO₃, MgCO₃. Применение данного метода имеет недостатки, связанные с необходимостью использования достаточно дорогостоящих реагентов при их высоком расходе. В то же время в настоящий момент в ряде технологических процессов образуются отходы, содержащие необходимые для осаждения ионов тяжелых металлов химические соединения [3, 4].

Так, шлам водоподготовки речной воды предприятия топливно-энергетического комплекса г. Тамбова представляет собой кальцийсодержащий отход, в настоящее время не используется, размещается на заводской территории. Отходы занимают значительные площади, а их содержание требует определенных эксплуатационных издержек, которые в числе прочего влияют на повышение себестоимости производства энергоносителей. Кроме того, они являются источником загрязнения окружающей среды. По мере роста количества отходов растет и площадь территорий эксплуатируемого объекта, отводимых под их размещение. Данная проблема характерна для многих предприятий топливно-энергетического комплекса.

В то же время на соседнем предприятии машиностроительного комплекса существует проблема повышенного содержания ионов цинка в СВ.

Цель работы – рассмотреть возможность использования кальцийсодержащего отхода для очистки СВ машиностроительного предприятия от ионов цинка. Для оценки такой возможности, прежде всего, необходимо оценить качественный и количественный химический состав шлама.

Экспериментальная часть

На предприятиях топливно-энергетического комплекса при водоподготовке на стадии снижения временной жесткости воды известкованием образуется нерастворимый осадок карбоната кальция.

Карбонатсодержащий шлам процесса известкования выводится из очистных сооружений, далее не используется, хранится на складских помещениях предприятия, занимая значительные площади. Объем карбонатсодержащего шлама водоподготовки весьма существенен. Так, на предприятии ПАО «Квадра» – «Тамбовская генерация» их образуется порядка 1,5 тыс. т/год.

Качественный состав образца шлама исследовали термогравиметрическим анализом с использованием прибора NetzschSTA 449F3. Термолиз проводили до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин. Результаты термогравиметрического анализа показали, что основная потеря массы исследуемого образца шлама происходит в две стадии: в интервале температур от 400 до 500 °С, что соответствует разложению гидроксида кальция, и в интервале от 600 до 700 °С, когда происходит разложение карбоната кальция (рис. 1). Кроме того, на кривой потери массы (ТГ) присутствует убыль массы образца до 100 °С, связанный с испарением свободной влаги.

Количественный состав образца шлама на содержание соединений кальция и магния, воды определяли химическим анализом в соответствии с методиками, изложенными в ГОСТ 22688–2018 «Известь строительная. Методы испытаний» (табл. 1). По данным анализа видно, что шлам сильно увлажнен (целесообразна его сушка перед дальнейшим использованием) и состоит в основном из соединений кальция. Установлено, что высушенный кальцийсодержащий отход на 80 – 88 % по массе состоит из карбонатов кальция и магния.

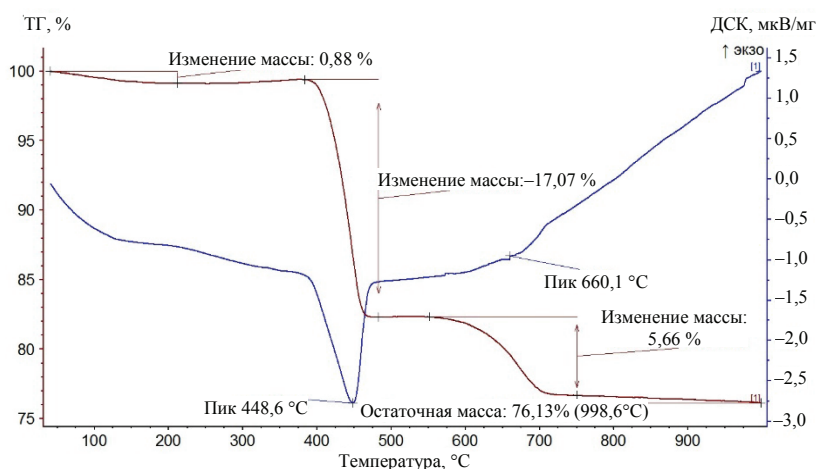


Рис. 1. Результаты термогравиметрического анализа образца кальцийсодержащего отхода

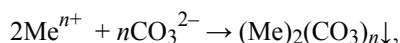
Таблица 1

Результаты химического анализа образца кальцийсодержащего отхода

Химическое соединение	Массовая доля, %
Кальций, кислоторастворимая форма	27,59
Магний, кислоторастворимая форма	3,47
Вода	42,34

Анализ полученных результатов

Для реализации реагентного метода очистки СВ от ионов тяжелых металлов используют химические соединения – гидроксиды и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов – NaOH, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, Na₂CO₃, CaCO₃, MgCO₃. Уравнение химической реакции в общем виде



где Me^{n+} – Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺.

Карбонатный метод широко применяется для удаления ионов тяжелых металлов, в частности, ионов цинка. Степень удаления тяжелых металлов карбонатом кальция из водных растворов составляет, %: Cd²⁺ – 99,98; Co²⁺ – 95,2; Cu²⁺ – 92,8; Fe²⁺ – 98,1; Mn²⁺ – 88,6; Ni²⁺ – 16,0; Pb²⁺ – 100; Zn²⁺ – 99,5 [1].

Взаимодействие сточной воды, содержащей Zn²⁺, и карбонатсодержащего шлама происходит по обменному механизму, при этом осуществляется процесс хемосорбции, в результате протекающей реакции образуется карбонат цинка.

Стехиометрический расчет по уравнению химической реакции показал, что для очистки до норм ПДК (0,01 мг/дм³ для воды водных объектов рыбохозяйственного значения) 1 дм³ сточной воды с концентрацией ионов цинка 0,4 мг/дм³ необходимо использовать 0,9 мг карбонатнокальциевого шлама, содержащего 80 % по массе карбоната кальция.

Технологическая схема очистки СВ, содержащих ионы цинка, с использованием шлама водоподготовки предприятия топливно-энергетического комплекса показана в виде блок-схемы на рис. 2.

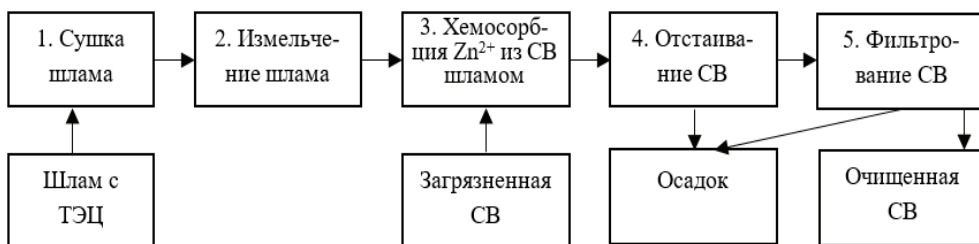


Рис. 2. Основные технологические стадии очистки СВ карбонатнокальциевым шламом

Для реализации предлагаемого способа очистки поступающий в качестве хемосорбента шлам предварительно сушат и измельчают, после чего подают в противоточный адсорбер. Сорбент поступает в аппарат сверху через входной патрубок, а отработанная часть сорбента отводится по нижнему патрубку. Сточная вода поступает снизу через входной патрубок, пройдя через слой сорбента, выходит сверху и подается в отстойник для отделения образовавшегося осадка карбоната кальция. Процесс более тонкой очистки от нерастворимого осадка осуществляется путем фильтрации.

Предлагаемая технологическая схема может быть применена для очистки СВ предприятий машиностроительной, химической и других отраслей, содержащих ионы тяжелых металлов. При этом дополнительно будет решена проблема утилизации карбонатсодержащего шлама водоподготовки и достигнуто снижение негативного воздействия отраслей топливно-энергетического комплекса на окружающую среду.

Заключение

Наиболее распространенный метод очистки сточных вод машиностроительного предприятия от ионов тяжелых металлов (в силу своей высокой эффективности и простоты реализации) – реагентный. Использование отходов в качестве реагентов для его реализации является перспективным направлением ресурсосбережения. Предложено осуществлять очистку сточной воды машиностроительного предприятия, содержащего ионы цинка, с использованием карбонатнокальциевого шлама предприятия топливно-энергетического комплекса.

Экспериментально исследовано, что карбонатнокальциевый шлам на 80 – 88 % по массе состоит из карбонатов кальция и магния (в пересчете на сухое вещество).

Список литературы

- Исаева, О. Ю. Исследование перспективных методов очистки сточных вод от тяжелых металлов с целью создания эколого-геохимических барьерных зон : автореф. дис. ... канд. техн. наук / О. Ю.Исаева. – Уфа, 2006. – 24 с.
- ИТС 8–2022. Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров), выполнении работ и оказании услуг на крупных предприятиях. – М., 2022. – 93 с. – URL : https://ндт-инфо.pf/wp-content/uploads/2022/12/its_8-2022_itog_utv.pdf (дата обращения: 01.09.2025).
- Королев, В. И. Российский опыт применения отходов химводоподготовки в хозяйственной деятельности: перспективы использования при обработке осадков сточных вод (обзорная статья) / В. И. Королев, Э. Р. Зверева // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2022. – Т. 24, № 6. – С. 47 – 62. doi: 10.30724/1998-9903-2022-24-6-47-62

4. Голубчиков, М. А. Очистка сточных вод от нефтепродуктов модифицированными адсорбентами на основе карбонатного шлама : автореф. дис. ... канд. техн. наук / М. А. Голубчиков. – Казань, 2015. – 16 с.

Assessing the Possibility of Using Calcium-containing Waste to Treat Wastewater from Heavy Metal Ions

Yu. A. Suvorova✉

*Department of Nature Management and Environmental Protection,
suvorovaya@mail.ru, TSTU, Tambov, Russia*

Keywords: heavy metal ions; calcium-containing waste; wastewater; chemical treatment.

Abstract: The need to treat wastewater from heavy metal ions is demonstrated to preserve environmental safety and human health. It is noted that chemical treatment is the most common method for removing heavy metal ions from wastewater. It is also revealed that this method has disadvantages associated with the need for expensive and high-consumption reagents. Thermogravimetric analysis and quantitative chemical analysis revealed that the sludge from river water treatment at the Tambov fuel and energy complex is a calcium-containing waste, consisting of 80 – 88 % calcium and magnesium carbonates by weight. The potential for using this calcium-containing waste to remove zinc ions from wastewater from a machine-building plant was demonstrated.

References

1. Isayeva O.Yu. *Extended abstract of Candidate's of Engineering thesis*, Ufa, 2006, 24 p. (In Russ.)
 2. Available at: https://ндт-инфо.рф/wp-content/uploads/2022/12/its_8-2022_itog_utv.pdf (accessed 01 September 2025).
 3. Korolev V.I., Zvereva E.R. [Russian experience of using chemical water treatment waste in economic activities: prospects for use in sewage sludge treatment (review article)], *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Problemy energetiki* [News of higher educational institutions. Problems of energy], 2022, vol. 24, no. 6, pp. 47-62. doi: 10.30724/1998-9903-2022-24-6-47-62 (In Russ., abstract in Eng.)
 4. Golubchikov M.A. *Extended abstract of Candidate's of Engineering thesis*, Kazan', 2015, 16 p. (In Russ.)
-

Bewertung der Möglichkeit, kalziumhaltige Abfälle zur Abwasserreinigung von Schwermetallionen zu nutzen

Zusammenfassung: Die Notwendigkeit der Abwasserreinigung von Schwermetallionen zum Schutz der Umwelt und der menschlichen Gesundheit ist aufgezeigt. Die chemische Abwasserbehandlung ist die gängigste Methode zur Entfernung von Schwermetallionen. Diese Methode hat jedoch Nachteile, darunter den Bedarf an teuren, verbrauchsintensiven Reagenzien. Thermogravimetrische und quantitative chemische Analysen ergaben, dass es sich bei

Flusswasseraufbereitungsschlamm aus einem Brennstoff- und Energiekomplex in Tambow um kalziumhaltigen Abfall handelt, der zu 80–88 Gewichtsprozent aus Kalzium- und Magnesiumcarbonaten besteht. Das Potenzial der Verwendung dieses kalziumhaltigen Abfalls zur Reinigung von Abwasser aus einem Maschinenbauwerk zur Entfernung von Zinkionen ist aufgezeigt.

Évaluation de la possibilité d'utiliser des déchets contenant du calcium pour le traitement des eaux usées provenant d'ions de métaux lourds

Résumé: Est montrée la nécessité de traiter les eaux usées à partir d'ions de métaux lourds pour préserver la sécurité de l'environnement et la santé humaine. Est noté que la méthode la plus courante de traitement des eaux usées à partir d'ions de métaux lourds est chimique. Est constaté que cette méthode présentait des inconvénients en raison de la nécessité d'utiliser des réactifs coûteux à forte consommation. Les méthodes d'analyse thermogravimétrique et d'analyse chimique quantitative ont établi que les boues de traitement de l'eau de la rivière de l'entreprise du complexe énergétique et énergétique de la ville de Tambov est un déchet contenant du calcium et est composé de 80 à 88% en poids de carbonates de calcium et de magnésium. Est notée la possibilité d'utiliser des déchets contenant du calcium pour traiter les eaux usées de l'entreprise de construction de machines à partir d'ions zinc.

Автор: *Суворова Юлия Александровна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Природопользование и защита окружающей среды», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия.