

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИНКА, МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОНАНОФИЛЬТРАЦИИ

© С. И. Лазарев<sup>1</sup>, И. В. Хорохорина<sup>1,\*</sup>, К. В. Шестаков<sup>2</sup>, Д. С. Лазарев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Тамбовский государственный технический университет,  
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106

<sup>2</sup> Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина,  
392000, г. Тамбов, ул. Интернациональная, д. 33

\* E-mail: kotelnikovirina@yandex.ru

Поступила в Редакцию 17 мая 2021 г.

После доработки 31 августа 2021 г.

Принята к публикации 14 сентября 2021 г.

*Работа посвящена извлечению цинка, меди, никеля и кобальта из сточных вод гальванических производств методом электронанофильтрации. Объектами исследования являлись нанофильтрационные мембраны отечественного производства ОПМН-К, ОПМН-П (ОАО «Владитор») и многокомпонентные технологические растворы и сточные воды гальванических линий, содержащие ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Получены зависимости коэффициентов задержания катионов металлов и удельного выходного потока от приложенного давления. Определена оптимальная плотность тока для проведения процесса электронанофильтрационного разделения сточных вод гальванических производств. Установлено, что с ростом трансмембранного давления как основной движущей силы процесса коэффициент задержания увеличивается, а при значениях, превышающих паспортные значения рабочего давления на 25%, коэффициент задержания начинает снижаться для обоих типов мембран. Рассчитаны числа переноса для исследуемых мембран по задерживаемым катионам. Отмечено, что задерживающая способность мембраны ОПМН-П выше, чем у мембраны ОПМН-К. Удельный выходной поток с ростом трансмембранного давления увеличивается за счет увеличения движущей силы процесса вследствие повышения скорости.*

Ключевые слова: электронанофильтрация; коэффициент задержания; удельный выходной поток; числа переноса; металлы

DOI: 10.31857/S0044461821080120

Гальваническое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения водных ресурсов, поскольку в гальванических сточных водах содержатся примеси тяжелых металлов, неорганических кислот, щелочей и других высокотоксичных соединений. Использование мембранных процессов разделения в сочетании с традиционными методами очистки сточных вод позволяет снизить концентрацию тяжелых металлов до безопасного уровня и получить экономический эффект для предприятия за счет повторного использования в технологическом цикле водных ресурсов и концентрата металлов. Для очистки сточных вод гальванической промышленности широкое применение нашли нанофильтрацион-

ные мембраны [1-4], механизм разделения в которых основан на стерическом (просеивание) и электрическом (эффект Доннана) эффектах. Преимущество нанофильтрационной мембраны перед другими типами мембран помимо наличия небольших полупроницаемых пор заключается в поверхностном заряде мембраны, что позволяет заряженным растворенным веществам, которые меньше пор мембраны, отталкиваться от стенок пор вместе с более крупными нейтральными растворенными веществами и солями.

Цель работы — исследование извлечения металлов цинка, меди, никеля и кобальта из сточных вод гальванических производств методом электронанофильтрации.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны отработанные технологические растворы гальванических линий предприятий г. Тамбова (табл. 1), содержащие ионы тяжелых металлов и нанофильтрационные мембраны ОПМН-К и ОПМН-П (ОАО «Владипор»). Данные мембраны являются низконапорными, высокопроизводительными и серийно выпускаются для промышленных нужд. Минимальная производительность по пермеату в нормальных условиях составляет не менее  $2.78 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Коэффициент задерживания по 0.15%-ному раствору NaCl 0.25 и 0.55, вещество активного слоя — поливиниловый спирт и пиперазин у мембран ОПМН-К и ОПМН-П соответственно.

Определение транспортных характеристик полупроницаемых мембран в процессе электронанофильтрационного разделения растворов и вольт-амперных характеристик системы аппарат–мембрана–раствор проводили на лабораторной установке, главным элементом которой является мембранная разделительная ячейка. Методика проведения эксперимента подробно описана в работе [5].

Значение коэффициента задерживания мембран рассчитывали по формуле

$$R = 1 - \frac{c_{\text{пер}}}{c_{\text{исх}}}, \quad (1)$$

где  $c_{\text{пер}}$  — концентрация растворенного вещества в пермеате ( $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ),  $c_{\text{исх}}$  — концентрация растворенного вещества в исходном растворе ( $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ).

Удельный выходной поток рассчитывался по формуле

$$J = \frac{V}{F_M \tau}, \quad (2)$$

где  $V$  — объем пермеата ( $\text{м}^3$ ),  $F_M$  — рабочая площадь мембран ( $\text{м}^2$ ),  $\tau$  — время проведения опыта (с).

Были определены концентрации ионов до и после процесса очистки в исследуемых растворах и рассчитаны числа переноса  $n_+$  мембран ОПМН-П и ОПМН-К по формуле\*

$$n_+ = \frac{E}{2 \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_1 c_1}{\gamma_2 c_2}}, \quad (3)$$

где  $E$  — измеряемая электродвижущая сила;  $\gamma_1, \gamma_2, c_1, c_2$  — значения соответственно коэффициентов активности и концентраций электролита по обеим сторонам мембраны;  $T$  — абсолютная температура;  $F$  — число Фарадея;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Коэффициент активности рассчитывался по формуле

$$\gamma = \frac{-0.5z^2\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \quad (4)$$

где  $z$  — заряд ионов в растворе,  $I$  — ионная сила раствора.

Оценка эколого-экономической эффективности от внедрения электробаромембранного модуля в технологическую линию очистки сточных вод гальванических производств выполняли по методике [6]. Экологический эффект от внедрения проекта рассчитывали как

\* Руководство к практическим работам по коллоидной химии / О. Н. Григоров, И. Ф. Карпова, З. П. Козмина и др. М.; Л.: Химия, 1964. С. 211.

**Таблица 1**  
Характеристики исследуемых растворов

| Сточные воды                      | Исходный состав   | Исследуемый параметр                 | Содержание в сточных водах, $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ | Содержание после предварительной очистки, $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ |
|-----------------------------------|---|--------------------------------------|---|---|
| Завод ОАО «Тамбовполимермаш»      | CuSO <sub>4</sub>   | Cu <sup>2+</sup><br>Zn <sup>2+</sup> | 1030  | 30  |
|                                   | ZnSO <sub>4</sub><br>K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub><br>H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub><br>NH <sub>4</sub> Cl |                                      | 460   | 24  |
| Завод ОАО ТАГАТ им. С. И. Лившица | NiSO <sub>4</sub>   | Ni <sup>2+</sup><br>Co <sup>2+</sup> | 140   | 8   |
|                                   | CoSO <sub>4</sub>   |                                      | 120   | 6   |
|                                   | NaCl  |                                      |   |   |
|                                   | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>  |                                      |   |   |

$$\Delta\Pi = \Pi_{\text{отх}}^{\text{баз}} - \Pi_{\text{отх}}, \quad (5)$$

где  $\Pi_{\text{отх}}^{\text{баз}}$  — плата за выбросы при существующей технологии очистки (руб.),  $\Pi_{\text{отх}}$  — плата за выбросы при внедрении мембранной технологии (руб.).

Экономический эффект вычисляли из расчета снижения эксплуатационных затрат на 1 т сточных вод. Оценку проводили относительно средней месячной нормы сточных вод химического предприятия в 6200 т.

### Обсуждение результатов

На вольт-амперной кривой (рис. 1), полученной в системе аппарат–мембрана–раствор, выделяются четыре участка. Первый линейный омический участок можно охарактеризовать как сопротивление мембраны. Второй – диапазон потенциалов, в котором наблюдается участок «плато» предельного тока и значение плотности тока практически не изменяется при увеличении прикладываемого напряжения. Это может свидетельствовать о том, что концентрация ионов металла на межфазной границе значительно меньше, чем в ядре потока. Третий — диапазон потенциалов, соответствующий сверхпредельному току, связанный в электромембранных системах с развитием концентрационной поляризации и генерацией ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , которые также вносят вклад в перенос тока. Четвертый — диапазон потенциалов, при которых происходит деградация активного слоя мембраны. Оптимальной была выбрана плотность тока  $i = 21\text{--}36 \text{ A}\cdot\text{м}^{-2}$ , соответствующая диапазону значений выше участка «плато». При такой плотности тока ионы активно мигрируют к границе мембрана–раствор, но концентрация на мембране еще не

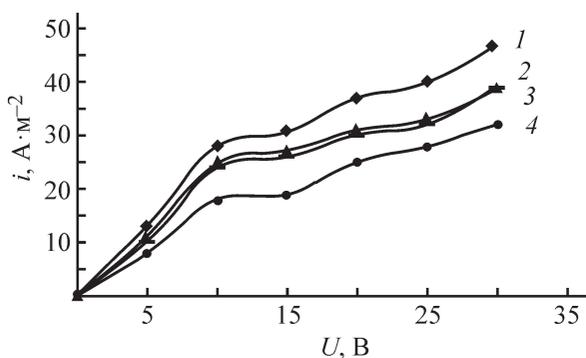


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики системы аппарат–мембрана–раствор, оснащенной мембранами ОПМН-П (1 — раствор  $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ , 2 — раствор  $\text{Ni}^{2+} + \text{Co}^{2+}$ ), ОПМН-К (3 — раствор  $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ , 4 — раствор  $\text{Ni}^{2+} + \text{Co}^{2+}$ ).

достигает критического значения, когда образуется пограничный слой, в котором концентрация растворенного вещества больше, чем в исходном растворе.

Коэффициент задержания для всех исследуемых растворов и мембран (рис. 2, а, б) сначала возрастает, так как с повышением трансмембранного давления увеличивается давление раствора на активный слой мембраны, которая в результате деформации уплотняется. Затем коэффициент задержания снижается, что связано с постепенным возрастанием количества катионов металла у поверхности активного слоя мембраны и, как следствие, ростом концентрационной поляризации и проскакиванием ионов вместе с растворителем за счет приложенного трансмембранного давления. Также следует отметить, что коэффициент задержания для прианодных мембран выше, чем для прикатодных, так как задерживаемая группа ионов имеет положительный заряд (рис. 3).

Во всех исследованных системах с ростом трансмембранного давления увеличивается удельный выходной поток (рис. 2, а, б), так как давление является основной движущей силой процесса разделения. Также следует отметить, что в процессе электронанофильтрационного разделения исследуемого раствора, являющегося проводником второго рода, наблюдалось повышение температуры раствора за счет наложения электрического поля, следовательно, происходит не только массоперенос, но и теплоперенос через прикатодные и прианодные мембраны. Различия в численных значениях удельного выходного потока для нанофильтрационных мембран ОПМН-П и ОПМН-К связаны с их пористой структурой и наличием различных аморфных и кристаллических областей (табл. 1).

С ростом концентрации ионов значения чисел переноса снижаются (табл. 2), так как снижается подвижность ионов в растворе. Следует отметить, что числа переноса для мембраны ОПМН-П ниже, чем для мембраны ОПМН-К. Это хорошо коррелирует с полученными экспериментальными данными коэффициента задержания, согласно которым задерживающая способность мембраны ОПМН-П выше аналогичного параметра мембраны ОПМН-К.

На основе проведенных экспериментальных исследований предложена технологическая схема (рис. 4), которая может быть реализована для очистки общего стока гальванического производства от солей тяжелых металлов. Принцип обезвреживания таких стоков заключается в осаждении ионов тяжелых металлов в виде гидроксидов и улавливании остаточных концентраций на электромембранных модулях. Предложенная технологическая схема позволит реа-

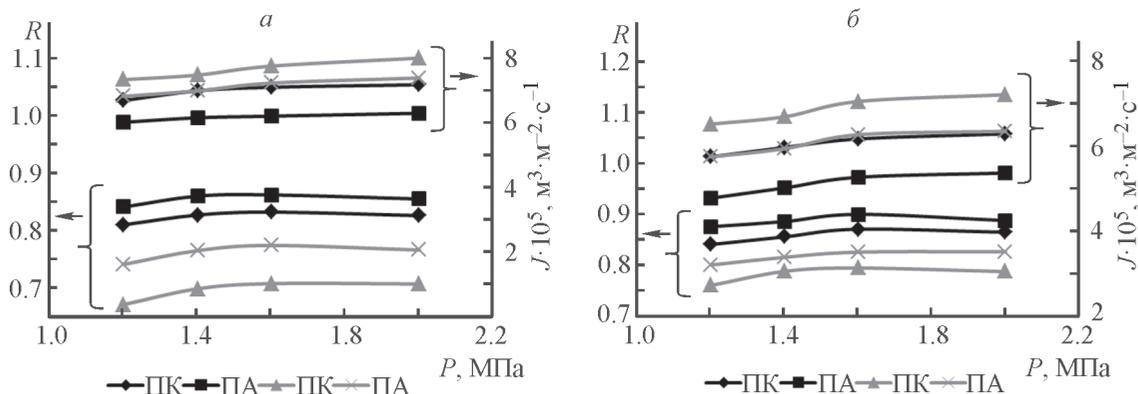


Рис. 2. Зависимость коэффициента задержания и удельного выходного потока от трансмембранного давления для технологического раствора, содержащего катионы: а)  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  (черный — ОПМН-П при плотности тока  $i = 36 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$ , серый — ОПМН-К при  $i = 28 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$ ); б)  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  (черный — ОПМН-П при  $i = 28 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$ , серый — ОПМН-К при  $i = 21 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$ ).

ПК — прикатодные, ПА — прианодные мембраны.

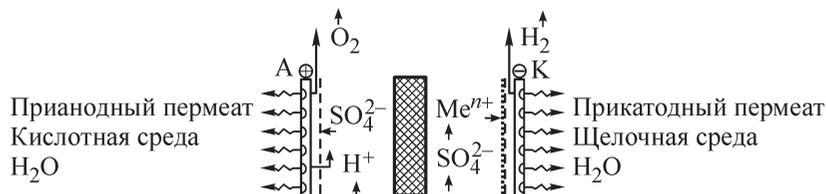


Рис. 3. Схема транспортной миграции катионов и анионов исследуемых компонентов через прикатодные и прианодные мембраны.

лизовать на предприятиях систему оборотного водоснабжения и возвращать в технологический цикл до 80% очищенной воды.

Процесс очистки осуществляется следующим образом (рис. 4). Кислотно-щелочные сточные воды, содержащие катионы металлов, из цеха гальванического производства поступают в накопитель сточной воды. Затем они, пройдя через фильтр грубой очистки, задерживающий частицы размером 1 мкм и выше, поступают в реактор, состоящий из двух камер, где в зависимости от рН сточных вод они подаются в первую (I) или вторую камеру (II) с кислыми или щелочными растворами соответственно. Из емкостей растворов нейтрализации и обработки 2 и 3

камеры реактора дозируются рабочие растворы реагентов. Перемешивание в реакторе 4 осуществляется за счет барботера. Далее высоконапорным насосом разделяемый раствор направляется на тонкослойный фильтр 5, где происходит отделение твердой фазы, образовавшейся в результате химической реакции нейтрализации в виде шлама. Шлам поступает в емкость для сбора шлама 6, откуда выводится для заключительной переработки. Осветленные воды поступают в накопитель 7, а оттуда высоконапорным насосом подаются на каскад баромембранных модулей 8, где происходит разделение раствора на обедненный растворенными веществами пермеат и концентрированный ретентат. Пермеат направляется

Таблица 2

Числа переноса катионов металлов через нанофильтрационные мембраны

| Тип мембраны | $c_{\text{исх}}$ , моль · л <sup>-1</sup> | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Co}^{2+}$ |
|--------------|---|------------------|------------------|------------------|------------------|
| ОПМН-П       | $10^{-2}$                                 | 0.27             | 0.19             | 0.31             | 0.22             |
|              | $10^{-1}$                                 | 0.17             | 0.14             | 0.21             | 0.15             |
| ОПМН-К       | $10^{-2}$                                 | 0.31             | 0.24             | 0.34             | 0.27             |
|              | $10^{-1}$                                 | 0.18             | 0.17             | 0.16             | 0.14             |

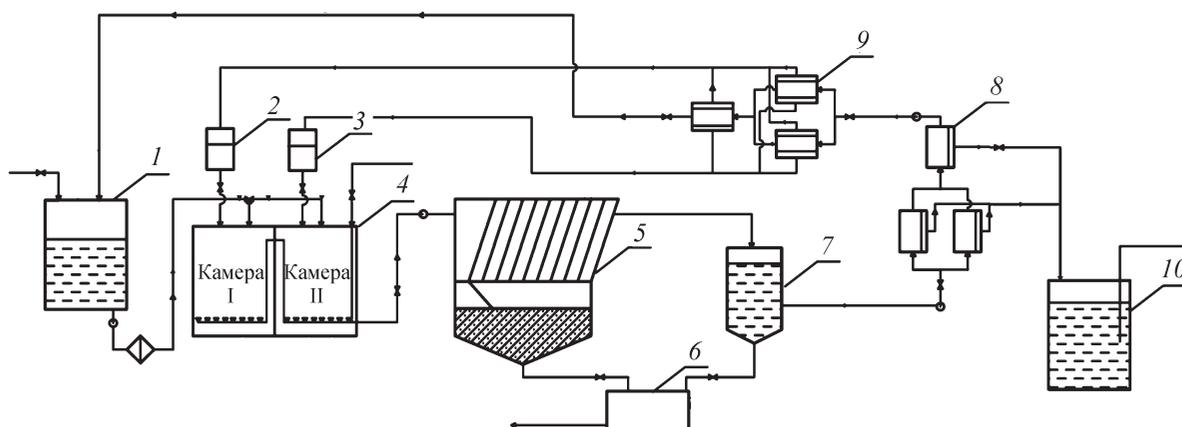


Рис. 4. Технологическая схема очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с оборотным водоснабжением. 1 — накопитель сточных вод; 2, 3 — емкости растворов-нейтрализаторов; 4 — реактор с барботирующим устройством; 5 — тонкослойный осадитель; 6 — емкость для сбора шлама; 7 — накопитель осветленных вод; 8 — каскад баромембранных модулей; 9 — каскад электронанофильтрационных модулей; 10 — накопитель фильтрата.

в накопитель 10 и далее используется для технологических нужд. Регентат насосом высокого давления подается на каскад электронанофильтрационных аппаратов, где происходит финишная очистка воды от остаточного содержания тяжелых металлов. При наложении разности электрических потенциалов на электробаромембранный каскад аппаратов 9 при действии градиента трансмембранного давления на мембране происходит интенсивное выделение растворителя через пористые перегородки при включенном источнике питания постоянного тока. Следует отметить, что среда прикатодного пермеата щелочная, а прианодного — кислотная, поэтому эти растворы можно использовать в качестве нейтрализаторов при обработке разделяемых растворов.

Очищенная вода соответствует как нормам ПДК по сбросу в городскую канализацию,\* так и требованиям при организации оборотного водоснабжения.\*\* Шлам из емкости 6 можно использовать при производстве огнеупорных кирпичей для гальванических ванн или в строительном производстве при изготовлении дорожных плиток и плит перекрытия.

Проведенная оценка эколого-экономической эффективности позволила определить результат внедрения предлагаемой технологической схемы по сравнению с традиционными схемами очистки. Ожидаемые экономический и экологический эффек-

ты составят 173 600 и 7200 руб. в ценах 2021 г. соответственно.

## Выводы

Оптимальная плотность тока для проведения процесса электронанофильтрационного разделения водных растворов гальванических производств, содержащих ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , составила  $21\text{--}36 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ . При такой плотности тока ионы активно мигрируют к границе мембрана–раствор, но концентрация на мембране еще не достигает критического значения, при котором образуется концентрационный слой.

Коэффициент задержания по извлекаемому веществу увеличивается с ростом приложенного давления за счет уплотнения активного слоя мембраны и снижается при повышении давления на 25% от паспортного значения. Удельный выходной поток через исследуемые мембраны увеличивается для обоих типов нанофильтрационных мембран с ростом трансмембранного давления.

Предложенная технологическая схема для обезвреживания общего стока гальванического производства от солей тяжелых металлов, основанная на электронанофильтрационном методе очистки растворов, позволит реализовать на предприятиях систему оборотного водоснабжения и возвращать в технологический цикл до 80% очищенной воды.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

\* СанПиН 1.2.3685–21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания.

\*\* ГОСТ 9.314–90. Вода для гальванического производства и схемы промывок.

### Информация о вкладе авторов

С. И. Лазарев, И. В. Хорохорина определили цель исследования, определили объекты исследования и подобрали методики проведения экспериментов; К. В. Шестаков провел экспериментальное исследование и расчет чисел переноса катионов металлов через проницаемые мембраны для исследуемых растворов; И. В. Хорохорина провела исследования системы аппарат–мембрана–раствор; С. И. Лазарев провел сбор литературных данных; Д. С. Лазарев провел экспериментальное исследование кинетических параметров нанофильтрационного процесса разделения растворов, рассчитал численные значения кинетических коэффициентов; С. И. Лазарев, И. В. Хорохорина проанализировали и обобщили полученные данные по всем параметрам мембранного процесса; И. В. Хорохорина разработала технологическую схему с применением мембранного модуля; С. И. Лазарев, И. В. Хорохорина оценили эколого-экономическую эффективность разработанной технологической схемы.

### Информация об авторах

Лазарев Сергей Иванович, д.т.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0746-5161>  
Хорохорина Ирина Владимировна, к.т.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8722-3685>  
Шестаков Константин Валерьевич, к.т.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3429-1139>  
Лазарев Дмитрий Сергеевич,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5523-8786>

### Список литературы

- [1] Сарapulova В. В., Пасечная Е. Л., Титорова В. Д., Письменская Н. Д., Апель П. Ю., Никоненко В. В. Электрохимические свойства ультрафильтрационных и нанофильтрационных мембран в растворах хлоридов натрия и кальция // Мембраны и мембран. технологии. 2020. Т. 10. № 5. С. 350–370. <https://doi.org/10.1134/S2218117220050065> [Sarapulova V. V., Pasechnaya E. L., Titorova V. D., Pismenskaya N. D., Apel P. Yu., Nikonenko V. V. Electrochemical properties of ultrafiltration and nanofiltration membranes in solutions of sodium and calcium chloride // Membr. Membr. Technol. 2020. V. 2. N 5. P. 332–350. <https://doi.org/10.1134/S2517751620050066>].
- [2] Чугаев И. Г. Методы ультра- и нанофильтрации для очистки хромсодержащих сточных вод гальванических производств // Ползуновский вестн. 2021. № 1. С. 125–130. <https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2021.01.017>
- [3] Wei X., Kong X., Wang S., Xiang H., Wang J., Chen J. Removal of heavy metals from electroplating wastewater by thin-film composite nanofiltration hollow-fiber membranes // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. N 49. P. 17583–17590. <https://doi.org/10.1021/ie402387u>
- [4] Gherasim C.-V., Hancková K., Palarčík J., Mikulášek P. Investigation of cobalt(II) retention from aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane // J. Membr. Sci. 2015. V. 490. P. 46–56. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.04.051>
- [5] Хорохорина И. В., Лазарев С. И., Головин Ю. М., Ковалев С. В., Кузнецов М. А. Исследование кинетических и структурных характеристик слабоионизированных ультрафильтрационных мембран при разделении растворов, содержащих поверхностно-активные вещества // Вестн. Технол. ун-та. 2019. Т. 22. № 4. С. 95–98.
- [6] Хорохорина И. В., Лазарев С. И., Михайлин М. И. Расчет эколого-экономической эффективности применения электробаромембранного метода разделения технологических растворов металлообрабатывающих производств // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: материалы XII Междунар. науч.-инновац. молодеж. конф. Тамбов, 2020. С. 138–140.