

Применение углеродных сорбентов в технологии очистки сточных вод от ртути

Елена А. Фарберова	¹	elenafarb@gmail.com
Михаил Б. Ходяшев	³	hodyashevmb@ecology.perm.ru
Владимир Ю. Филатов	²	usr04011@vyatsu.ru
Николай Б. Ходяшев	¹	vvv@purec.pstu.ac.ru
Елена А. Тиньгаева	¹	teengaeva@mail.ru
Александр Д. Ноздрюхин	³	nozdz@ecology.perm.ru

¹ Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Комсомольский пр-т, 29, Пермь, 614990, Россия

² Вятский государственный университет, ул. Московская, 36, Киров, 610000, Россия

³ Уральский государственный научно-исследовательский институт региональных экологических проблем, Комсомольский пр-т, 61а, 614039, Россия

Аннотация. В настоящей работе представлены исследования по анализу состава сточной воды производства хлора и щелочи путем электролиза и использованием ртутного катода, отобранной на разных стадиях очистки. Показано, что содержание ртути в сточной воде, поступающей на очистку, находится в пределах 14,06–14,15 мг/дм³. Осаждение ионов ртути и фильтрация снижает их содержание до 0,005 мг/дм³, последняя стадия доочистки на анионите АВ-17-8 позволяет достичь концентрации ртути в сбрасываемом в водоём стоке 0,001–0,002 мг/дм³. Кроме ртути в сточной воде содержится в достаточно высоких концентрациях ионы натрия, калия, железа, алюминия и кальция. Основным анионом в сточной воде является анион хлора, содержание которого существенно снижается только после очистки на анионите. Проведены экспериментальные исследования по использованию углеродных сорбентов в процессе доочистки сточной воды от ртути после стадии осаждения и фильтрации. Испытания модифицированных углеродных сорбентов по извлечению ртути из модельных растворов с различной концентрацией проведены в статических условиях. Показано, что большую глубину очистки обеспечивают активные угли АГ-3 и АГ-5, модифицированные HNO₃ и MnS. Степень очистки при концентрациях ртути в очищаемых растворах 1,0–11,8 мг/дм³, составила 97–99%. Показана эффективность применения активных углей марок АГ-3 и АГ-5 (производства АО «Сорбент» г. Пермь), модифицированных активными компонентами. Испытания углеродных сорбентов в неподвижном слое в динамических условиях по извлечению ртути из сточной воды предприятия с концентрацией 0,01–0,02 мг/дм³ позволили снизить содержание ртути в очищенной воде до 10⁻⁴ мг/дм³.

Ключевые слова: очистка ртутьсодержащих сточных вод, состав сточных вод, углеродные сорбенты, модифицированный углеродный сорбент, адсорбционная доочистка.

Use of carbon sorbents in process of Hg-ions removal from treated wastewater

Elena A. Farberova	¹	elenafarb@gmail.com
Mikhail B. Khodyashev	³	hodyashevmb@ecology.perm.ru
Vladimir Yu. Filatov	²	usr04011@vyatsu.ru
Nikolay B. Khodyashev	¹	vvv@purec.pstu.ac.ru
Elena A. Teengaeva	¹	teengaeva@mail.ru
Alexandr D. Nozdrukhin	³	nozdz@ecology.perm.ru

¹ Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Perm national research polytechnic university”, Komsomolsky prosp., 29, Perm, 614990, Russia

² Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Vyatka State University”, Moskovskaya str., 36, Kirov, 610000, Russia

³ Ural state research Institute of regional environmental problems, Komsomolsky prosp., 61a, Perm, 614039, Russia

Abstract. Studies on the analysis of composition of wastewater from chlorine and alkali production process, sampled at the treatment different stages, treated by electrolysis and the mercury cathode use, are presented in this paper. It is demonstrated that Hg-content range in the wastewater entering the post-treatment stage is 14.06–14.15 mg/dm³. Hg-ions sedimentation and filtration allow to reduce such content to 0.005 mg/dm³, while the final post-treatment stage with use of the anionite of AB-17-8 type allows to achieve Hg-concentration in effluents discharged to water bodies with range of 0.001–0.002 mg/dm³. In addition to mercury, the wastewater contains relatively high concentrations of sodium, potassium, iron, aluminum and calcium ions. The main anion type in waste water is a chlorine anion; its content can be significantly reduced only after the post-treatment with the anionites. Experimental studies were carried out on the use of carbon sorbents in the process of wastewater post-treatment with regard to Hg-ions after the sedimentation and filtration stage. Tests of modified carbon sorbents for Hg-ion removal from standardized test solutions with different concentrations were carried out under static conditions. It was demonstrated that the higher post-treatment degrees were achieved with active carbons of АГ-3 and АГ-5 types, modified with HNO₃ and MnS. Purification degree was 97–99% with 1,0–11,8 mg/dm³ Hg-concentration in treated solutions. Usage effectiveness of active carbons of АГ-3 and АГ-5 types (produced at “Sorbent JSC” Perm, Russia), modified with active compounds, was demonstrated.

Keywords: treatment of wastewater with Hg-content, wastewater composition, carbonic sorbents, modified carbonic sorbent, adsorptive posttreatment

Для цитирования

Фарберова Е.А., Ходяшев М.Б., Филатов В.Ю., Ходяшев Н.Б., Тиньгаева Е.А., Ноздрюхин А.Д. Применение углеродных сорбентов в технологии очистки сточных вод от ртути // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. № 4. С. 322–329. doi:10.20914/2310-1202-2018-4-322-329

For citation

Farberova E.A., Khodyashev M.B., Filatov V.Yu., Khodyashev N.B., Teengaeva E.A., Nozdrukhin A.D.. Use of carbon sorbents in process of Hg-ions removal from treated wastewater. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2018. vol. 80. no. 4. pp. 322–329. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2018-4-322-329

Введение

В связи с высокой техногенной эмиссией ртути проблема снижения ртутного загрязнения окружающей среды остается актуальной. Устаревшие технологии очистки производственных сточных вод предприятий не позволяют проводить их глубокую очистку от ртути. В результате чего загрязненные ртутью стоки продолжают поступать в водные объекты, отравляя животный и растительный мир.

При работе хлорщелочных производств с использованием ртутных электролизеров образуются сточные воды, содержащие соединения ртути. Типовая схема очистки сточных вод предприятий предусматривает однопоточное извлечение ртутьсодержащего шлама из сточных вод. Она основана на осаждении ртути в щелочной среде гидросульфидом натрия с последующим связыванием избытка сульфидиона сульфатом железа (II). Затем осаждение избытка ионов железа (II) осуществляют раствором щелочи. Образующуюся суспензию отфильтровывают от осадка с добавкой фильтровспомогательного материала (перлита) на фильтр-прессе. Потом очищенную сточную воду, содержащую не более $0,05 \text{ мг/дм}^3$ ионов ртути, фильтруют через песчаный фильтр. Вторая стадия доочистки осуществляется на фильтре с ионообменной смолой АВ-17-8 до $0,002 \text{ мг/дм}^3$ ртути в очищенной воде, которая выпускается в канализационный коллектор. Очищенные сточные воды сбрасываются в водные объекты.

Данное исследование направлено на изучение возможности доочистки сточной воды после осаждения до содержания ртути в сбрасываемом стоке – $0,0002\text{--}0,00002 \text{ мг/дм}^3$.

Анализ имеющихся в литературе данных указывает на то, что на сегодняшний день проблема демеркуризации сточных вод до уровня ПДК рыбохозяйственных водоемов ($0,00001 \text{ мг/дм}^3$) не решена.

Все методы очистки сточных вод от ионов ртути можно разделить на несколько групп.

1. Методы очистки сточных вод от ртути, основанные на переводе ионов ртути в труднорастворимые соединения. В этой группе методов в качестве осадителя чаще всего предлагается использовать сульфид или гидросульфид натрия в различных условиях [1]. Данный метод позволяет снизить содержание ионов ртути в сточных водах лишь до $0,002\text{--}0,005 \text{ мг/дм}^3$. Следует отметить, что в присутствии избытка в растворе Na_2S и NaHS образуются растворимые комплексные соединения $\text{Na}_2[\text{HgS}_2]$. Отрегулировать соотношение осадителей с содержанием ионов ртути в сточных водах промышленных предприятий практически невозможно, в связи с чем после осаждения и фильтрации сточная вода подвергается доочистке на анионообменнике.

Для осаждения ртути из сточных вод предлагается использовать водную суспензию мелкодисперсной серы в количестве $0,05\text{--}0,10$ масс. % от количества сточных вод [2]. Суспензия дополнительно содержит смачиватель. Процесс очистки ведут при pH 2–4 и температуре $20\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}$. Этот метод позволяет очистить сточную воду до остаточной концентрации ртути $0,005 \text{ мг/дм}^3$.

Извлечение ртути из сточных вод может быть осуществлено путем осаждения ртути на поверхности свежесозажденного сульфида марганца. При этом образуется компактный осадок, который легко отделяется от очищаемой воды. Метод эффективен при проведении процесса очистки в несколько стадий. В оптимальных условиях остаточное содержание ртути в очищенной воде достигает лишь $0,1 \text{ мг/дм}^3$ [3].

2. Флотационные и экстракционные методы очистки обеспечивают остаточную концентрацию ртути в очищенном растворе $0,005 \text{ мг/дм}^3$ [4].

3. Сорбционные методы очистки [5] могут быть эффективно применены только на стадиях доочистки сточных вод при концентрациях ионов ртути менее $0,1 \text{ мг/дм}^3$.

Применение ионообменного метода доочистки сточной воды от ртути позволяет очистить воду до $0,005 \text{ мг/дм}^3$.

Данная работа посвящена разработке новых сорбционных материалов, использование которых в технологии очистки промышленных сточных вод от ртути обеспечит снижение антропогенного воздействия на окружающую среду.

Сорбционные свойства активных углей по отношению к ионам тяжелых металлов, в том числе и ртути, относительно невелики. Однако модифицирование их поверхности может привести к повышению сорбционной емкости углеродных материалов.

Активные угли хорошо зарекомендовали себя в процессах доочистки воды от различного рода хлорорганических соединений, фенолов, пестицидов, нефтепродуктов, соединений тяжелых металлов и др. Эффективный механизм адсорбции на активных углях (АУ) объясняется тем, что атомы углерода на поверхности графитоподобных микрокристаллитов находятся в ином электронном и энергетическом состоянии, чем атомы объемной фазы, особенно в местах дефектов кристаллической решетки. Наличие у таких атомов свободных валентностей обеспечивает их химическое и сорбционное взаимодействие с различными веществами [6].

АУ характеризуются развитой полидисперсной пористой структурой. Характер пористой структуры АУ в значительной степени зависит

от используемых сырьевых материалов и условий их получения [7]. Энергетическая неоднородность поверхности АУ приводит к химической сорбции атмосферного кислорода, в результате чего образуются кислородсодержащие поверхностные функциональные группы, предположительно, основного характера.

Химическая природа поверхности АУ играет важную роль как в процессах адсорбции, так и в поведении АУ в водных растворах электролитов [8].

Благодаря особенностям физико-химической структуры активных углей их поверхность может быть модифицирована различными методами с целью получения специфических сорбентов с заданными свойствами.

Известны работы по модифицированию активных углей раствором тиосульфата натрия [9]. Процесс сорбции ионов ртути на этом сорбенте эффективно протекает в интервале рН от 1 до 7. Встречаются исследования по применению промышленных марок активных углей разных производителей для извлечения ионов ртути из водных растворов. В этих работах показано, что степень извлечения Hg^{2+} составляет 99,0–99,8% при рН 4–5. Однако все исследования проведены в статических условиях, не указано исходное содержание ртути в очищаемой воде, что важно при определении степени извлечения.

В работе [10] авторы предлагают механизм извлечения ионов ртути из сточных вод на угольном сорбенте. Процесс извлечения Hg^{2+} обусловлен двумя стадиями:

– адсорбция ионов ртути на поверхности активного угля, которая протекает в основном в интервале рН = 4 – 9. Скорость адсорбционной стадии достаточно велика;

– восстановление Hg^{2+} до элементарной ртути, которое протекает в основном при рН ниже 3–4 и выше 9–10, то есть в кислой и щелочной средах.

На основании анализа известных литературных данных выбрано основное направление данной работы – исследование возможности использования исходных и модифицированных активных углей производства АО «Сорбент» г. Пермь для доочистки сточной воды производства хлора с использованием ртутного катода от ионов ртути после стадий осаждения и фильтрации.

Материалы и методы

Для исследования представлены пробы сточной воды хлорщелочного производства с использованием ртутных электролизеров с разных стадий процесса очистки:

- исходная сточная вода (проба 1, 2);
- сточная вода после стадии осаждения и фильтрации (проба 3);
- сточная вода после очистки на анионите АВ-17–8 (пробы 4, 5).

В работе исследована возможность использования адсорбционной доочистки сточной воды на углеродных сорбентах.

В качестве углеродных сорбентов использовали образцы промышленных активных углей марок БАУ, АГ-3 и АГ-5 производства АО «Сорбент» г. Пермь (таблица 1).

Таблица 1.

Характеристики активных углей

Table 1.

Characteristics of active carbon

Тип активного угля Active carbon type	БАУ-МФ BAU-MF	АГ-3 AG-3	АГ-5 AG-5
Сырье Raw material	Древесное Wood	Каменноугольное Coal	Каменноугольное Coal
Форма частиц Particle shape	Дробленный, неправильной формы Crushed, irregular-shaped	Цилиндрические гранулы диаметром 1,5–2,0 мм Cylindrical granules with a diameter of 1,5–2,0 mm	Цилиндрические гранулы диаметром 1,0–1,5 мм Cylindrical granules with a diameter of 1,5–2,0 mm
$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\Gamma$ $V_{\Sigma}, \text{sm}^3/\text{g}$	1,2	0,80	0,86
$S_{БЭГ}, \text{м}^2/\Gamma$ $S_{БЭГ}, \text{m}^2/\text{g}$	608	1034	904,5
$W_0, \text{см}^3/\Gamma$ $W_0, \text{sm}^3/\text{g}$	0,299	0,488	0,503
$V_{ми}, \text{см}^3/\Gamma$ $V_{ми}, \text{sm}^3/\text{g}$	0,2439	0,451	0,321
$V_{ме}, \text{см}^3/\Gamma$ $V_{ме}, \text{sm}^3/\text{g}$	0,0626	0,053	0,100

Анализ параметров пористой структуры углеродных сорбентов проводился с использованием быстродействующего анализатора сорбции газов NOVA-1200e методом снятия изотермы адсорбции азота при температуре 77 К. Суммарный объем пор по воде (V_{Σ} , см³/г) определяли в соответствии с ГОСТ 1719–71.

Определение содержания ртути производилось методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой на приборе Thermo iCAP 6500 Duo с проточной ртутно-гидридной системой, предел обнаружения ртути – 0,01 мкг/дм³. В качестве восстановителя ионов ртути в анализируемой пробе использовался 0,5%-ный раствор тетрагидробората натрия, стабилизированный 0,5%-ным раствором гидроксида натрия. Оптимальной для данных

условий анализа была выбрана спектральная линия 184,950 нм.

Динамические испытания проводили в динамических трубках диаметром 2,0 см с неподвижным слоем сорбента. Высота слоя сорбента – 10 см (объем сорбента 30 см³). Скорость потока очищаемой воды составляла 8–10 см³/мин. За слоем сорбента отбирали пробы воды для анализа остаточного содержания ртути.

Пробы сточной воды и воды, прошедшей различные стадии очистки, были проанализированы на содержание сухого остатка, pH среды и ХПК. Результаты анализа приведены в таблице 2.

Проведен анализ всех представленных проб на содержание катионов (таблица 3).

Таблица 2.

Основные характеристики проб воды

Table 2.

Main characteristics of water samples

№ пробы Sample number	pH	ХПК, мг О ₂ /дм ³ COD, mg O ₂ /dm ³	Содержание сухого остатка, мг/дм ³ Nonvolatile content, mg/dm ³
1,2	7,98–7,94	12–20	3458,5–3581,0
3	6,25	12	2385,5
4, 5	7,17–7,68	32–84	2113,0–3260,0

Таблица 3.

Катионный состав проб сточных вод и очищенной воды, мг/дм³

Table 3.

Cationic composition of sewage and treated water samples, mg/dm³

№	Al	Ba	Bi	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn	Hg
1	2,471	0,0233	0,0027	10,59	0,0013	0,0245	0,0945	4,066	4,271	1,582	0,0539	1719	0,0675	0,0179	0,1946	0,10	0,0153	14,06
2	2,763	0,0253	0,0024	10,78	0,0016	0,0272	0,1136	4,899	4,310	1,654	0,0621	1726	0,0784	0,0192	0,1977	0,013	0,0237	14,15
3	0,0127	0,0153	0,0019	12,05	0,0048	0,0089	0,0025	1,074	4,102	2,000	0,2999	1149	0,2670	0,0020	0,1760	0,0003	0,0003	0,0049
4	0,2745	0,0277	0,0009	12,00	0,0004	0,0069	0,0037	0,5449	0,7718	2,813	0,0210	362,9	0,0155	0,0009	0,1099	0,0138	–	0,0002
5	0,2959	0,0234	0,0012	13,74	0,0013	0,0016	0,0014	0,3315	0,666	2,629	0,0932	71,33	0,0645	0,0012	0,1366	0,0124	–	0,0011

Установлено, что содержание ртути в исходной сточной воде находится на уровне 14,06–14,15 мг/дм³. После осаждения и фильтрации вода поступает на доочистку с концентрацией около 0,005 мг/дм³, после сорбционной очистки на анионите АВ-17–8 очищенная вода содержит 0,001–0,0002 мг/дм³. Сточная вода содержит высокие концентрации ионов железа, алюминия, кальция, калия и натрия. В небольших количествах содержатся ионы бария, висмута, кобальта, марганца, магния, никеля, хрома, меди и других металлов. В процессе очистки наблюдается снижение содержания ионов Al³⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ на всех стадиях очистки. Содержание ионов Ba²⁺, Bi³⁺, Ca²⁺, Co²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Sr²⁺ практически остается без изменения во всем цикле переработки сточной воды. Сточная вода содержит очень большое количество соединений натрия и калия, заметное снижение содержания которых наблюдается только после ионообменной колонны. Основным анионом в сточной воде является анион хлора, содержание которого существенно снижается только после очистки на анионите.

Содержание ионов ртути в пробах исходной сточной воды составляло 14,06–14,15 мг/дм³. После осаждения и фильтрации оно снизилось

до 0,0049 мг/дм³ и в окончательно очищенной воде составило 0,0002–0,0011 мг/дм³.

Результаты и обсуждение

Образцы активных углей марок БАУ-МФ, АГ-3 и АГ-5 были модифицированы путём импрегнирования их поверхности растворами: азотной кислоты, сульфида марганца (II), тиосульфата натрия и спиртовым раствором йода.

С целью предварительной оценки сорбционных свойств приготовленных образцов сорбентов были проведены их испытания на модельном растворе соли Hg²⁺ с концентрацией 6,25 мг/дм³ (приготовлен на 1%-ном растворе хлорида натрия) в статических условиях. Навеску углеродного сорбента помещали в колбу, заливали раствором, содержащим Hg²⁺, в соотношении 1:10 и перемешивали на качалке в течение 1 ч со скоростью 120 об/мин (таблица 4).

Как следует из табл. 4, большую глубину очистки обеспечивают активные угли АГ-3 и АГ-5, модифицированные HNO₃ и MnS.

В статических условиях определена сорбционная способность углеродных сорбентов на основе АГ-3 и АГ-5, импрегнированных HNO₃ и MnS, в зависимости от содержания ионов ртути в хлоридном модельном растворе.

Таблица 4.

Испытания углеродных сорбентов по извлечению Hg²⁺ из модельных растворов в статических условиях

Table 4.

Tests of carbon sorbents on extraction of Hg²⁺ from standardized test solutions in static conditions

Уголь Carbon	Способ модифицирования Modification method							
	HNO ₃		I ₂		MnS		Na ₂ S ₂ O ₃	
	C _{Hg} остат., мг/дм ³ C _{Hg} resid., mg/dm ³	α, %	C _{Hg} остат., мг/дм ³ C _{Hg} resid., mg/dm ³	α, %	C _{Hg} остат., мг/дм ³ C _{Hg} resid., mg/dm ³	α, %	C _{Hg} остат., мг/дм ³ C _{Hg} resid., mg/dm ³	α, %
БАУ-МФ	0,7884	87,2	0,8108	87,0	0,7226	88,4	3,592	42,5
АГ-5	0,0010	98,7	0,1359	97,8	0,0383	99,4	0,4848	92,3
АГ-3	0,0348	99,4	0,1564	97,8	0,0740	98,8	0,6041	90,3

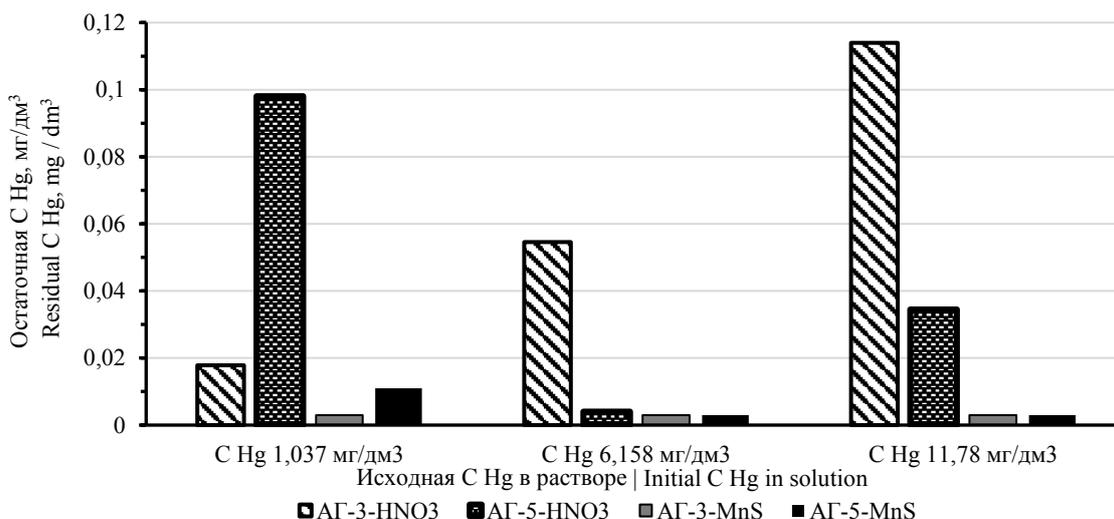


Рисунок 1. Зависимость сорбционной способности углеродных сорбентов от концентрации ртути в модельном растворе (условия статические)

Figure 1. Dependence of sorption capacity of carbon sorbents on Hg concentration in standardized test solution (static conditions)

Результаты, представленные на рисунке 1, подтверждают достаточно высокие сорбционные свойства исследованных образцов при извлечении ионов ртути из растворов в диапазоне концентраций 11,8–1,0 мг/дм³.

При достаточно высокой концентрации ртути в очищаемом растворе применение углеродных сорбентов позволяет снизить её в 73–230 раз. Полученные предварительные результаты позволяют прогнозировать возможность

использования данных образцов в динамическом режиме доочистки ртутьсодержащих сточных вод.

Образцы на основе АГ-5, модифицированные HNO₃ и MnS, испытаны в динамическом режиме с неподвижным слоем сорбента высотой 10 см (V сорбента = 30 см³) в процессе очистки реальной сточной воды пробы 1 и 3 с разным содержанием ртути (таблица 5). Через слой сорбентов пропущено около 17 колоночных объёмов воды.

Таблица 5.

Характеристика сорбционной способности слоя сорбента по реальной сточной воде с разных стадий очистки

Table 5.

Characteristics of sorbent layer sorption capacity in actual waste water from different stages of treatment

Объем очищенной воды, см ³ Quantity of treated water, cm ³	Остаточная концентрация ионов Hg ²⁺ , мг/дм ³ Residual concentration of Hg ²⁺ ions, mg/dm ³			
	C _{исх} = 13,5 мг/дм ³ C _{initial} = 13,5 mg/dm ³		C _{исх} = 0,02 мг/дм ³ C _{initial} = 0,02 mg/dm ³	
	АГ-5-HNO ₃ AG-5-HNO ₃	АГ-5-MnS AG-5-MnS	АГ-5-HNO ₃ AG-5-HNO ₃	АГ-5-MnS AG-5-MnS
50	0,0664	0,0834	0,00139	0,0004
100	0,1481	0,1823	0,00032	0,0003
150	0,1651	0,2109	0,00001	0,00001
200	0,1874	0,2549	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴
250	0,2156	0,1964	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴
300	0,2428	0,3097	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴
350	0,2826	0,2721	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴
400	0,2791	0,3675	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴
450	0,3400	0,4062	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴
500	0,3781	0,4047	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴

Как видно из результатов, представленных в таблице 5, сорбенты обладают высокой ёмкостью поглощения, но при высоком содержании ртути в исходной сточной воде не обеспечивают достижения необходимого остаточного содержания ртути на уровне 10⁻⁴ мг/дм³. При использовании сорбентов для доочистки (проба 3) сточной воды после фильтрации такой уровень концентрации достигается.

Полученные результаты проведенных исследований позволили рекомендовать активные угли марок АГ-5 и АГ-3, производства АО «Сорбент» г. Пермь, как основы углеродных сорбентов, модифицированных азотной кислотой и сульфидом марганца, для проведения испытаний на предприятиях по производству хлора и щелочи путем электролиза использованием ртутного катода в процессе доочистки сточной воды после песчаного фильтра.

Заключение

1. Проведены исследования катионного и анионного состава сточной воды хлор-щелочного производства с использованием ртутных электролизеров, отобранной на разных стадиях

технологического процесса очистки. Установлено, что содержание ртути в исходной сточной воде находится на уровне 14,06–14,15 мг/дм³, после осаждения и фильтрации вода поступает на доочистку с концентрацией около 0,005 мг/дм³. После сорбционной очистки на анионите АВ-17–8 очищенная вода содержит 0,001–0,0002 мг/дм³.

2. Выбраны три марки промышленных активных углей производства АО «Сорбент», г. Пермь: АГ-3 и АГ-5, гранулированные на каменноугольной основе, БАУ, дробленый на древесной основе. Определены характеристики их пористой структуры. На их основе изготовлены образцы модифицированных углеродных сорбентов, путём окисления поверхности углей, методом импрегнирования тиосульфатом натрия, спиртовым раствором йода, сульфидом марганца.

3. Проведены испытания модифицированных углеродных сорбентов по извлечению ртути из модельных растворов с различной концентрацией в статических условиях. Показано, что большую глубину очистки обеспечивают активные угли АГ-3 и АГ-5, модифицированные HNO₃ и MnS. Степень очистки при концентрации ртути в очищаемых растворах 11,8–1,0 мг/дм³ составила 97–99%.

4. Проведены статические испытания модифицированных углеродных сорбентов по извлечению ртути из исходной сточной воды с концентрацией 14,06 мг/дм³. Получено, что при достаточно высокой концентрации ртути в очищаемом растворе применение углеродных сорбентов позволяет снизить её в 73–230 раз.

5. Проведены испытания в динамическом режиме образцов активных углей АГ-5 и АГ-3, модифицированных азотной кислотой и MnS, в неподвижном слое с высотой 10 см в процессе очистки реальной сточной воды пробы 1 и пробы после фильтрации. Установлено, что

при пропуске 17 колонных объёмов очищаемой воды через слой 10 см углеродные сорбенты, модифицированные азотной кислотой и сульфидом марганца, обладают высокой ёмкостью поглощения, но при использовании для очистки реальной сточной воды (концентрация ртути 13,5 мг/дм³) не обеспечивают достижения необходимого остаточного содержания ртути на уровне <10⁻⁴ мг/дм³. При доочистке сточной воды после фильтрации при тех же условиях испытания достигается остаточное содержание ртути на уровне ПДК для рыбохозяйственных водоемов (0,00001 мг/дм³).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Sodium sulfide treatment of mercury-containing wastewater // China Environ. Sci. 1995. V. 15. № 2. P. 128–130.
- 2 Баутин В.И., Мальцев К.А., Царева Г.А., Небылица В.В. Способ очистки сточных вод от ртути // Технологические аспекты охраны окружающей среды. 1989. № 4. С. 20.
- 3 Пат. № 2123478, RU, С 02 F 1/62, C01G 13/00. Способ очистки промышленных сточных вод от ртути / Гольдинов А.С., Лупков В.А. № 96122332/25; Заявл. 96122332; Опубл. 20.12.98, Бюл. № 35.
- 4 Зубков А.А., Шуленина З.М. Использование флотации для снижения загрязнения окружающей среды при производстве ртути // Экология промышленного производства. 2012. № 4. С. 75–78.
- 5 Pat. № 4814091, US, C 02F 1/62. Process for removing metals from water / Napier J.M., Hancher C.M., Hackett G.D. Published 21.03.1989.
- 6 Аликин В.Н. и др. Современные технологии обработки воды. Получение питьевой воды высокого качества «Чистая вода», Т. 1. Москва: Недра, 2014. 207 с.
- 7 Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России; под общ. ред. А.В. Тарасова. М.: Металлургия, 2000. 352 с.
- 8 Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наукова думка, 1971. 200 с.
- 9 Ginocchio J.C. Metallionen und ihre Elimination // Chem. Rdsch. (Achw.). 1982. V. 35. № 44.
- 10 Ritter J.Q., Bidler J.P. Removal of mercury from waste water large – Scale performance of an ion exchange process // Water Sci. and Technol. 1992. V. 25. № 3. С. 165–172.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Елена А. Фарберова к.х.н., доцент, кафедра химии и биотехнологии, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Комсомольский пр-т, 29, г. Пермь, 614990, Россия, elenafarb@gmail.com

Михаил Б. Ходяшев к.х.н., отдел экологических проблем загрязнения водных объектов, Уральский государственный научно-исследовательский институт региональных экологических проблем, Комсомольский пр-т, 61а, Пермь, 614039, Россия, hodyashevmb@ecology.perm.ru

REFERENCES

- 1 Sodium sulfide treatment of mercury-containing wastewater. China Environ. Sci. 1995. vol. 15. no. 2. pp. 128–130. (in Chinese).
- 2 Bautin V.I., Mal'cev K.A., Careva G.A., Nebylica V.V. Method of sewage treatment from mercury. *Tekhnologicheskie aspekty ohrany okruzhayushchej sredy* [Technological aspects of environmental protection]. 1989. no. 4. pp.20. (in Russian).
- 3 Gol'dinov A.C., Lupkov V.A. Sposob ochistki promyshlennyh stochnyh vod ot rtuti [Method of Hg removal from wastewater]. Patent RF, no. 2123478, 1998.
- 4 Zubkov A.A., Shuleniina Z.M. Use of flotation process for reducing of environment contamination in result of mercury production. *Ehkologiya promyshlennogo proizvodstva* [Ecology of industrial processes]. 2012. no. 4. pp.75–78. (in Russian).
- 5 Napier J.M., Hancher C.M., Hackett G.D. Process for removing metals from water. Patent US, no. 4814091, 1989.
- 6 Alikin V.N. et al. Sovremennye tekhnologii obrabotki vody. Poluchenie pit'evoj vody vysokogo kachestva «Chistaya voda», T. 1. [Modern water treatment technology. Receiving high quality drinking water "Clean Water", V. 1]. Moscow, Nedra, 2014. 207 p. (in Russian).
- 7 Muhin V.M., Tarasov A.V., Klushin V.N. Aktivnye ugli Rossii [Active carbons in Russia]. Moscow, Metallurgiya, 2000. 352 p. (in Russian).
- 8 Tarkovskaya I.A. Okislennyj ugol' [Oxidized carbon]. Kiev, Naukova dumka, 1971. 200 p. (in Russian).
- 9 Ginocchio J.C. Metallionen und ihre Elimination. Chem. Rdsch. (Achw.). 1982. vol. 35. no. 44.
- 10 Ritter J.Q., Bidler J.P. Removal of mercury from waste water large – Scale performance of an ion exchange process. Water Sci. and Technol. 1992. vol. 25. no. 3. pp. 165–172.

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Elena A. Farberova Cand. Sci. (Chem.), associate professor, chemistry and biotechnology department, Perm national research polytechnic university, Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russia, elenafarb@gmail.com

Mikhail B. Khodyashev Cand. Sci. (Chem.), department of ecological problems due to water bodies contamination, Ural state research Institute of regional environmental problems, Komsomolsky av., 61a, Perm, 614039, Russia, hodyashevmb@ecology.perm.ru

Владимир Ю. Филатов к.х.н., доцент, кафедра промышленной и прикладной экологии, Вятский государственный университет, ул. Московская, 36, Киров, 610000, Россия, usr04011@vyatsu.ru

Николай Б. Ходяшев д.т.н., профессор, кафедра химии и биотехнологии, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Комсомольский пр-т, 29, 614990, Россия, vvv@purec.pstu.ac.ru

Елена А. Тиньгаева к.х.н., доцент, кафедра химии и биотехнологии, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Комсомольский пр-т, 29, Пермь, 614990, Россия, teengaeva@mail.ru

Александр Д. Ноздрюхин инженер, отдел экологических проблем загрязнения водных объектов, Уральский государственный научно-исследовательский институт региональных экологических проблем, Комсомольский пр-т, 61а, Пермь, 614039, Россия, nozdz@ecology.perm.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 22.09.2018

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 29.10.2018

Vladimir Yu. Filatov Cand. Sci. (Chem.), associate professor, department of industrial and applied ecology, Vyatka state University, Moskovskaya str., 36, Kirov, 610000, Russia, usr04011@vyatsu.ru

Nikolay B. Khodyashev Dr. Sci. (Engin.), professor, chemistry and biotechnology department, Perm national research polytechnic university, Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russia, vvv@purec.pstu.ac.ru

Elena A. Teengaeva Cand. Sci. (Chem.), associate professor, chemistry and biotechnology department, Perm national research polytechnic university, Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russia, teengaeva@mail.ru

Alexandr D. Nozdrukhin engineer, department of ecological problems due to water bodies contamination, Ural state research Institute of regional environmental problems, Komsomolsky av., 61a, Perm, 614039, Russia, nozdz@ecology.perm.ru

CONTRIBUTION

All authors are equally involved in the writing of the manuscript and are responsible for plagiarism

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 9.22.2018

ACCEPTED 10.29.2018