На правах рукописи

Колесников Артём Владимирович

Влияние поверхностно – активных веществ на электрофлотационное извлечение трудно растворимых соединений меди, никеля, цинка в процессах очистки сточных вод

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Москва - 2012

Работа выполнена в Российском химико – технологическом университете им. Д.И. Менделеева

Научный руководитель: кандидат химических наук, доктор педагогических наук, профессор
Капустин Юрий Иванович
Российский химико – технологический университет им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Харламова Татьяна Андреевна
Московский государственный горный университет

доктор технических наук, профессор
Мухин Виктор Михайлович
НПО «Неорганика»

Ведущая организация: Учреждение Российской Академии Наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова

Защита состоится 29 февраля 2012 г. в 11.00 на заседании диссертационного Д. 212.204.05 при РХТУ им. Д.И.Менделеева (125047 Москва, Миусская пл., д.9) в 443 ауд. (конференц–зал)
С диссертацией можно ознакомиться в Научно – библиотечном центре РХТУ им. Д.И.Менделеева

Автореферат диссертации разослан 26 января 2012г.

Учёный секретарь

диссертационного совета М.Б.Алёхина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Электрофлотационный метод всё чаще находит применение в технологиях очистки сточных вод, позволяя извлекать взвешенные соединения тяжёлых, цветных металлов и эмульсий органических веществ. Кроме того, электрофлотационный (ЭФ) метод исключает вторичное загрязнение воды, что позволяет эффективно использовать его в локальных системах водоочистки. В литературе отсутствуют сведения о факторах, влияющих на кинетику и эффективность извлечения трудно растворимых соединений тяжёлых металлов (ИТМ) из многокомпонентных систем, содержащих поверхностно – активные вещества (ПАВ). Ранее не исследовались физико – химические параметры электрофлотируемой частицы (заряд и размер) для ионов меди, никеля, цинка в присутствии органических веществ и ПАВ в процессах водоочистки. Вместе с тем органические поверхностно – активные вещества за счёт своих специфических свойств нашли широкое применение в качестве основного компонента моющих средств, в гальванических процессах в операциях нанесения покрытий, растворах обезжиривания, в лакокрасочной и бумажной промышленности и часто встречаются в сточных водах.

Работа выполнена в соответствии с федеральными целевыми программами «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (ГК № 02.740.11.0264 и ГК № 14.740.11.0373) и ФЦП «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (200–2013) (утверждена Постановлением Правительства РФ от 27.10.2008 г. ГК от 22 июля 2009 г. № 94.11.1007500.13.971 «Разработка технологий, обеспечивающих предотвращение образования и ликвидацию химически опасных отходов гальванических производств»).

Цель работы. Выявление закономерностей процесса электрофлотационного извлечения трудно растворимых соединений меди, никеля, цинка и железа в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). Определение условий интенсификации процесса очистки сложных многокомпонентных систем.

Научная новизна. Установлены основные факторы, влияющие на кинетику электрофлотационного процесса извлечения трудно растворимых соединений (гидроксидов и фосфатов) меди, никеля, цинка и железа в присутствии поверхностно-активных веществ различной природы из водных растворов.

Показано, что ПАВ сорбируются на дисперсной фазе гидроксидов Ni, Zn, Cu и изменяют знак заряда флотируемых частиц. Катионные ПАВ повышают величину ξ – потенциала частицы. Анионные ПАВ (NaDBS) снижают величину ξ – потенциала. За

счёт сорбции ПАВ на дисперсной фазе извлекаются анионные ПАВ на 50 – 70 %, катионные ПАВ на 15 - 20 %, неионогенные ПАВ на 5 – 20 %.

Выявлено, что анионные ПАВ интенсифицируют процесс извлечения в 1,5–2 раза, катионные ПАВ ускоряют в 2–3 раза и повышают эффективность извлечения гидроксидов Cu, Ni, Zn. Неионогенные ПАВ затрудняют извлечение гидроксидов, замедляя скорость процесса. Показано, что в присутствии фосфатов ЭФ извлечение этих металлов затруднено. Катионные ПАВ интенсифицируют электрофлотационный процесс в 2–3 раза, неионогенные не оказывают существенного влияния.

Практическая значимость работы. Определены условия для интенсификации и повышения эффективности электрофлотационного процесса извлечения гидроксидов и фосфатов меди, никеля, цинка и железа в присутствии поверхностно-активных веществ различной природы (режим процесса, состав среды)

Разработаны и апробированы технологические рекомендации по очистке сточных вод гальванических производств от ИТМ в присутствии ПАВ различной природы для 2-х промышленных предприятий. «Технопарк» РХТУ им. Д.И.Менделеева и ООО «ЭКОТЕК» (ЗАО «Северный Пресс» г. Санкт - Петербург, ОАО Авиационная корпорация «Рубин» г. Балашиха)

На защиту выносятся:

-закономерности электрофлотационного извлечения трудно растворимых соединений меди, никеля, цинка и железа в присутствии поверхностно-активных веществ различной природы (анионного, неионогенного и катионного типов) из водных растворов;

- экспериментальные результаты по влиянию природы дисперсной фазы и ПАВ на электрокинетический потенциал (ζ, мВ) и размер частиц;

-условия для интенсификации и повышения эффективности электрофлотационного процесса извлечения трудно растворимых соединений меди, никеля, цинка и железа в присутствии поверхностно-активных веществ катионного, анионного и неионогенного типа, а так же смеси ПАВ.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлены на конференциях: «Инновационные химические технологии 2010», Международная химическая ассамблея 2010 «Конкурс проекта молодых учёных» и XIX Менделеевский съезд по химии 2011 г. Всего 8 тезисов докладов. Зарегистрировано «НОУ-ХАУ». Для реализации разработок создано малое инновационное предприятие «АКВАТЕХ-ХТ» с участием РХТУ им. Д.И.Менделеева, в рамках ФЗ РФ № 217.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 160 страницах машинописного текста, содержит 77 рисунков, 63 таблицы и состоит из введения, литературного обзора, описания методик эксперимента, экспериментальных результатов и их обсуждения, главы, посвящённой разработке электрофлотомембранной технологии, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 105 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. ВВЕДЕНИЕ. Обоснована актуальность проблемы, решению которой посвящена диссертационная работа. Определены основные цели и задачи работы, отмечена научная новизна и практическое применение электрофлотационной технологии.

II. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. Приведен анализ различных методов очистки стоков, содержащих исследуемые тяжёлые металлы, а так же ПАВ различной природы, приведены их достоинства и недостатки. Показано, что физико-химические методы широко используются для очистки сточных вод, содержащих многокомпонентные смеси ИТМ, ПАВ, нефтепродуктов. Дан сравнительный анализ методов. Выявлено, что данные о применении электрофлотационной технологии при извлечении трудно растворимых соединений меди, никеля, цинка и железа в присутствии поверхностно-активных веществ в литературе практически отсутствуют. Отсутствуют данные о физико-химических свойствах электрофлотируемых частиц в многокомпонентных системах, содержащих органические примеси. Выбраны методы и объекты исследования.

III. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Процесс электрофлотационного извлечения трудно растворимых соединений меди, никеля, цинка и железа в присутствии ПАВ и моторных топлив из водных растворов проводили в непроточных аппаратах объемом 1,0 л. В работе исследовались модельные растворы, содержащие в качестве загрязняющих компонентов ПАВ различной природы: анионные ПАВ - NaDDS, NaDBS; неионогенные – синтанол ДС-10, препарат ОС-20, оксанол ЦС-100, полиэтиленоксид ПЭО-1500; катионные – Катамин АБ, Катапав, Катинол заданных концентраций, кроме того гидроксиды и фосфаты меди, никеля, цинка и железа.

Содержание органических компонентов определялось бихроматным методом по Лейте и оценивалось в единицах химического потребления кислорода (ХПК). Анализ на содержание ионов металлов ($C_{исх}$ и $C_{кон}$) проводили на атомно – адсорбционном спектрофотометре марки «КВАНТ – АФА». Эффективность очистки оценивали по формуле: $\alpha = ((C_{исх} - C_{кон}) / C_{исх}) * 100\%$, где α – степень извлечения. Для описания

кинетики процесса ввели понятия «интенсификация» - α_5 и «эффективность процесса» - α_{30}, которым соответствуют степени извлечения за 5 и 30 минут соответственно. Аналитический контроль кислотности среды осуществлялся на pH-метре марки «И-160МИ».

Определение дисперсного состава и электрокинетические измерения ζ-потенциала проводились с помощью лазерного анализатора характеристик частиц субмикронного и нано-диапазона методом M3-PALS (Phase Analysis Light Scattering).

Отработка оптимального режима (время пребывания в камере, токовые нагрузки) очистки проводилась в проточном электрофлотационном аппарате на промышленных предприятиях. Опытные испытания проводились на ЭФ производительностью 5 и 10 $м^3$/час на промышленных объектах.

Аналитический контроль основных характеристик выполнен на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И.Менделеева.

IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ.

В данной главе представлены результаты исследования ЭФ процесса извлечения трудно растворимых соединений исследуемых металлов в присутствии ПАВ различной природы._

Как известно, основным металлическим покрытием, используемым для защиты стали от коррозии являются цинковые покрытия, наносимые в основном гальваническим методом, при этом, содержание ионов цинка в сточных водах от 10 – до 100 мг/л.

IV.1. Исследование процесса электрофлотационного извлечения трудно растворимых соединений цинка(II) в присутствии поверхностно-активных веществ различной природы.

Влияние анионных ПАВ на электрофлотационное извлечение ионов цинка изучено при оптимальном значении pH электрофлотационного процесса при концентрации поверхностно-активных веществ 2, 10, 50 и 100 мг/л. При pH = 9,5 образуются более крупные хлопья, чем в системе без ПАВ, которые хорошо флотируются. Как видно из рисунка 1, процесс извлечения дисперсной фазы гидроксида цинка протекает быстро и за 5 – 10 минут электрофлотации степень очистки по ионам цинка достигает 90 – 96 %. Остаточная концентрация ионов цинка через 30 минут обработки раствора составляет 0,5 – 1,0 мг/л. Таким образом можно констатировать факт интенсификации процесса извлечения гидроксида цинка в присутствии анионных ПАВ в концентрации 10 – 100 мг/л. Аналогичное влияние на степень извлечения гидроксида цинка при электрофлотации оказывает другой анионный ПАВ - алкилбензолсульфонат натрия (А-40). В присутствии А-40 в количестве 2, 10, 50 и 100 мг/л – степень извлечения достигает 98%. При добавлении в

модельный раствор Катамина АБ в интервале концентраций ПАВ 50 – 100 мг/л степень очистки достигает значения 98 – 99 %, остаточная концентрация цинка составляет 1,0 – 0,5 мг/л. Во всех случаях в растворе формировались достаточно крупные хлопья, которые при флотации равномерно поднимались вверх с образованием устойчивого пенного слоя.

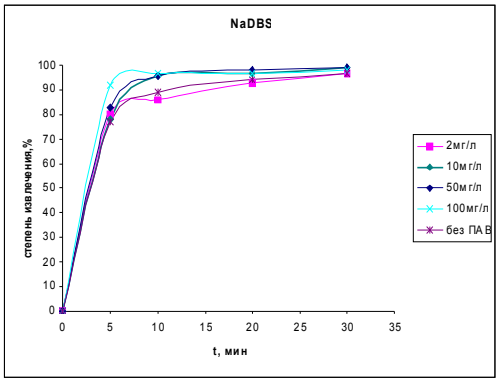

Рис 1. Влияние концентрации NaDBS на степень извлечения гидроксида цинка при электрофлотации .

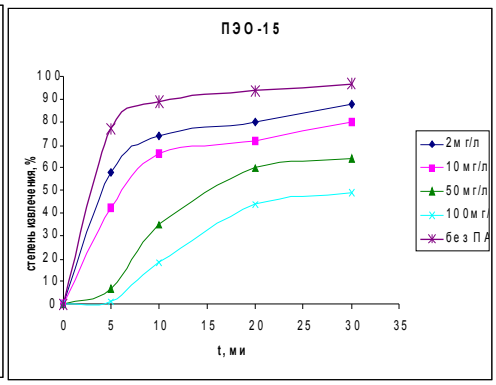

Рис 2. Влияние концентрации ПЭО -1500 на степень извлечения гидроксида цинка при электрофлотации .

Условия эксперимента : Zn^{2+} 50 мг/л, Na_2SO_4 1г/л., pH 9,5, i_V 0,4 А/л,

Анализ лабораторных результатов показывает, что скорость электрофлотационного процесса значительно возрастает в присутствии катионоактивных ПАВ. В первые 5-10 минут обработки степень извлечения достигает 95-98%. (Для системы без ПАВ 77 – 90%). Величина степени извлечения катионных ПАВ составляет: для Катамина АБ-21 %, катапава–19%, катинола–24% и септапава–16 %. Таким образом, катионные ПАВ стабилизируют процесс извлечения дисперсной фазы гидроксида цинка при флотации, включаясь в пенный слой. Влияние концентрации и природы Неионогенных ПАВ на степень извлечения гидроксида цинка показывает, что в присутствии АЛМ-10 степень извлечения ионов цинка за 5 минут снижается на 15 – 20% при $C_{ПАВ}$ = 10–50 мг/л и наблюдается замедление процесса, при увеличении времени ЭФ обработки степень извлечения возрастает и практически не отличается от системы без ПАВ (96-97%). При наличии в модельном растворе ОС-20 за первые 10 минут наблюдается интенсификация процесса. При дальнейшей электрофлотационной обработке различия между степенями извлечения в растворах с ОС-20 и АЛМ-10 не наблюдаются, и α составляет 96 – 98 %. Варьирование концентрации Неионогенных ПАВ в интервале 2 - 100 мг/л также не сказывается на эффективности электрофлотационного процесса. Установлено, что в присутствии неионогенного ПАВ ПЭО–1500 (отличающимся от классических неионогенных ПАВ

большим количеством оксиэтилированных групп) значительно подавляет процесс извлечения гидроксида Zn^{2+}. Экспериментальные данные приведены на рис 2. При введении в модельный раствор ПЭО-1500 в количестве 2 мг/л проявляется влияние Неионогенные ПАВ и степень извлечения уменьшается до 88 %. В интервале концентраций ПАВ 10 – 100 мг/л степень извлечения гидроксида цинка снижается до 49 - 80 %, остаточная концентрация 17 – 25 мг/л. Во всех случаях процесс протекает нестабильно: пенный слой во время флотации разрушается пузырьками газа и часть дисперсной фазы оседает на дно флотатора. Органические примеси извлекаются в ходе процесса за счёт сорбции на поверхности дисперсной фазы. Эффективность удаления анионных ПАВ составляет 60 %, катионных – 15 – 20 % , неионогенных – 15 %. Наименее эффективно процесс извлечения дисперсной фазы гидроксида цинка протекает в присутствии ПЭО-1500 и сам ПАВ показал наихудший результат – менее 10%. За счёт сорбции ПАВ на поверхности частицы дисперсной фазы её дзетта (ζ, мВ) потенциал снижается, в зависимости от природы ПАВ. Анионные ПАВ смещают величину заряда на 20 – 25 мВ в более отрицательную область, с -12 мВ в отсутствии ПАВ, до -34 мВ. Катионные ПАВ увеличивают величину заряда до -3 мВ, а неионогенные не влияют на величину заряда поверхности дисперсной фазы. Распределение частиц $Zn(OH)_2$ по размерам в зависимости от его концентрации представлено на рис 3. При содержании NaDBS в количестве 10 мг/л размер частиц $Zn(OH)_2$ практически не меняется 180 – 190 мкм. При увеличении концентрации ПАВ до 50 и 100 мг/л наблюдается уменьшение размера дисперсной фазы гидроксида цинка до 100 – 150 мкм.

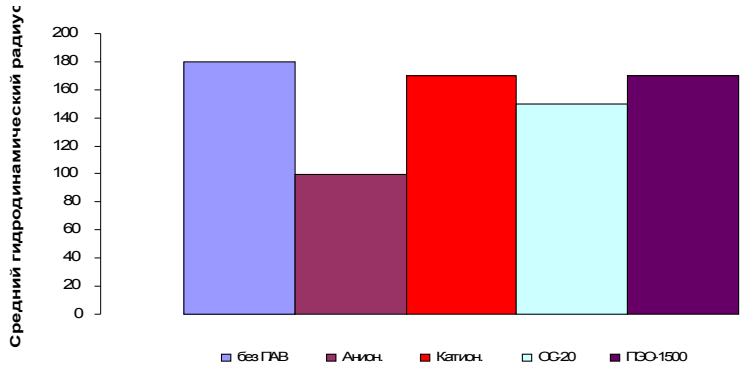

Рис 3. *Влияние природы ПАВ на средний гидродинамический радиус(мкм) частиц гидроксида Zn*

В присутствие катионного ПАВ в количестве 10 мг/л наблюдается уменьшение размера дисперсной фазы гидроксида цинка до 100 мкм. При увеличении концентрации ПАВ 50 и 100 мг/л эффективный радиус частиц возрастает до 180 – 200

мкм. Можно предположить, что данный ПАВ проявляет свойства флокулянта, адсорбируясь на поверхности дисперсной фазы, связывая их в более крупные хлопья. Это способствует улучшению адгезии пузырьков газа на поверхности частиц и повышению степени извлечения гидроксида цинка и самого ПАВ. Наличие в модельном растворе ПЭО-1500 в количестве 50 и 100 мг/л практически не влияет на размер частиц гидроксида цинка. Анализ рис. 3 и влияния ПАВ на величину ξ – потенциала показывает, что анионный ПАВ адсорбируется на поверхности, что приводит к росту отрицательного значения ξ – потенциала. Катионный ПАВ действует в противоположном направлении, увеличивая положительное значение ξ – потенциала, влияние неионогенных ПАВ на ξ – потенциал системы не наблюдается. Обнаружено, что эффект подавления ЭФ процесса извлечения дисперсной фазы гидроксида цинка в присутствии ПЭО – 1500, можно устранить при введении в систему катионного или анионного ПАВ. Характерная зависимость представлена на рис. 4.

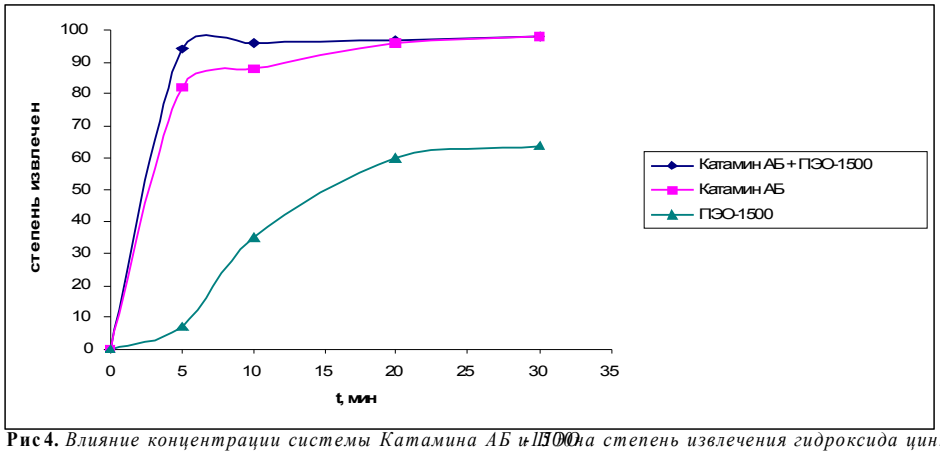

Рис 4. *Влияние концентрации системы Катамина АБ и ПЭО-1500 на степень извлечения гидроксида цинка при электрофлотации*
Условия эксперимента: Zn^{2+} 50 мг/л , Na_2SO_4 1г/л, pH 9,5, i = 0,4 А/л.
Катамин АБ 25 мг/л, ПЭО-1500 25 мг/л,
** - концентрация индивидуального ПАВ 50 мг/л*

При наличии в растворе ПЭО-1500 (кривая ----Δ----) наблюдается влияние Неионогенных ПАВ и, степень извлечения уменьшается до 64 %. Присутствие в растворе Катамина АБ (кривая ----□----) наоборот приводит к увеличению степени очистки до 98 %. При наличии в растворе Катамина АБ и ПЭО-1500 процесс извлечения гидроксида цинка интенсифицируется, и эффективность извлечения возрастает до 98 %. За первые пять минут флотации степень извлечения увеличилась примерно на 15 % по сравнению с наличием в растворе только Катамина АБ. Эффект

положительного влияния анионного и катионного ПАВ подтверждается и в случае, когда в системе совместно находятся не только ионы цинка, но и ионы меди и никеля.

Наличие смеси ионов никеля и меди в присутствии NaDBS тормозит процесс извлечения ионов цинка и снижает степень очистки до 90 %. Аналогичное влияние на степень извлечения гидроксида цинка при электрофлотации оказывает и Катамин АБ – ионы цинка извлекаются до 82 %. Установлено, что процесс извлечения гидроксида цинка из смеси металлов (Ni^{2+}, Cu^{2+}) в присутствии ПЭО-1500 затруднен. Наличие же в модельном растворе АЛМ-10 не оказывает влияния на электрофлотационный процесс. Присутствие в растворе катионного ПАВ (Катапав), интенсифицирует процесс извлечения гидроксида цинка из смеси металлов. В первые 5 - 10 минут флотации степень очистки увеличилась до 95 %, остаточная концентрация ионов цинка после 30 минут обработки раствора составляет 0,4 мг/л.

4.2. Влияние поверхностно-активных веществ на эффективность электрофлотационного извлечения гидроксида никеля (II) из водных растворов

Процессы никелирования всё еще используются при нанесении защитно-декоративных покрытий. ПАВ как индивидуально, так и в смесях нашли широкое применение в качестве моющих компонентов в гальванике. Извлечение трудно растворимых соединений никеля в присутствии инактивных ПАВ происходит достаточно эффективно. Анализ рис 5. показал, что при содержании 10 мг/л NaDBS в модельном растворе степень извлечения никеля повышается во всем временном интервале. За 5 минут флотации степень извлечения возрастает вдвое и составляет 88 %, а через 10 минут достигает максимальных значений 95 –98 %. Увеличение концентрации ПАВ в растворе до 100 мг/л несколько понижает эффективность процесса. Заметное влияние на кинетику электрофлотационного извлечения оказывает добавка Катамина АБ при концентрации 10 мг/л. За первые 5 минут степень извлечения никеля достигает 83%, через 10 минут флотации зависимость $\alpha=f(\tau)$ выходит на предел до 90% и дальнейшее увеличение времени практически не влияет на степень извлечения никеля (рис. 6).

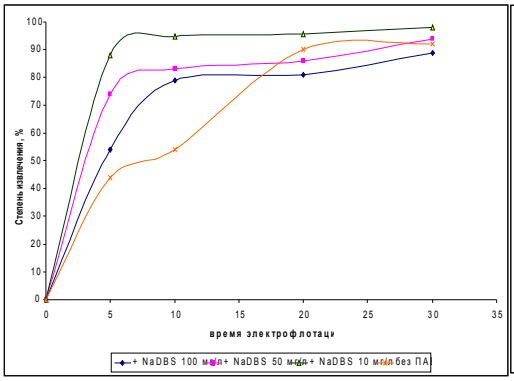

Рис.5. Влияние концентрации NaDBS на степень извлечения гидроксида никеля при электрофлотации .

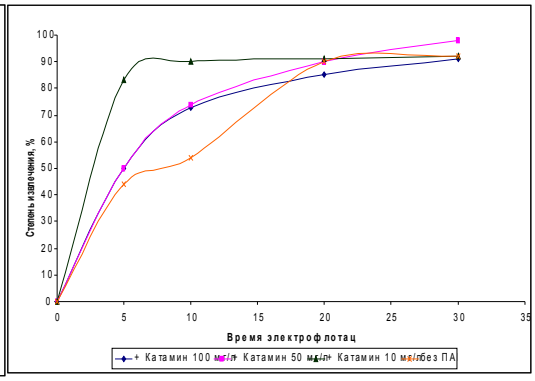

Рис.6. Влияние концентрации Катамин АБ на извлечение гидроксида никеля при электрофлотации .

Условия эксперимента : Ni^{2+} 50 мг/л, pH 10,5, i_V 0,4 А/л, Na_2SO_4 1г/л ПАВ 0 – 100 мг/л

В гальванической промышленности для улучшения свойств защитно-декоративных покрытий часто используются различные органические добавки, влияющие на состав системы и её свойства. В работе исследовалось влияние добавок ЦКН-11, ЦКН-12, ЦКН-14 на процесс электрофлотационного извлечения ионов никеля. Эксперимент показал, что наличие незначительного количества добавки ЦКН-12 тормозит процесс очистки, снижает на 20 - 30% конечную степень извлечения. Добавки как ЦКН-11 и ЦКН-14 интенсифицируют процесс, степень извлечения достигает 90 – 95%. Проведены исследования по влиянию природы ПАВ на средний гидродинамический радиус частиц гидроксида никеля, обобщены и представлены на рис. 7. Как видно из рисунка, в модельном растворе с концентрацией Ni^{2+} 50 мг/л и pH 10,5 формируются дисперсные частицы с эффективным радиусом 50 – 60 мкм. Наличие АПАВ в растворе приводит к повышению эффективного радиуса дисперсных частиц гидроксида никеля, причем в растворе накапливаются фракции с радиусом 30 мкм и 110 мкм. Увеличение концентрации ПАВ от 10 до 100 мг/л приводит к увеличению содержания частиц с радиусом 110 мкм и понижению содержания мелкодисперсной фракции. Изменение радиуса частиц в присутствии NaDBS свидетельствует о его сорбции на поверхности гидроксида никеля. Анализ влияния ПАВ на величину ξ – потенциала в присутствии анионного ПАВ показал, что ζ – потенциал становится более отрицательным, и в указанном интервале pH практически не меняется (- 34 мВ).

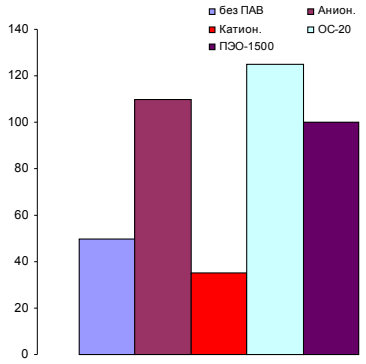

Таблица 1. Влияние природы неионогенного ПАВ на эффективность (α. %) и кинетику процесса электрофлотационного извлечения гидроксида никеля.

Время, мин	Без ПАВ	АЛМ-10	ОС-20	ЦС-100	ПЭО-1500
0	0	0	0	0	0
5	44	34	21	43	24
10	54	77	46	70	32
20	90	88	60	89	47
30	92	89	65	96	85

Рис.7. *Влияние природы ПАВ на средний гидродинамический радиус частиц гидроксида Ni.(мкм)*

Условия эксперимента Ni^{2+} *50 мг/л,* Na_2SO_4 *1 г/л, pH 10,5,* i_v *0,4 А/л, С ПАВ 50 мг/л*

Сорбция катионных ПАВ на поверхности дисперсной фазы смещает ζ – потенциал в более положительную область (-4 мВ). В присутствии неионогенного ПАВ ζ – потенциал на поверхности при pH 10,5 и 11 практически не меняется относительно зарядов гидроксида никеля, без ПАВ это значение составляет – 18 мВ. За счёт сорбции ПАВ на поверхности дисперсной фазы гидроксида никеля, ПАВ, являясь загрязнителем, сам извлекается в пенный слой достаточно эффективно. Анионные ПАВ в ходе ЭФ процесса извлекаются с эффективностью 50%, катионные на 20 – 25%. Сложнее всего процесс сорбции протекает в присутствии неионогенных ПАВ, эффективность удаления 10%. Подавление процесса извлечения гидроксида никеля в последнем случае может быть объяснено гидрофильно – гидрофобными взаимодействиями частицы дисперсной фазы и адгезией газовых пузырьков H_2 и O_2.

4.3.Влияиние ПАВ на ЭФ извлечение трудно растворимых соединений меди

В производстве печатных плат электронной техники используются медные покрытия, наносимые электрохимическими методами. Водные стоки, содержащие ионы меди в присутствии ПАВ представляют большой практический и научный интерес для реализации электрофлотационного процесса.

Установлено, что в присутствии NaDBS степень извлечения гидроксида меди повышается во всем исследованном интервале pH. При pH 6 степень извлечения возрастает с 15 до 66 %, при увеличении pH от 7 до 11 степень извлечения повышается до 99 %. Остаточная концентрация ионов меди при этом составляет 0,1 – 1 мг/л. При дальнейшем увеличении pH наблюдается снижение эффективности процесса. В присутствии NaDDS степень извлечения меди повышается в интервале pH от 8 до 10 в среднем на 2 – 3 %, а при pH 11 - на 75 %. Анализ кинетических кривых показывает, что для исследованных систем процесс электрофлотирования завершается через 30 минут, эффективность очистки достигает 90 – 99%. На рис. 8 представлены экспериментальные результаты по влиянию катионных и анионных ПАВ. Природа

дисперсной фазы и ПАВ оказывают существенное влияние на эффективность и скорость ЭФ процесса в результате сорбции данных поверхностно-активные веществ на поверхности дисперсной фазы, что приводит к повышению степени извлечения ионов меди и расширяет эффективную рабочую область pH, в которой наиболее эффективно протекает процесс электрофлотации. В присутствии катионных ПАВ происходит значительное укрупнение частиц дисперсной фазы гидроксида меди.

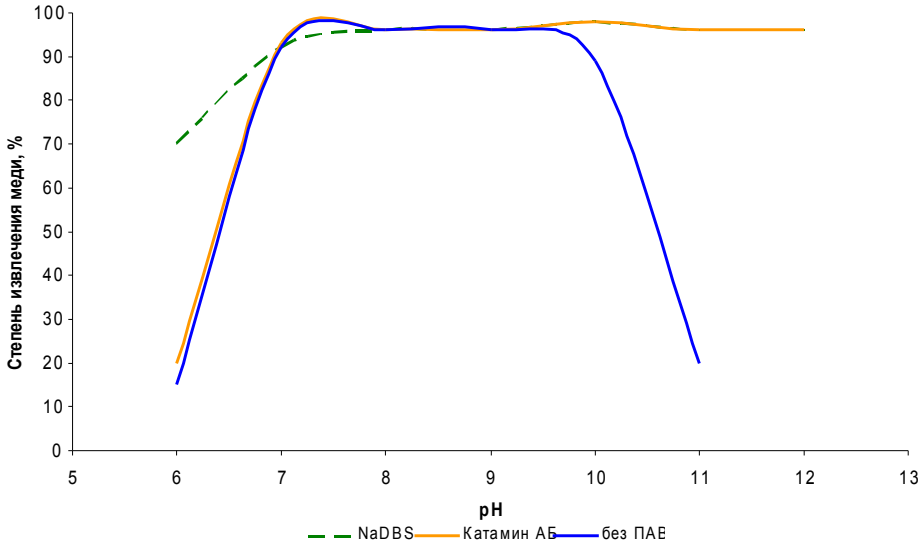

***Рис. 8**. Влияние природы ПАВ на эффективность извлечения ионов меди*
Условия эксперимента: Cu^{2+} 50 мг/л; С ПАВ 100 мг/л; Na_2SO_4 1 г/л; i_v - 0,4 А/л; τ - 20 мин. pH - 9,5.

Добавка Катамина АБ в интервале от 10 – 1000 мг/л повышает степень извлечения гидроксида меди до 97% по сравнению с системой без ПАВ и расширяет рабочую область pH. Это свидетельствует о сорбции ПАВ на поверхности дисперсной фазы. Влияние природы неионогенных ПАВ представлено в таблице 2.

Таблица 2

Степень извлечения меди в зависимости от pH среды в присутствии НПАВ.

pH	Без ПАВ	АЛМ-10	ОС-20	ЦС-100
	α^*_{Cu2+}, %	α_{Cu2+}, %	α_{Cu2+}, %	α_{Cu2+}, %
7	95	93	95	95
8	98	89	98	97
9	96	97	98	98
10	95	98	98	97
11	17	17	25	10

Условия эксперимента: Cu^{2+} 50 мг/л; НПАВ 100 мг/л; Na_2SO_4 1 г/л; i_v 0,4 А/л; τ 20 мин.

Как видно из представленных данных, неионогенные ПАВ этого класса не оказывают влияния на эффективность электрофлотационного процесса извлечения гидроксида меди из растворов. Варьирование концентрации Неионогенных ПАВ в интервале 10 - 1000 мг/л также не влияет на эффективность электрофлотационного

процесса. Снижение эффективности процесса наблюдаются при pH 11 в присутствии ОС – 20 и ЦС – 100.

Определение заряда и размера электрофлотируемой частицы показывает, что катионный ПАВ, сорбируясь на поверхности дисперсной фазы, приводит к укрупнению частиц примерно в 3 раза. Влияние анионных и неионогенных ПАВ не велико, 10 – 25%. О сорбционной активности ПАВ можно судить на основании электрокинетических измерений величины ξ – потенциала дисперсной фазы. В интервале pH от 7 до 11 ζ – потенциал дисперсной фазы принимает отрицательные значения и изменяется в интервале от –13 до –35 мВ. Сорбция анионных ПАВ на поверхности дисперсной фазы делает поверхность более электроотрицательной и при смещении pH в щелочную область отрицательный заряд на поверхности возрастает. В присутствии катионного ПАВ заряд на поверхности принимает положительное значение при pH 7 (+0,3 мВ), а в щелочной области знак меняется и ζ – потенциал равен –10 мВ, что свидетельствует о сорбции катионного ПАВ на поверхности дисперсной фазы, придавая ей более положительный заряд. Присутствие ПЭО-1500 не изменяет отрицательно заряженное состояние поверхности дисперсной фазы. Установлено, что эффективнее всего в ходе электрофлотационного процесса извлекаются анионные ПАВ (70%), менее эффективно – катионные (20%), и наименее эффективно неионогенные ПАВ.

V. АНАЛИЗ, ОБОБЩЕНИЕ, ОБСУЖЕНИЕ.

Лабораторные исследования, проведённые в ходе работы, позволяют обобщить и обсудить некоторые закономерности процессов формирования дисперсной фазы, а так же оценить эффективность электрофлотационого удаления. В таблице 3 представлены сводные данные.

Таблица 3

Влияние природы ПАВ на физико-химические свойства дисперсной фазы металлов, а так же на эффективность её электрофлотационного извлечения

Объект	параметр	Без ПАВ	Ан. ПАВ	Кат. ПАВ	Неион. ПАВ ОС-20	Неионог. ПЭО - 1500
$Ni(OH)_2$	α_5, %	45	74	50	21	24
	$\alpha_{30,\%}$	92	95	95	63	80
	ø,мкм	50	110	35	125	100
	ζ, мВ	-18	-34	-4	-18	-20
$Cu(OH)_2$	α_5, %	70	72	95	90	75
	$\alpha_{30,\%}$	98	99	98	98	96
	ø,мкм	60	50	175	85	70
	ζ, мВ	-20	-37	-10	-20	-26
$Zn(OH)_2$	α_5, %	77	92	92	90	7
	$\alpha_{30,}$%	97	97	98	98	64

	ø,мкм	180	100	170	150	170
	ζ, мВ	-12	-25	-3	-12	-14
$Ni_3(PO_4)_2$	α_5, %	40	50	50	-	10
	$\alpha_{30,\%}$	75	90	90	-	20
	ø,мкм	12	15	30	-	110
	ζ, мВ	-35	-40	-10	-	-32
$Cu_3(PO_4)_2$	α_5, %	75	81	80	-	70
	$\alpha_{30,\%}$	93	95	90	-	85
	ø,мкм	60	150	40	-	150
	ζ, мВ	-43	-50	-22	-	-40
$Fe(OH)_3$	α_5, %	90	95	93	90	93
	$\alpha_{30,\%}$	97	97	98	98	97
	ø,мкм	48	100	70	60	90
	ζ, мВ	-3	-40	≈ 0	-3	-5

Условия эксперимента: С ме – 50 мг/л, С Na_2SO_4 – 1 г/л, С ПАВ – 50мг/л
J_v – 0,2 - 0,4 А/л, τ – 30 минут, pH Fe – 7, pH Ni – 10,5, pH Cu– 9,5

Анализ показывает, что анионные и катионные ПАВ интенсифицируют процесс извлечения гидроксидов меди, никеля, цинка. Неионогенные ПАВ, как правило, приводят к подавлению процесса. Особенно сильно подавление процесса проявляется в присутствии ПЭО -1500, что вероятнее всего обусловлено блокированием поверхности флотируемой частицы очень длинной гидрофобной цепочкой, что препятствует адгезии пузырьков газа O_2 и H_2 к поверхности дисперсной фазы. Добавление Катамина АБ принципиально меняет механизм сорбции ПАВ, создавая центры адгезии для пузырьков газа. Эффект влияния ПАВ связан с сорбцией на поверхности дисперсной фазы (гидроксида или фосфата) металла, о чём свидетельствует изменение величины ξ потенциала системы (потенциала поверхности). Установлено, что наличие ПАВ оказывает влияние на средний гидродинамический радиус дисперсной фазы и интегральную функцию распределения частиц по размерам. Эффект проявляется при концентрации ПАВ 10-50 мг/л. Для крупных частиц (гидроксид цинка) эффект влияния незначителен. Как правило, размер частиц увеличивается в присутствии ПАВ (аналогично действию флокулянта), однако для ПАВ в ряде случаев характерно и уменьшение размера частиц: $Ni(OH)_2$ – катионный ПАВ, $Zn(OH)_2$,$Cu(OH)_2$ – анионный ПАВ.

VI. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальный материал, полученный при проведении научных исследований в рамках выполняемой работы, опыт пуско-наладочных работ проводимых на ЗАО «Северный Пресс» г. Санкт - Петербург, ОАО Авиационная корпорация «Рубин» г. Балашиха, позволяет сформулировать технологические рекомендации по очистке сточных вод от ионов тяжёлых и цветных металлов (медь, никель, цинк, железо) в присутствии поверхностно – активных веществ и эмульсий (нефтепродуктов).

Была выявлена особенность, возникающая при очистке сточных вод реальных производственных объектов для системы H_2O – дисперсная фаза – ПАВ – эмульсии - это высокая агрегативная устойчивость системы. Время коагуляции обычно составляет 1,5 – 2 часа, причём процессу осаждения подвергаются в основном крупные частицы дисперсной фазы (> 100 мкм).

Мелкие частицы (ø < 20 – 50 мкм) за счёт сорбции ПАВ на поверхности дисперсной фазы образуют флокулы, которые при лёгком воздействии на систему (перемешивание, борботаж и др.) подвергаются процессу флотации.

Было установлено, что важным фактором в условиях реальных промышленных стоков, дающим преимущество ЭФ технологии перед другими методами, в том числе и мембранной, является то, что дисперсная фаза присутствуют в полидисперсном состоянии. Размер частиц изменяется в диапазоне 20-150 мкм. Попадание в систему ПАВ различной природы приводит к ее изменению. Эффект изменения размера частиц зависит от природы и концентрации ПАВ, природы дисперсной фазы. Данные представлены в главе 4. Вместе с тем закономерности, установленные на модельных растворах, позволяют сделать вывод о том, что наиболее эффективен вариант комбинирования различных методов, позволяющий извлекать дисперсную фазу металлов, а также эмульсий и частично ПАВ.

Извлечение дисперсной фазы металлов электрофлотационным методом в составе смеси 3х металлов (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}) не приводит к осложнению процесса, который протекает эффективно и степень очистки составляет 95 – 98%.

В присутствии катионных ПАВ в концентрациях 1-5 мг/л, процесс протекает высоко эффективно, степень извлечения достигает значений 99 %, а время процесса не превышает 5-ти минут, что приводит к сокращению энергозатрат на ЭФ обработку воды в 2-3 раза.

В процессе работ на предприятии «Рубин» (г. Балашиха) было установлено, что в присутствии ПЭО-1500 ЭФ процесс извлечения ионов цинка затруднен, эффективность не превышает 50 %. С увеличением концентрации ПЭО-1500 процесс подавляется. Введение в систему дополнительно катионного ПАВ или анионного приводит к повышению эффективности процесса, степень извлечения достигает 99% при времени обработки 3-5 мин. На основании обнаруженного эффекта оформлено «НОУ-ХАУ» для 2-х, 3-х компонентных систем и подготовлен патент.

На основании проведённых исследований разработана технологическая схема (рис. 10) высокоэффективного процесса водоочистки от ионов меди, никеля, цинка, железа в присутствии ПАВ различной природы и эмульгированных нефтепродуктов.

В ходе электрофлотационного процесса вместе с ионами тяжёлых металлов в пенный слой уходят и ПАВ, которые сорбировались на её поверхности.

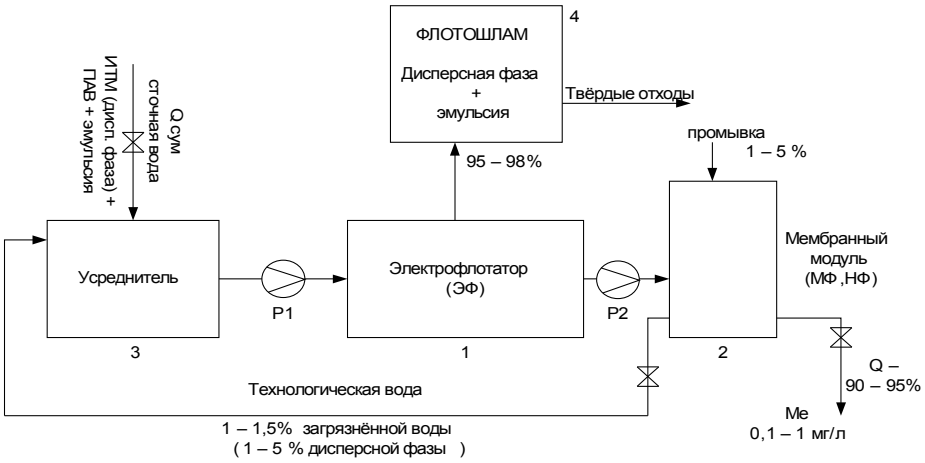

Рис. 10. *Принципиальная схема электрофлотомембранного процесса очистки сточной воды.*

Схема имеет ряд важных элементов: ЭФ модуль (1) извлекает 95 – 99 % загрязняющих компонентов с размером частиц дисперсной фазы 10 – 200 мкм. Мембранный модуль (2) концентрирует 1 – 5 % оставшейся дисперсной фазы с размером 1 – 10 мкм. Вода от промывки фильтра (5 – 10 % Qобщ) подается в усреднитель (3) и подвергается электрофлотационной очистке. Загрязнения извлекаются в виде флотошлама и удаляются пеносборным устройством (4). Эффективность работы данной схемы апробировано на практике, на установке производительностью 10 $м^3$/час на 2-х промышленных объектах. Остаточная концентрации металлов 0,1-1 мг/л.

VII. ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние поверхностно-активных веществ различной природы на физико-химические параметры дисперсной фазы гидроксидов меди никеля, цинка. Показано, что анионные ПАВ укрупняют гидроксид $Ni(II)^+$ за счёт сорбции на поверхности, практически не влияют на Cu(II) и уменьшают самую крупную из них – $Zn(II)^-$ Катионные ПАВ снижают размер дисперсной фазы гидроксиды Ni(II), но укрупняют Cu(II) и практически не влияют на Zn(II). Неионогенные ПАВ практически не влияют на размер частиц Cu(II) и Zn(II) и в 2 раза укрупняют Ni(II).

2. Определено влияние поверхностно-активных веществ на значение заряда поверхности дисперсной фазы гидроксидов и фосфатов меди, никеля и цинка. Катионные ПАВ повышают величину ξ – потенциала всех частиц на 10 – 15 мВ, до значений – 3 -7 мВ. Анионные (NaDBS) значительно снижают величину ξ – потенциала

на 20 – 25 мВ, до (-30 – 35 мВ). Влияние неионогенных ПАВ (АЛМ -10, ОС-20, ЦС-100 и ПЭО – 1500) на заряд поверхности отсутствует.

3. Показано, что за счёт сорбции ПАВ на поверхности дисперсной фазы металлов, эти загрязняющие воду компоненты извлекаются в процессе электрофлотационной очистки. Степень извлечения анионных ПАВ (NaDBS) составляет 50 – 70%. Катионные ПАВ (Катамин, др.) извлекаются с эффективностью 15 - 20%. Неионогенные ПАВ (АЛМ – 10, ОС – 20, ЦС – 100) на 10 – 20%. Наименьшая степень извлечения наблюдается в присутствии ПЭО – 1500 и составляет 5 – 8%.

4. Показано, что анионные ПАВ (NaDBS, NaDDS) интенсифицируют процесс ЭФ очистки от ионов тяжёлых металлов в 1,5 – 2 раза, а так же повышают эффективность извлечения гидроксидов Cu, Ni, Zn.

5. Установлено, что катионные ПАВ (Катамин АБ, Катапав, Катинол) интенсифицируют электрофлотационный процесс очистки от ИТМ в 2 – 3 раза, повышают эффективность на 5 – 10% в зависимости от природы дисперсной фазы металла. Природа катионного ПАВ не оказывает существенного влияния на электрофлотационный процесс.

6. Отмечено, что существенного влияния неионогенных ПАВ (АЛМ - 10, ОС - 20, ЦС – 100) на ЭФ процесс для трудно растворимых соединений Cu, Zn, Fe не наблюдается. В случае соединений никеля эффективность процесса снижается на 30%. ЭФ извлечение фосфатов Cu, Ni, Zn затруднено.

7. Определены оптимальные условия ЭФ процесса извлечения дисперсной фазы ионов Cu, Zn, Ni, Fe из многокомпонентных систем в присутствии органических эмульсий (ДТ, масло) и ПАВ (NaDBS).

8. Разработаны и апробированы технологические рекомендации по ЭФ очистке сточных вод гальванических производств от смеси ионов меди, никеля, цинка, хрома, железа в присутствии поверхностно – активных веществ различной природы.

(ЗАО «Северный Пресс» г. Санкт - Петербург, ОАО Авиационная корпорация «Рубин» г. Балашиха).

.

<u>Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:</u>

1. Извлечение эмульгированных нефтепродуктов из водных стоков методом электрофлотации / В.А. Колесников, Ю.И. Капустин, О.И. Воробьева, Е.В. Матвеева, Г.М. Бондарева, А.В. Колесников // Вода. Химия и экология. 2008. № 2. С. 19-24.

2. Исследование процесса электрофлотационного извлечения железа (III) и эмульгированного масла в присутствии анионных ПАВ из водных стоков / Воробьева

О.И., Колесников А.В., Капустин Ю.И.// Гальванотехника и обработка поверхности. 2009. № 4. Т 17. С.42-47.

3. Очистка сточных вод содержащих ионы меди(II) поверхностно-активные вещества, дизельное топливо и масло / Колесников А.В., Воробьева О.И., Капустин Ю.И // Химическая промышленность сегодня 2009. № 7. С.31-35.

4. Электрофлотационная очистка сточных вод от ионов меди и никеля в присутствии поверхностно-активных веществ и нефтепродуктов / Колесников А.В. инженер, Воробьева О.И. доцент, к.х.н., Капустин Ю.И. доцент, д.т.н. // Химическая технология. № 8. 2010. С.545-510.

5. Влияние некоторых поверхностно-активных веществ на эффективность извлечения гидроксида меди из водных стоков методом электрофлотации / Воробьева О.И., Колесников А.В., Капустин Ю.И., Киселёва И.В // Вода. Химия и экология. 2011. № 4. С.18-24.