

На правах рукописи

БРОДСКИЙ ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ

**РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ
И СОСТАВА СРЕДЫ В ИНТЕНСИФИКАЦИИ И ПОВЫШЕНИИ
ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА
ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД**

05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание степени
кандидата химических наук**

Москва – 2012

Работа выполнена на кафедре технологии электрохимических процессов
Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор
Колесников Владимир Александрович
Российский химико-технологический
университет им. Д.И.Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук, старший
научный сотрудник
Десятов Андрей Викторович
ОАО «Глобал СО»

доктор химических наук, профессор
Щербаков Владимир Васильевич
Российский химико-технологический
университет им. Д.И.Менделеева

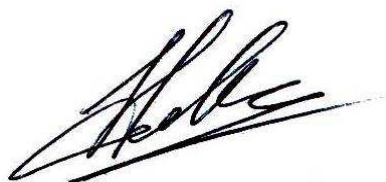
Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н.Фрумкина
(ИФХЭ РАН)

Защита состоится 22 марта 2012 г. в 10.00 в конференц-зале (ауд. 433) на заседании
диссертационного совета Д 212.204.06 в Российском химико-технологическом
университете им. Д.И.Менделеева по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., 9.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ
им. Д.И.Менделеева

Автореферат диссертации разослан 22 февраля 2012 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета



Новиков В.Т.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Гальванохимические производства относятся к одним из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды, что связано с образованием большого количества сточных вод, содержащих токсичные ионы тяжёлых и цветных металлов. Снижение отрицательного воздействия гальванохимических производств на окружающую среду связано со многими факторами, но определяющим из них является эффективная очистка сточных вод.

Одним из наиболее современных и перспективных методов очистки сточных вод от ионов металлов является электрофлотация. В то же время, в литературе отсутствуют сведения о роли поверхностных характеристик дисперсной фазы в интенсификации и повышении эффективности электрофлотационного процесса очистки сточных вод с различным ионным составом.

Основным условием электрофлотационного извлечения ионов металлов из сточных вод является формирование труднорастворимых частиц дисперсной фазы, а именно гидроксидов, оксидов, карбонатов, фосфатов и сульфидов металлов.

Состав среды оказывает существенное влияние на состояние поверхности частиц дисперсной фазы и значение электрокинетического потенциала, и, в конечном счёте, на эффективность электрофлотационного процесса в целом. Поэтому, разработка научных и технологических основ интенсификации процесса электрофлотационной очистки сточных вод от ионов металлов является актуальной задачей.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009 – 2013) ГК № 94.11.1007500.13.971 и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы» ГК № 16.515.11.5026.

Цель работы. Определение роли поверхностных характеристик дисперсной фазы и состава среды в интенсификации и повышении эффективности электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений тяжёлых и цветных металлов в присутствии осадителей различной природы в широком диапазоне рН, из растворов с различным содержанием и температурой.

Научная новизна. Определена роль поверхностных характеристик дисперсной фазы в интенсификации и повышении эффективности процесса электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений меди, никеля, железа, кобальта и марганца в присутствии осадителей различной природы (OH^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-}) из сточных вод и технологических растворов. Определено влияние природы ионов-осадителей, электролитов и флокулянтов, на поверхностные характеристики (дисперсность, электрокинетический потенциал) и электрофлотационную активность частиц.

Установлено, что введение в растворы, содержащие ионы металлов, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и S^{2-} ионов в качестве осадителей, приводит к снижению в 1,5 – 2 раза значений среднего гидродинамического диаметра частиц $d_{\text{ср}}$ по сравнению с растворами, содержащими в качестве осадителя OH^- ионы. При этом электрокинетический потенциал частиц ζ сдвигается в область более отрицательных значений (-25 – -55 мВ для фосфатов и сульфидов

металлов). В растворах, содержащих соли NaCl , NaNO_3 и Na_2SO_4 , размер частиц дисперсной фазы металлов уменьшается на 10 – 50% в зависимости от природы металла и электролита по сравнению с растворами без солей. Введение в растворы флокулянтов приводит к укрупнению частиц в 1,5 – 3 раза в зависимости от типа флокулянта и природы дисперсной фазы.

Показано, что в отсутствии флокулянтов наиболее эффективно извлекаются частицы с размером 30 – 70 мкм и зарядом до -25 мВ. Отмечено, что частицы с высоким отрицательным зарядом поверхности не склонны к эффективной коагуляции, что отрицательно сказывается на процессе электрофлотационного извлечения. В этом случае наиболее эффективно применение флокулянта катионного типа, в присутствии которого происходит сдвиг значений ζ -потенциала в более положительную область.

Практическая значимость работы. Определены направления интенсификации и повышения эффективности процесса электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений меди, никеля, железа, кобальта и марганца в присутствии осадителей различной природы (OH^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-}) из сточных вод и технологических растворов (растворов NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 с концентрацией 100 г/л).

Установлены оптимальные условия (рН растворов, природа ионов-осадителей и флокулянтов, температура среды), способствующие повышению эффективности процесса электрофлотационного извлечения ионов металлов из сточных вод и технологических растворов (степень извлечения не менее 98 – 99%, продолжительность процесса – 5 – 8 минут).

Разработаны и апробированы технологические рекомендации по очистке сточных вод гальванохимических производств для ОАО «Авиационная корпорация «Рубин», г. Балашиха.

На защиту выносятся:

1. Закономерности влияния природы дисперсной фазы, флокулянтов, электролитов, температуры и рН растворов на дисперсные характеристики ($d_{\text{ср}}$, мкм; содержание мелкодисперсной фазы, %) и значения электрокинетического потенциала (ζ , мВ) частиц.

2. Закономерности влияния поверхностных характеристик частиц дисперсной фазы на процесс электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений меди, никеля, железа, кобальта и марганца в присутствии флокулянтов различной природы (анионного, катионного и неионного типов) из сточных вод и растворов электролитов.

3. Направления интенсификации и повышения эффективности процесса электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений меди, никеля, железа, кобальта и марганца.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлены на конференциях: II Международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», Плётс, 2010; XXIV Международная конференция молодых учёных по химии и химической технологии «МКХТ-2010», Москва, 2010; Всероссийская конференция «Актуальные научно-технические проблемы химической безопасности», Москва, 2011; XXV Международная конференция молодых учёных по

химии и химической технологии «МКХТ-2011», Москва, 2011; XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Волгоград, 2011. Всего 6 тезисов докладов.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 5 статей, из них 4 в ведущих рецензируемых научных журналах, определённых ВАК.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 195 страницах машинописного текста, содержит 68 рисунков, 53 таблицы и состоит из введения, литературного обзора, описания методик эксперимента, экспериментальных результатов и их обсуждения, главы посвящённой разработке электрофлотомембранной технологии, выводов и списка литературы из 105 источников.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. ВВЕДЕНИЕ. Обоснована актуальность проблемы, решению которой посвящена диссертационная работа. Определены основные цели и задачи, отмечена научная новизна работы. Сформулированы подходы к решению поставленных задач.

2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. Проведён анализ различных методов очистки сточных вод и технологических растворов, содержащих ионы тяжёлых и цветных металлов. Показано, что наибольшее распространение получили физико-химические методы разделения фаз. Дан сравнительный анализ методов, обоснована эффективность применения электрофлотационного метода для извлечения частиц дисперсной фазы тяжёлых и цветных металлов из сточных вод.

Отмечено, что данные о влиянии поверхностных характеристик частиц труднорастворимых соединений металлов на эффективность процесса разделения фаз представлены ограниченно. Отсутствуют данные о влиянии состава среды (рН растворов, природы металлов и ионов-осадей, флокулянтов и электролитов) на дисперсный состав и ζ -потенциал частиц в момент образования труднорастворимых соединений (непосредственно перед началом процесса электрофлотационной обработки сточных вод). Определены основные направления исследований, целью которых является установление влияния состава среды и природы дисперсной фазы на поверхностные характеристики и электрофлотационную активность труднорастворимых соединений металлов.

3. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. Объектом исследований являлись растворы, содержащие труднорастворимые соединения меди, никеля, железа, кобальта, марганца и некоторых других металлов.

Изучены две основные системы:

1. Система А: коллоидно-дисперсные соединения металлов различной природы ($\text{Me}(\text{OH})_2$, MeCO_3 , $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$, MeS) в воде.
2. Система Б: коллоидно-дисперсные соединения металлов ($\text{Me}(\text{OH})_2$) в растворах электролитов (NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4).

Исходная концентрация металлов в исследованных растворах – до 100 мг/л, массовое соотношение металл - ион-осадитель $[\text{Me}^{n+}]/[\text{An}^{m-}]$ – 1/1,5, концентрация электролитов – 100 г/л, рН 6 – 12, температура растворов 20 – 90 °С.

Исследовано влияние полиэлектролитов (флокулянтов) серии Superfloc анионного

(А-137), катионного (С-496) и неионного (N-300) типов на процесс формирования и извлечения частиц дисперсной фазы.

Процесс электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений металлов проводился в непроточном аппарате объемом 0,5 л с нерастворимыми электродами. Анод – титановая пластина с покрытием ОРГА, катод – сетка из нержавеющей стали. Электрофлотационную активность частиц дисперсной фазы оценивали по степени извлечения α (%), которую рассчитывали как отношение разницы между исходным и конечным содержанием металла в растворе к исходному содержанию (суммарно в дисперсной и ионной формах): $\alpha = [(C_{исх} - C_{кон}) / C_{исх}] \cdot 100\%$. Исследование электрофлотационной активности частиц проводилось в интервале объёмных плотностей тока ($i_{об}$) 0,1 – 0,4 А/л.

Измерение массовой концентрации меди в растворах осуществлялось по стандартизованной методике на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-АФА. Размер частиц определялся методом лазерной дифракции с использованием физического принципа рассеяния электромагнитных волн с помощью лазерного анализатора частиц «Analysette NanoТес». Измерение дзета-потенциала частиц основывалось на измерении электрофоретической подвижности частиц в жидкости под действием приложенного электрического поля и проводилось на лазерном анализаторе характеристик частиц субмикронного и нано-диапазона «Malvern Zetasizer Nano».

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрено влияние состава среды, природы дисперсной фазы и флокулянтов, температуры растворов, а так же взаимное влияние дисперсной фазы различных металлов на поверхностные характеристики и электрофлотационную активность частиц труднорастворимых соединений металлов в водных растворах.

4.1. Влияние рН среды на поверхностные характеристики и электрофлотационную активность труднорастворимых соединений металлов

Изучено влияние рН среды на дисперсные характеристики, электрокинетический потенциал и электрофлотационную активность частиц дисперсной фазы меди в растворах с низким и повышенным содержанием сульфата натрия (0,1 и 1 г/л соответственно). Исследования в растворе с низким содержанием Na_2SO_4 позволили выявить изоэлектрическую область, в то время как второй раствор приближен к реальным сточным водам.

Установлено, что в растворе содержащем 0,1 г/л Na_2SO_4 , кривая зависимости ζ – рН пересекает ось абсцисс при рН ~ 9 (изоэлектрическая точка - ИЭТ) (**рис. 1. кр. 1.**). Далее происходит перезарядка поверхности частиц, знак заряда меняется с положительного на отрицательный. В растворе, содержащем 1 г/л Na_2SO_4 , заряд частиц дисперсной фазы отрицательный во всём интервале рН (**рис. 1. кр. 2.**), что может быть связано с высокой сорбционной активностью SO_4^{2-} ионов на свежесформированных частицах дисперсной фазы меди. С повышением рН растворов до 11 – 12, значения ζ -потенциала частиц дисперсной фазы в обоих растворах максимально приближаются друг к другу. Зависимости

аналогичного характера получены для частиц никеля и марганца.

Предварительный эксперимент позволил установить, что наличие в растворе сульфата натрия с концентрацией до 1 г/л практически не влияет на эффективность электрофлотационного процесса при отклонении рН от значения рН изоэлектрической точки ($\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$) на 2 единицы. В связи с этим, дальнейшее изучение влияния рН растворов на дисперсные характеристики труднорастворимых соединений и их электрофлотационную активность проводилось в присутствии 1 г/л Na_2SO_4 , что, как было отмечено выше, в большей мере отвечает параметрам реальных сточных вод.

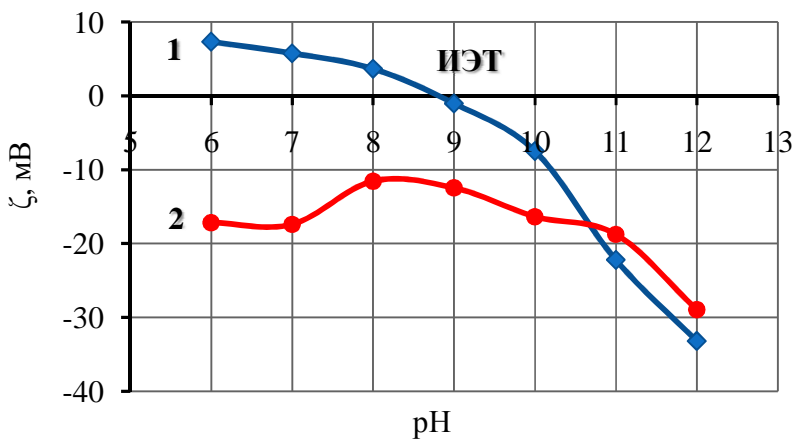


Рис. 1. Зависимость заряда (ζ -потенциала) частиц труднорастворимых соединений меди от рН раствора:

1. – 0,1 г/л Na_2SO_4 ;

2. – 1 г/л Na_2SO_4 .

$C_{\text{исх}}(\text{Cu}^{2+}) = 50$ мг/л.

Анализ полученных данных показал, что с повышением рН растворов, размер образующихся частиц дисперсной фазы увеличивается, средний гидродинамический диаметр частиц $d_{\text{ср}}$ возрастает с 33 мкм (рН 6,0) до 45 – 50 мкм (рН 7 – 9). Дальнейшее повышение рН приводит к постепенному уменьшению размера частиц. Минимальное значение среднего гидродинамического диаметра (23 мкм) достигается в растворе с рН 12.

Определено, что наиболее эффективно процесс извлечения протекает в интервале рН 8 – 9, степень извлечения частиц (α) достигает максимальных значений (97 – 98 %) через 7 – 10 минут после начала процесса. Повышение рН растворов до 10 – 11 оказывает минимальное влияние на степень извлечения ($\alpha_{\text{макс}} = 96 – 97 \%$), в то время как скорость процесса несколько снижается. При рН 12 частицы дисперсной фазы меди не образуют устойчивых флотокомплексов. Извлечение дисперсной фазы крайне затруднено.

Аналогичные исследования проведены для труднорастворимых соединений никеля и марганца. Полученные данные представлены в **таблице 1**.

Показано, что с повышением рН растворов в интервале 9 – 12, значения $d_{\text{ср}}$ частиц дисперсной фазы обоих металлов проходят через максимум. При этом, ζ -потенциал дисперсной фазы никеля незначительно снижается, в то время как ζ -потенциал дисперсной фазы марганца смещается в область высоко отрицательных значений.

Установлено, что максимальная степень извлечения $\alpha_{\text{макс}}$ частиц дисперсной фазы никеля мало зависит от рН и составляет 97 – 99%. В то же время можно отметить, что наиболее эффективно извлекаются частицы максимального размера. Эффективность и

полнота извлечения дисперсной фазы марганца зависит как от размера, так и от заряда частиц, что объясняет снижение $\alpha_{\text{макс}}$ с 96 % (pH 10) до 75 – 78 % (pH 11 – 12).

Таблица 1. Влияние дисперсных характеристик и ζ -потенциала частиц труднорастворимых соединений никеля и марганца на их электрофлотационную активность в интервале pH 9 – 12
 $C_{\text{исх}}(\text{Me}^{n+}) = 50 \text{ мг/л}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1 \text{ г/л}$, $i_v = 0,2 - 0,4 \text{ А/л}$

pH	Ni^{2+}				Mn^{2+}			
	$d_{\text{ср}}$, мкм	> 10 мкм*, %	ζ , мВ	$\alpha_{\text{макс}}$, %	$d_{\text{ср}}$, мкм	> 10 мкм*, %	ζ , мВ	$\alpha_{\text{макс}}$, %
9	38	6	-1	95	35	6	-3	31
10	64	3	-1	97	55	3	-6	96
11	89	1	-4	99	52	4	-27	78
12	69	2	-5	98	49	5	-39	75

*Содержание мелкодисперсной фазы с размером менее 10 мкм, %

4.2. Влияние состава среды и температуры растворов на поверхностные характеристики и электрофлотационную активность труднорастворимых соединений металлов в водных растворах (Система А)

Дисперсные соединения металлов могут образовываться не только в результате корректирования pH растворов щелочью с образованием труднорастворимых гидроксидов, но и при введении в растворы неорганических реагентов, в частности, растворов карбоната, фосфата или сульфида натрия. Кроме того, в сточных водах может присутствовать значительное количество CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и S^{2-} ионов, что оказывает влияние на процесс формирования дисперсной фазы.

В связи с этим, было изучено влияние карбонат-, фосфат- и сульфид-ионов на поверхностные свойства и электрофлотационную активность труднорастворимых соединений на примере никеля. Исследования проводились в растворах, содержащих 1 г/л Na_2SO_4 . Полученные данные представлены в **таблице 2**. Показано, что введение в растворы избытка CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и S^{2-} ионов приводит к снижению среднего гидродинамического диаметра частиц дисперсной фазы никеля $d_{\text{ср}}$ по сравнению с диаметром частиц в присутствии OH^- иона в качестве иона-осадителя. Наиболее существенное изменение дисперсные характеристики частиц претерпевают в присутствии CO_3^{2-} и PO_4^{3-} ионов: $d_{\text{ср}}$ снижается до 34 и 27 мкм соответственно, общее содержание дисперсной фазы с размером частиц до 10 мкм (< 10 мкм, %) увеличивается до 5,9 и 10,6%. Изменение природы дисперсной фазы приводит к снижению значений ζ -потенциала частиц. Так, наиболее отрицательным зарядом обладают частицы в присутствии PO_4^{3-} , и S^{2-} ионов (-25 и -41 мВ соответственно).

Таблица 2. Влияние природы иона-осадителя на размер, ζ -потенциал и электрофлотационную активность труднорастворимых соединений никеля

$C_{\text{исх}}(\text{Ni}^{2+}) = 50$ мг/л;
 $C(\text{An}^{x-}) = 75$ мг/л;
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 1$ г/л;
 $i_v = 0,2 - 0,4$ А/л.

Ni^{2+}	<i>Ион-осадитель</i>			
	OH^-	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}	S^{2-}
$d_{\text{ср}}$, мкм	50	34	27	43
< 10 мкм, %	3,4	5,9	10,6	4,0
< 1 мкм, %	0,1	0,2	0,7	0,2
ζ , мВ	-1	-7	-25	-41
α , % (τ 2 мин)	70	25	4	2
α , % (τ 10 мин)	98	91	40	23

Исследование электрофлотационной активности труднорастворимых соединений никеля (**рис. 2**), показало, что значения заряда и размера частиц оказывают существенное влияние на кинетику процесса. Наиболее полно и эффективно извлекаются крупные частицы гидроксида и карбоната никеля с более положительным зарядом, наименее эффективно – частицы с высоким отрицательным зарядом (фосфат и сульфид никеля).

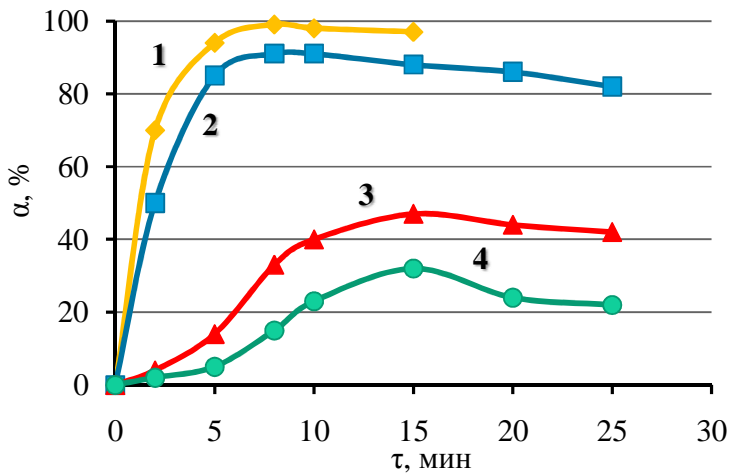


Рис. 2. Кинетические зависимости степени электрофлотационного извлечения частиц дисперсной фазы Ni в зависимости от природы иона-осадителя: 1. – OH^- , 2. – CO_3^{2-} , 3. – PO_4^{3-} , 4. – S^{2-} .

$C_{\text{исх}}(\text{Ni}^{2+}) = 50$ мг/л, $C(\text{An}^{x-}) = 75$ мг/л,
 Na_2SO_4 1 г/л, $i_v = 0,2 - 0,4$ А/л.

Изучено влияние фосфат, карбонат и сульфид ионов на процесс формирования и электрофлотационную активность труднорастворимых соединений меди. Показано, что как дисперсные характеристики, так и заряд частиц оказывают существенное влияние на кинетику электрофлотационного процесса и полноту извлечения дисперсной фазы: наиболее эффективно извлекаются крупные частицы гидроксида и карбоната меди ($d_{\text{ср}} = 50 - 55$ мкм, $\zeta = -13 - -16$ мВ, $\alpha = 96\%$), наименее – частицы фосфата ($d_{\text{ср}} = 37$ мкм, $\zeta = -44$ мВ $\alpha = 72\%$). Извлечение мелкодисперсных частиц сульфида меди, обладающих высоким отрицательным зарядом, крайне затруднено ($d_{\text{ср}} < 1$ мкм, $\zeta = -51$ мВ, $\alpha < 10\%$).

Проведена сравнительная оценка влияния природы дисперсной фазы на размер, заряд

и эффективность электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений металлов, исследованных в работе. Показано, что в ряду гидроксид – карбонат – фосфат – сульфид средний гидродинамический диаметр частиц уменьшается, возрастает содержание мелкодисперсной фазы с размером до 10 мкм, значения зарядов частиц достигают высоких отрицательных значений. Установлено, что наиболее эффективно удаляются частицы гидроксидов, наименее – фосфатов и сульфидов металлов.

Изучено влияние природы флокулянтов на дисперсные характеристики труднорастворимых соединений меди и никеля. Рассмотрены флокулянты анионного, катионного и неионного типов серии Superfloc. Показано, что введение флокулянтов в растворы, содержащие дисперсную фазу меди, приводит к увеличению среднего гидродинамического диаметра частиц до 90 – 140 мкм (рис. 3). Введение флокулянтов в растворы, содержащие дисперсную фазу никеля – к увеличению d_{cp} до 60 – 90 мкм. То есть, с одной стороны, природа флокулянтов оказывает минимальное влияние на эффективность процесса укрупнения частиц, с другой стороны, эффективность укрупнения зависит от природы металла и мало зависит от природы иона-осадителя. Вклад природы металла в эффективность укрупнения может осуществляться за счёт химического взаимодействия металла с аммонийными группами флокулянтов серии Superfloc, являющихся модифицированными полиакриламидами.

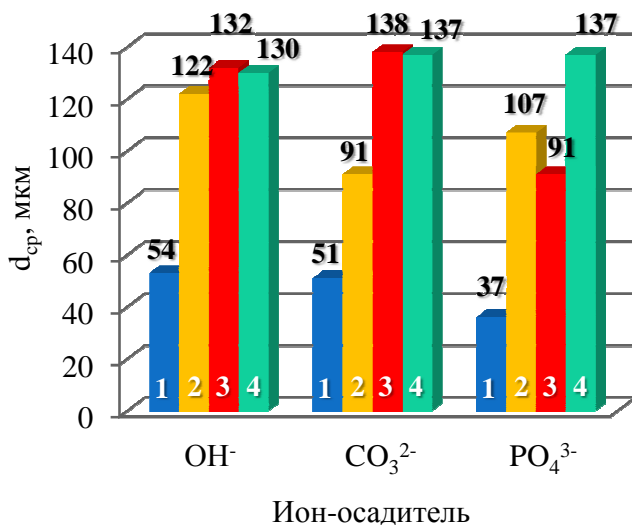


Рис. 3. Зависимость среднего гидродинамического диаметра d_{cp} частиц дисперсной фазы меди от природы иона-осадителя в растворах без флокулянтов (1) и в присутствии флокулянтов серии Superfloc анионного А-137 (2), катионного С-496 (3) и неионного N-300 (4) типов.

$C_{исх}(Cu^{2+}) = 50$ мг/л, $C(An^{x-}) = 75$ мг/л,
 $C(флок-т) = 2$ мг/л

Изучено влияние природы флокулянтов на заряд, размер и электрофлотационную активность частиц дисперсной фазы никеля (таблица 3). Показано, что введение в растворы флокулянта анионного типа приводит к сдвигу значений ζ -потенциала частиц в область высоких отрицательных значений (до -30 – -40 мВ). В то же время, степень извлечения частиц остаётся на достаточно высоком уровне, что можно объяснить эффективным укрупнением частиц. С другой стороны, использование катионного флокулянта сопровождается сдвигом значений зарядов частиц в более положительную область, особенно в случае фосфатов и карбонатов, благодаря чему обеспечивается высокая

эффективность процесса очистки. Введение неионного флокулянта оказывает отрицательное влияние на эффективность процесса электрофлотационного извлечения карбонатов и, особенно, фосфатов. Можно предположить, что в этом случае гидрофильные концы флокулянта обращены в раствор, что препятствует адгезии пузырьков электролитического газа на поверхности дисперсной фазы.

Аналогичные результаты получены для частиц дисперсной фазы меди и марганца.

Таблица 3. Зависимость поверхностных характеристик и степени электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений никеля от природы иона-осадителя в присутствии флокулянтов различных типов

$C_{\text{исх}}(\text{Ni}^{2+}) = 50$ мг/л, $C(\text{An}^{\text{x-}}) = 75$ мг/л, $C(\text{флок-т}) = 2$ мг/л, Na_2SO_4 1 г/л, $i_v = 0,2 - 0,4$ А/л

Ni^{2+}	Параметр	Природа флокулянта			
		Без флокулянта	Анионный Superfloc A-137	Катионный Superfloc C-496	Неионный Superfloc N-300
OH^-	$d_{\text{ср}}$, мкм	50	75	80	73
	ζ , мВ	-1	-30	-1	-3
	α , % (2 мин)	70	88	92	93
	$\alpha_{\text{макс}}$, %	98	96	98	99
CO_3^{2-}	$d_{\text{ср}}$, мкм	34	85	77	81
	ζ , мВ	-14	-32	-6	-8
	α , % (2 мин)	50	60	87	22
	$\alpha_{\text{макс}}$, %	91	93	95	50
PO_4^{3-}	$d_{\text{ср}}$, мкм	27	80	69	59
	ζ , мВ	-33	-39	-25	-23
	α , % (2 мин)	4	55	73	7
	$\alpha_{\text{макс}}$, %	47	86	98	22

Изучен процесс извлечения железа, меди и никеля в составе многокомпонентных систем Fe-Ni, Fe-Cu, Fe-Ni-Cu при различных рН. Показано, что наличие в растворе ионов нескольких металлов приводит снижению среднего гидродинамического диаметра частиц по сравнению с размером частиц индивидуальных соединений до 24 – 28 мкм в интервале рН 6 – 7 и 31 – 33 мкм в интервале рН 9 – 10. При этом, заряд частиц мало зависит от состава дисперсной фазы и составляет -1 – -3 мВ в первом случае и -5 – -9 мВ во втором. То есть, для исследованных многокомпонентных систем, заряд и размер частиц зависят от рН раствора.

Проведена оценка влияния температуры растворов на дисперсные характеристики труднорастворимых соединений меди и кобальта (рис. 4). Исследования проводились в растворах с температурой 20, 50 и 90 °С. Показано, что повышение температуры растворов, содержащих частицы дисперсной фазы кобальта приводит почти к двукратному увеличению

их размера. В то же время, повышение температуры растворов, содержащих частицы труднорастворимых соединений меди, приводит к существенному снижению размера частиц (с 54 до 9 мкм при повышении t с 20 до 90 °С), содержание частиц мелкодисперсной фазы с размером до 10 мкм возрастает до 60%. Следует отметить, что с повышением температуры растворов, на дифференциальных кривых распределения частиц меди по размерам появляется два пика, что может соответствовать образованию новой фазы – оксида меди CuO.

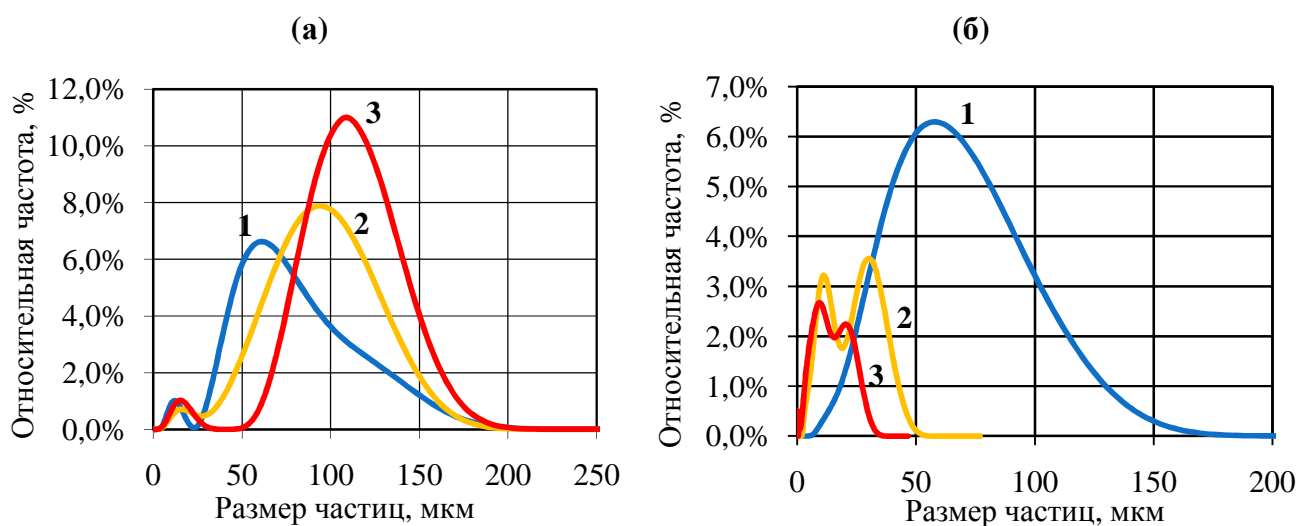


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения частиц дисперсной фазы кобальта (а) и меди (б) по размерам в зависимости от температуры среды: 1. – 20 °С; 2. – 50 °С; 3. – 90 °С; $C_{исх} (Me^{2+}) = 50$ мг/л

Установлено, что повышение температуры растворов, содержащих частицы дисперсной фазы кобальта, приводит к снижению остаточной концентрации ионов металла в фильтрате $C_{ост}$ с 0,85 (20 °С) до 0,08 (90 °С) мг(Со)/л. Максимальная степень извлечения частиц возрастает до 99%. Повышение температуры растворов, содержащих дисперсную фазу меди, приводит к увеличению $C_{ост}$ с 0,12 (20 °С) до 0,34 (90 °С) мг(Сu)/л, степень извлечения незначительно снижается (с 98 до 93%).

4.2. Влияние состава среды и температуры растворов на поверхностные характеристики и электрофлотационную активность труднорастворимых соединений металлов в концентрированных растворах электролитов (Система Б)

Рассмотрено влияние природы электролитов и температуры растворов на поверхностные характеристики и электрофлотационную активность труднорастворимых соединений никеля. Полученные данные представлены в **таблице 4**.

Показано, что в растворах хлорида, нитрата и сульфата натрия наблюдается снижение значений среднего гидродинамического диаметра частиц труднорастворимых соединений никеля на 20 – 40 % (Δd_{cp}) и, соответственно, увеличение содержания частиц мелкодисперсной фазы. Отмечено, что введение солей приводит к значительному повышению удельной электропроводности растворов (α).

Таблица 4. Влияние природы электролита на размер, ζ -потенциал и электрофлотационную активность труднорастворимых соединений никеля

$C_{\text{исх}}(\text{Ni}^{2+}) = 50 \text{ мг/л}$,
 $C(\text{эл-т}) = 100 \text{ г/л}$
 $i_v = 0,2 - 4 \text{ А/л}$

Ni^{2+}	Электролит			
	Без эл-та	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄
$d_{\text{ср}}$, мкм	50	41	31	38
$\Delta d_{\text{ср}}$, %	–	-18	-38	-24
< 10 мкм, %	3,1	3,6	6,3	4,0
< 1 мкм, %	0,1	0,2	0,3	0,3
α , мСм/см	0,4	134	89	80
α , % (τ 12 мин)	98	94	30	81

Получены кинетические характеристики процесса электрофлотационного извлечения частиц дисперсной фазы (**рис. 5**). Наиболее эффективно процесс извлечения протекает в растворе без электролитов, что объясняется максимальным размером частиц, наименее эффективно – в присутствии нитрат-ионов (в данном случае размер частиц минимален и не превышает 31 мкм).

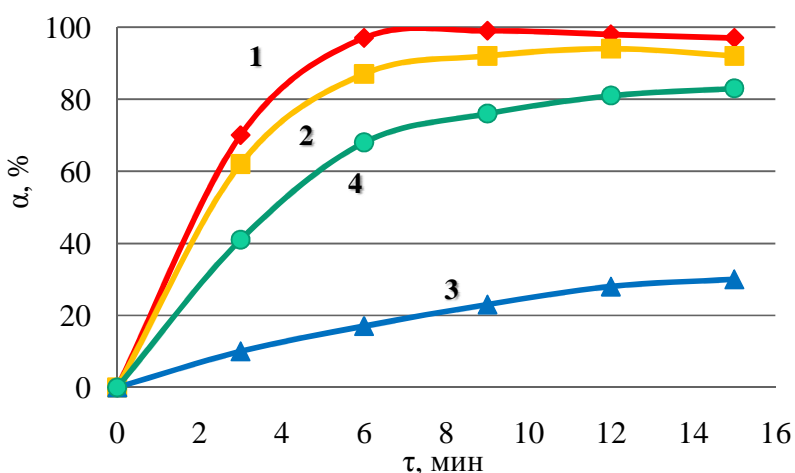


Рис. 5. Кинетические зависимости степени электрофлотационного извлечения частиц дисперсной фазы Ni в зависимости от природы электролита: 1. – без электролита; 2 – NaCl; 3 – NaNO₃; 4 – Na₂SO₄.

$C_{\text{исх}}(\text{Ni}^{2+}) = 50 \text{ мг/л}$,
 $C(\text{эл-т}) = 100 \text{ г/л}$,
 $i_v = 0,2 - 0,4 \text{ А/л}$

Исследованы дисперсные характеристики частиц труднорастворимых соединений меди и железа в растворах электролитов различной природы. Показано, что введение солей в растворы, содержащие частицы дисперсной фазы меди приводит, к снижению значений их среднего гидродинамического диаметра и значительному увеличению содержания мелкодисперсной фазы. Минимальным размером обладают частицы в растворе NaCl (29 мкм). Размер частиц дисперсной фазы железа практически не зависит от природы электролита и находится в интервале 50 – 58 мкм.

Исследована кинетика процесса электрофлотационного извлечения трудно-

растворимых соединений меди и железа из растворов электролитов. Показано, что частицы дисперсной фазы меди наиболее эффективно извлекаются из растворов не содержащих солей ($\alpha_{\text{макс}} = 98\%$), наименее – из растворов NaCl и NaNO₃ ($\alpha_{\text{макс}}$ – не более 90%). Эффективность извлечения частиц дисперсной фазы железа из раствора без электролита, растворов сульфата и хлорида практически совпадает, максимальная степень извлечения достигает 98 – 99%. В растворах нитрата, так же, как и в случае дисперсной фазы никеля, извлечение частиц затруднено ($\alpha_{\text{макс}} = 90\%$).

Проведена оценка влияния температуры на дисперсные характеристики труднорастворимых соединений меди в растворах электролитов. На **рисунке 6** представлена зависимость среднего гидродинамического диаметра и максимальной степени извлечения $\alpha_{\text{макс}}$ частиц дисперсной фазы от природы электролита и температуры растворов. Показано, что повышение температуры среды до 50 °С приводит к снижению среднего гидродинамического диаметра частиц до 14 – 25 мкм вне зависимости от природы электролита, повышение температуры до 90 °С – к снижению $d_{\text{ср}}$ до 4 – 9 мкм. То есть, природа электролитов оказывает минимальное влияние на дисперсные характеристики частиц в растворах с повышенной температурой. Установлено, что наименее эффективно извлекаются мелкодисперсные частицы из растворов NaCl и NaNO₃ (степень извлечения не превышает 69 и 25% соответственно при $t = 90$ °С). Наиболее эффективно – из раствора Na₂SO₄ и раствора без электролитов ($\alpha_{\text{макс}}$ достигает 82 и 89% при $t = 90$ °С).

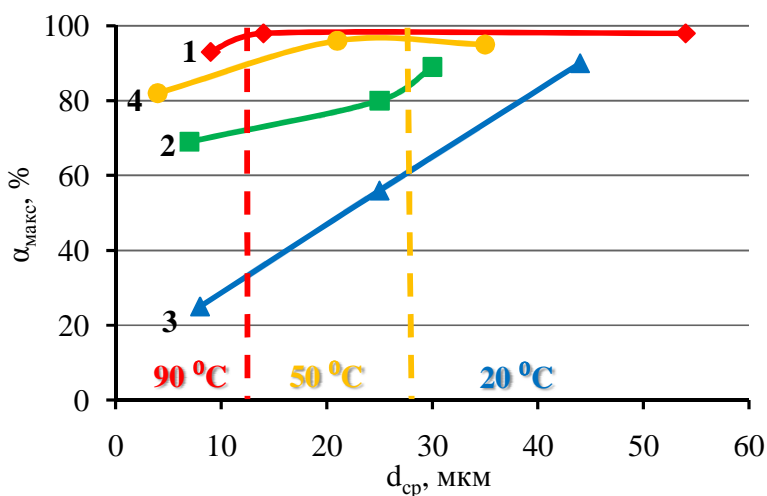


Рис. 6. Зависимость максимальной степени извлечения меди от среднего гидродинамического диаметра частиц дисперсной фазы в растворах электролитов с температурой 20, 50, 90 °С:

1 – без электролита; 2 – NaCl; 3 – NaNO₃; 4 – Na₂SO₄.

$C(\text{Cu}^{2+}) = 50$ мг/л, $C(\text{эл-т}) = 100$ г/л, $\text{pH} = 9 - 9,5$; $i_v = 0,2 - 0,4$ А/л

5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальный материал, полученный при проведении научных исследований в рамках выполняемой работы, а так же опыт пуско-наладочных работ на очистных сооружениях ОАО «Авиационная корпорация «Рубин» г. Балашиха, позволяют сформулировать технологические рекомендации по очистке сточных вод от ионов тяжёлых и цветных металлов, в частности: меди, никеля, железа, кобальта, марганца др. в присутствии осадителей различной природы (OH^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-}) из сточных вод и технологических растворов.

Ключевой особенностью коллоидно-дисперсных систем неорганических соединений в водных растворах, является полидисперсный характер распределения частиц по размерам. В растворах одновременно присутствуют как мелкие ($d < 10$ мкм), так и крупные ($d > 100$ мкм) частицы. Размер частиц варьируется в широком диапазоне (0,1 – 200 мкм) в зависимости от множества факторов, таких как pH растворов, природа осадителей, солевой состав среды, наличие флокулянтов и т.п.. В связи с этим, использование традиционных методов разделения фаз (фильтрация, седиментация) с целью организации высокоэффективного процесса очистки сточных вод от труднорастворимых соединений металлов затруднено.

Фильтрация растворов, содержащих частицы дисперсной фазы, предполагает использование каскада аппаратов (фильтров) с различным диаметром пор. Подбор каскада фильтров является сложной задачей. В случае применения фильтров с одинаковым диаметром пор могут возникнуть следующие проблемы:

1. Если размер пор меньше среднего гидродинамического диаметра частиц дисперсной фазы $d_{ср}$, фильтры будут быстро забиваться и требовать частой промывки (регенерации);
2. Если размер пор соответствует среднему гидродинамическому диаметру частиц или превышает его, фильтры будут пропускать до 50 % дисперсной фазы.

Использование седиментации ограничено высокой агрегативной устойчивостью частиц мелкодисперсной фазы с размером менее 10 мкм.

Преимущество электрофлотационного метода заключается в возможности эффективного извлечения частиц дисперсной фазы различных размеров. В то же время, на эффективность электрофлотационного процесса оказывают влияние не только дисперсные характеристики извлекаемых соединений, но и электрокинетический потенциал частиц. В частности, затруднено извлечение частиц с высоким отрицательным зарядом ($\zeta < -25$ мВ), характерным для фосфатов и сульфидов металлов.

В связи с этим, для достижения максимальной эффективности и полноты процесса очистки сточных вод от ионов металлов представляется целесообразным комбинирование различных методов, в частности электрофлотации и фильтрации.

На основании проведённых исследований предложена принципиальная схема (рис. 8) электрофлотомембранного (ЭФМ) процесса очистки сточных вод и технологических растворов от ионов тяжёлых и цветных металлов.

Схема имеет ряд важных элементов. Электрофлотационный (ЭФ) модуль (2) позволяет извлекать до 95 – 99% загрязняющих компонентов с размером частиц от 10 до 200 мкм. Мембранный (МФ, НФ) модуль (3) концентрирует 1 – 5% оставшейся дисперсной фазы с размером 1 – 10 мкм. Вода от промывки фильтра (1 – 5% $Q_{сумм}$) подается в усреднитель (1) и подвергается повторной электрофлотационной обработке.

Особенностью представленной схемы является возможность её эксплуатации в двух режимах. Вариант I подразумевает совместное использование электрофлотационного и мембранного модулей. Использование мембранных фильтров может быть ограничено набором фильтров с одинаковым диаметром пор, способных задерживать мелкодисперсные частицы с размером до 10 мкм. Вариант II – индивидуальное использование мембранного

модуля. Вариант актуален для непрерывных процессов очистки сточных вод и позволяет проводить техническое обслуживание электрофлотационного аппарата.

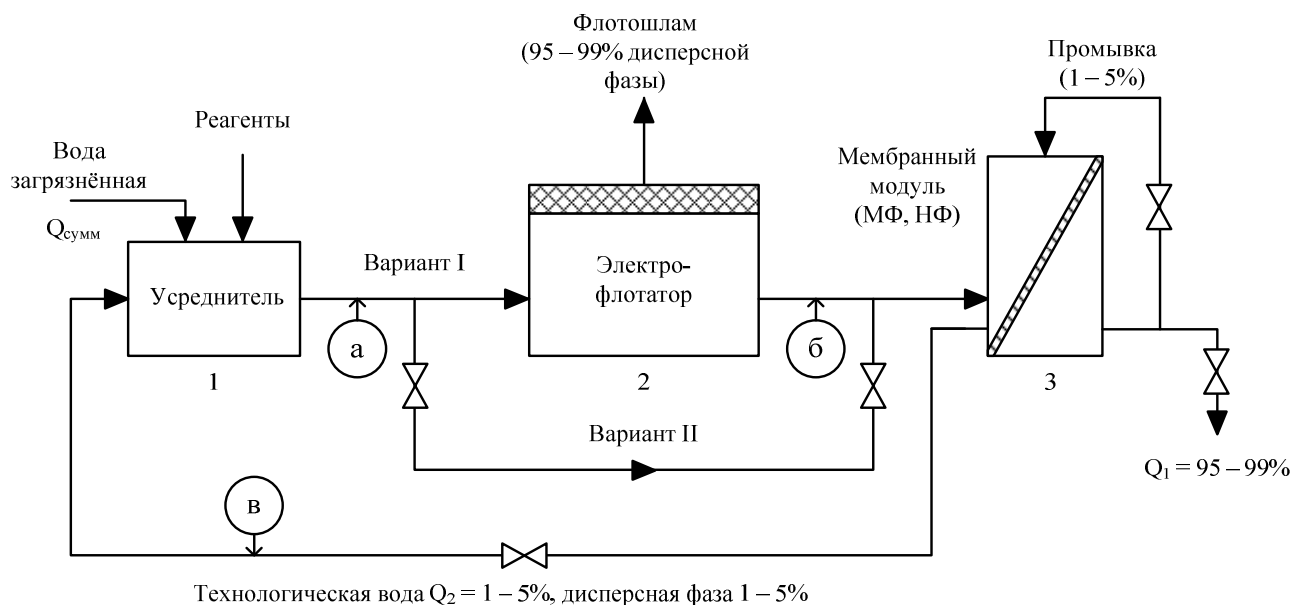


Рис. 8. Принципиальная технологическая схема электрофлотомембранного процесса очистки сточных вод и технологических растворов от ионов металлов

Подбор оптимальных режимов процесса электрофлотационной обработки сточных вод и фильтров с оптимальными характеристиками предлагается осуществлять на основе сведений о дисперсных характеристиках и заряде частиц труднорастворимых соединений металлов на входе в электрофлотационный аппарат (а), после электрофлотационной обработки сточных вод (б) и после промывки фильтров мембранного модуля (в).

Эффективность работы данной схемы апробирована на электрофлотомембранных установках производительностью 5 и 10 м³/час на очистных сооружениях ОАО «Авиационная корпорация «Рубин». Остаточная концентрация по ионам металлов после электрофлотомембранной очистки сточных вод не превышала 0,1 – 1 мг/л.

Отработка оптимальных режимов процесса очистки (время пребывания растворов в электрофлотационном аппарате, токовые нагрузки и пр.) осуществлялось с использованием УСУ «Электрофлотомембранный комплекс обработки воды - ЭФМ комплекс» в рамках работ по ГК № 16.518.11.7092 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы».

6. ВЫВОДЫ

1. Установлено влияние поверхностных характеристик частиц дисперсной фазы труднорастворимых соединений меди, никеля, железа, кобальта и марганца различной

природы на процесс их электрофлотационного извлечения из сточных вод и технологических растворов. Показано, что эффективность электрофлотационного процесса зависит от размера и заряда частиц. Определено, что в растворах без флокулянтов, наиболее эффективно извлекаются частицы с размером 30 – 70 мкм и зарядом до -25 мВ.

2. Эффективность извлечения частиц труднорастворимых соединений металлов в присутствии флокулянтов зависит как от природы флокулянта, так и от природы дисперсной фазы:

- В случае частиц с высоким отрицательным зарядом, наиболее эффективно применение флокулянта катионного типа Superfloc C-496: максимальная степень извлечения повышается с 50 – 70 % до 95 – 99% в зависимости от природы дисперсной фазы.

- Отмечено отрицательное влияние флокулянта неионного типа Superfloc N-300 на эффективность процесса электрофлотационного извлечения фосфатов: для соединений никеля эффективность извлечения в присутствии неионного флокулянта снижается на 50% ($\alpha_{\text{макс}} = 22 \%$), для соединений меди и марганца – максимальная степень извлечения не превышает 91 %.

3. Установлено влияние состава среды (рН растворов, природы ионов-осадителей и электролитов) на дисперсные характеристики (d_{cp} , мкм, содержание мелкодисперсной фазы) и значения электрокинетического потенциала (ζ , мВ) частиц труднорастворимых соединений металлов:

- Отмечено, что с повышением рН растворов в интервале 6 – 12, размер частиц дисперсной фазы никеля, меди и марганца проходит через максимум, величины ζ -потенциала смещаются к более отрицательным значениям.

- Введение в растворы, содержащие ионы металлов, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} ионов в качестве осадителей приводит к снижению значений среднего гидродинамического диаметра частиц в 1,5 – 2 раза, электрокинетический потенциал частиц сдвигается в область более отрицательных значений (-25 – -55 мВ для фосфатов и сульфидов металлов).

- В концентрированных растворах электролитов размер частиц дисперсной фазы металлов уменьшается на 10 – 50% в зависимости от природы металла и электролита.

4. Определено влияние природы флокулянтов на значения заряда и размера частиц дисперсной фазы. Введение флокулянта катионного типа Superfloc C-496 приводит к сдвигу значений ζ -потенциала частиц в более положительную область. Анионный флокулянт Superfloc A-137 снижает величину ζ -потенциала до -30 – -50 мВ в зависимости от природы извлекаемых соединений. Введение флокулянтов в растворы приводит к укрупнению частиц дисперсной фазы в 1,5 – 3 раза. Эффективность укрупнения зависит от типа флокулянта и природы дисперсной фазы.

5. Установлено, что повышение температуры растворов оказывает разнонаправленное влияние на дисперсные характеристики частиц. Повышение температуры растворов, содержащих дисперсную фазу Cu до 90⁰С приводит к снижению значений среднего гидродинамического диаметра частиц d_{cp} в 5 – 9 раз в зависимости от солевого состава раствора, в то время как повышение температуры растворов, содержащих дисперсную фазу

Со и Ni – к увеличению d_{cp} в 1,5 – 2,5 раза.

6. Определены направления интенсификации и повышения эффективности процесса электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений меди, никеля, железа, кобальта и марганца за счёт:

- Регулирования размера и заряда частиц путём изменения состава среды (рН оптимальный, природа флокулянтов, ионов-осадителей, электролитов).
- Регулирования режима процесса (оптимальные объёмная плотность тока и продолжительность процесса, наличие и концентрация флокулянтов, температура).

7. Разработаны и апробированы на очистных сооружениях ОАО «Авиационная корпорация «Рубин» технологические рекомендации по электрофлотомембранной очистке сточных вод гальванохимических производств от ионов меди, никеля и железа. Остаточная концентрация по ионам металлов после процесса очистки – не более 0,1 – 1 мг/л.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Бродский В.А., Колесников В.А., Ильин В.И. Подходы к интенсификации электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений Ni из сточных вод гальванических производств. // Гальванотехника и обработка поверхности. – М., 2010. – Т. XVIII, № 3. С. 41–47.

2. Бродский В.А., Колесников В.А., Ильин В.И. Влияние дисперсности и поверхностных характеристик частиц труднорастворимых соединений тяжёлых металлов на их электрофлотационную активность в растворах электролитов. // Оборонный комплекс научно-техническому прогрессу России. – М., 2010. – № 4. С. 75–78.

3. Бродский В.А., Колесников В.А. Оптимизация электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений меди из сточных вод путём регулирования рН среды. // Гальванотехника и обработка поверхности. – М., 2011. – Т. XIX, № 3. С. 35–41.

4. Бродский В.А., Колесников А.В. Влияние поверхностных характеристик труднорастворимых соединений никеля, меди и железа на эффективность их извлечения из концентрированных растворов электролитов методом электрофлотации. // Чистая вода: проблемы и решения, 2011. – № 1-2. С. 82–86.

5. Бродский В.А., Колесников В.А., Ильин В.И. Роль межфазных явлений в интенсификации и повышении эффективности электрофлотационного процесса. // Тез. докл. II Международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». – Плётс, 2010. С. 102.

6. Бродский В.А., Колесников В.А., Канделаки Г.И. Управление процессом формирования дисперсной фазы с целью интенсификации электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений из водных растворов. // Тез. докл. Всероссийская конференция «Актуальные научно-технические проблемы химической безопасности» – М., 2011. С. 93.

7. Бродский В.А., Колесников В.А., Ильин В.И., Губин А.Ф. Способы интенсификации и повышения эффективности электрофлотационного процесса. // Тез. докл. XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Волгоград, 2011. С. 446.