

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОПРОИЗВОДСТВА ОТ ИОНОВ НИКЕЛЯ И МЕДИ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННЫМ ШЛАМОМ

© 2013 г. Е.Г. Филатова, Г.Н. Дударева, Е.В. Кудрявцева,
А.А. Соболева

Иркутский государственный технический университет, г. Иркутск

Ключевые слова: очистка воды, электрокоагуляционный шлам, ионы никеля, ионы меди.

Установлена возможность извлечения ионов никеля и меди из сточных вод цеха гальванопокрытий с помощью электрокоагуляционного шлама, образующегося при электрохимической очистке гальваностокков с использованием растворимых алюминиевых анодов. Извлечение ионов никеля из сточных вод цеха гальванопокрытий при оптимальной дозе шлама составило не менее 55 %.

Сегодня человечество стоит перед лицом глобального кризиса водных ресурсов: один миллиард человек во всем мире не имеют доступа к чистой питьевой воде, более двух миллиардов не располагают достаточным количеством систем очистки воды [1]. Тяжелые металлы поступают в окружающую среду и водные объекты со сточными водами и отходами гальванических, химико-металлургических, гидрометаллургических и других производств. Для снижения антропогенного воздействия на водные источники необходимо создание новых ресурсосберегающих технологий и систем очистки сточных вод.

Методы очистки сточных вод, используемые на большинстве предприятий нашей страны, не всегда удовлетворяют современным требованиям ни с экологической, ни с экономической точек зрения. Поэтому при проектировании новых или реконструкции действующих производств жизненно необходимо разрабатывать технологические процессы обезвреживания промывных вод и отработанных электролитов, которые позволяют добиться качества очищенной воды, в полной мере удовлетворяющей требования к ее возврату для производственно-технических нужд предприятий и к сбросу на очистные сооружения. Образующиеся при очистке сточных вод осадки должны быть экологически малотоксичными или представлять соединения, которые можно использовать как вторичное сырье или конечный товарный продукт.

Приоритетными методами обезвреживания сточных вод от ионов тяжелых металлов являются электрохимические способы обработки стоков, в частности, электрокоагуляционная очистка с использованием алюминиевых анодов [2–4]. Применение этого метода на производстве позволяет добиться полноты извлечения ионов тяжелых металлов до норм ПДК, а очищенные стоки использовать в замкнутой системе водоснабжения.

В процессе электрокоагуляционной очистки сточных вод гальванического производства с использованием алюминиевых анодов образуется значительное количество шлама, содержащего гидроксид алюминия с сорбированными ионами тяжелых металлов. Задача полноценного извлечения ионов тяжелых металлов из электрокоагуляционного шлама объясняется не только необходимостью защиты окружающей среды, но и ценностью самих металлов. В связи с этим все более пристальное внимание вызывают технологии, позволяющие эффективно использовать отходы гальванопроизводства.

Цель данной работы – изучить возможность извлечения ионов никеля и меди из гальваностоков с использованием свежесформованного электрокоагуляционного шлама. В качестве объекта исследования использовали сточную воду гальванического производства и свежесформованный электрокоагуляционный шлам, полученный при электрохимической обработке гальваностоков с использованием растворимых алюминиевых анодов. Наиболее токсичными загрязняющими веществами, содержащимися в сточной воде, являлись ионы тяжелых металлов, а именно ионы никеля, меди, цинка, содержание которых не превышало значений, представленных в табл. 1.

Таблица 1. Максимальные концентрации загрязнений в стоках на выходе из гальванического цеха

Наименование загрязнений	Концентрация основных вредных веществ в воде на выходе из гальванического цеха, мг/л, не более
Медь, Cu^{2+}	30
Никель, Ni^{2+}	50
Цинк, Zn^{2+}	50
Хлориды, Cl^-	500
Сульфаты, SO_4^{2-}	1000
Цианиды, CN^-	30
Нитраты, NO_3^-	60

В лабораторных условиях была определена влажность электрокоагуляционного шлама по известной методике [5], которая составила 81 %. При проведении исследований по составу и свойствам шлам высушивали при 105 °С до постоянной массы. На рис. 1 представлено электронное изображение электрокоагуляционного шлама, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (многолучевая система) JIB-4500.

В табл. 2 приведено содержание элементов, обнаруженных сканирующим электронным микроскопом в электрокоагуляционном шламе.

Из приведенных данных следует, что помимо извлекаемых ионов тяжелых металлов никеля, меди, цинка, в электрокоагуляционном шламе присутствуют еще Al, Fe, Ca, Mg, C, O, Si, P, S, Cl. При этом самое большое элементное содержание приходится на долю кислорода. Наиболее вероятно, что катионы металлов находятся в шламе в малорастворимых и слабо-растворимых формах, в виде гидроксидов, карбонатов, гидрокарбонатов, сульфидов.

Электрокоагуляционный шлам также был исследован с помощью рентгенографического анализа на автоматизированном дифрактометре D8-ADVANCE. На рис. 2 представлена полученная дифрактограмма электрокоагуляционного шлама. Анализ спектра дифрактограммы полученного осадка позволяет сделать вывод, что данный спектр характерен для байерита $\text{Al}(\text{OH})_3$, следовательно, основная часть алюминия содержится в электрокоагуляционном шламе в виде его гидроксида.

В табл. 3 представлены результаты по определению тяжелых металлов в электрокоагуляционном шламе. Содержание меди и цинка определяли атомно-абсорбционным методом, никель – по методике избирательного определения [6]; железо и алюминий – флуориметрическим методом [7, 8].



Таблица 2. Состав электрокоагуляционного шлама

Элемент	№ спектра пробы			
	1	2	3	4
Содержание элементов в шламе, в атомных %				
C	16,89	13,30	16,91	20,96
O	65,88	63,28	34,35	65,37
Mg	1,16	0,41	0,96	0,94
Al	5,11	2,65	4,93	4,05
Si	0,69	0,47	0,73	0,54
P	0,82	1,18	1,22	0,62
S	0,56	0,60	2,32	0,95
Cl	1,64	0,32	1,09	0,60
Ca	0,24	0,14	0,55	0,19
Fe	1,84	3,84	8,43	1,40
Ni	0,81	0,68	5,05	0,71
Cu	0,20	0,35	1,31	0,18
Zn	3,69	5,06	19,67	3,10

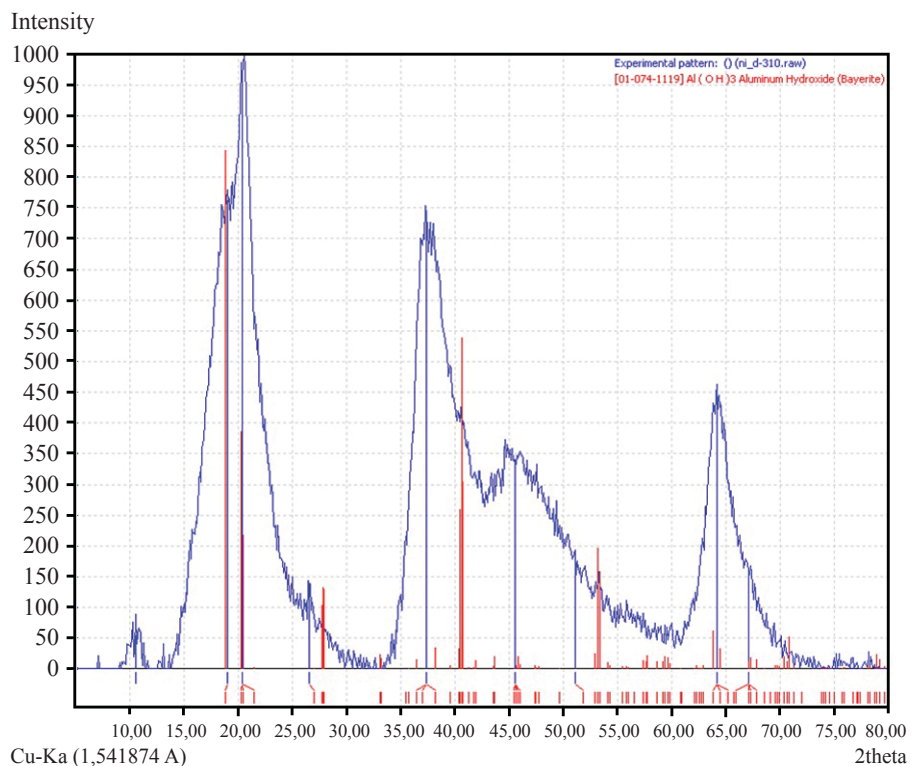


Рис. 2. Дифракционный спектр электрокоагуляционного шлама.

Таблица 3. Содержание тяжелых металлов

№ пробы	Содержание металлов, в мг в 1 грамме сухого электрокоагуляционного шлама				
	Ni	Cu	Zn	Fe	Al
1	24,29	5,79	14,35	69,01	58,69
2	24,22	3,62	12,10	68,45	58,69
3	23,69	3,24	12,89	67,23	56,88
4	23,31	5,21	16,23	49,31	58,13
Среднее содержание	23,88	4,47	13,89	63,50	58,10

Состав полученного электрокоагуляционного шлама сточных вод гальванического производства (см. табл. 3) содержит значительное количество алюминия и железа, более 12 % от общей массы шлама. Известно, что соединения этих металлов обладают хорошими коагулирующими свойствами. Поэтому одним из направлений переработки полученного электрокоагуляционного шлама стала разработка технологии получения смешанных алюможелезистых коагулятов, используемых для очистки сточных вод гальванического производства.

При определении оптимальной дозы электрокоагуляционного шлама использовали пилотную установку. При извлечении ионов никеля и меди из стоков постоянными величинами являлись: продолжительность пере-

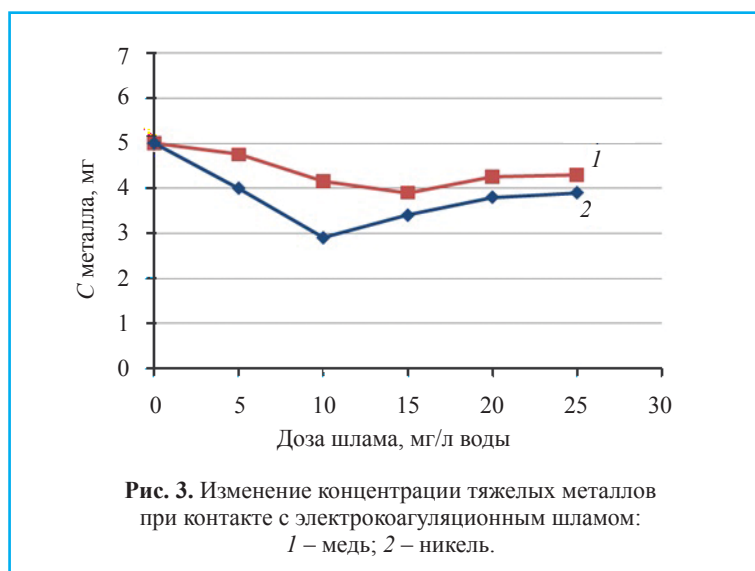


Таблица 4. Степень очистки сточной воды электрокоагуляционным шламом

Наименование ионов тяжелых металлов	Никель	Медь
Концентрация до очистки, мг/л	10,9	7,5
pH _{исх}	7,6	
Доза электрокоагуляционного шлама, мг/л	10,0	15,0
Концентрация после очистки, мг/л	4,9	5,2
pH _{кон}	7,0	
Степень извлечения, %	55	31
Содержание в шламе после очистки, %	29,9	6,8

мешивания жидкости в смесителе 2 мин; интенсивность перемешивания 100 об/мин; продолжительность перемешивания в камере хлопьеобразования 20 мин; интенсивность перемешивания 20 об/мин. Доза электрокоагуляционного шлама изменялась от 5 до 25 мг/л, полученные результаты представлены на рис. 3 (доверительный интервал для полученных зависимостей $R = 0,12$; вероятность 0,88).

При добавлении дозы шлама более 10–15 мг/л наблюдается увеличение концентрации ионов тяжелых металлов в очищенной воде, что можно объяснить снижением адсорбционной способности гидроксида алюминия (байерита). Из рис. 3 видно, что оптимальная доза коагулянта для извлечения ионов никеля составила 10 мг/л, для ионов меди – 15 мг/л. Далее на основе полученных результатов изучали возможность дальнейшего снижения концентрации ионов тяжелых металлов в стоках с использованием оптимальной дозы шлама. С целью повышения эффективности очистки, а также для лучшего хлопьеобразования в обрабатываемые воды добавляли щелочные стоки для достижения близкого к нейтральной среде pH [2], полученные результаты представлены в табл. 4.

Из приведенных данных видно, что электрокоагуляционный шлам наиболее эффективен при извлечении ионов никеля из стоков. При оптимальной дозе шлама возможно снижение концентрации никеля в стоках не менее чем на 55 %, меди на 31 %. При этом содержание никеля в шламе составляет 30 мг на 1 г твердого осадка, для извлечения никеля, как наиболее ценного компонента шлама, можно в дальнейшем применять метод катодного восстановления.

Выводы

В свежесформованном шламе, полученном в результате электрокоагуляции сточных вод гальванического производства с использованием алюми-

ниевых анодов, содержится значительное количество алюминия и железа, более 12 % от общей массы шлама. Поэтому одним из направлений переработки полученного электрокоагуляционного шлама стала разработка технологии получения смешанных алюможелезистых коагулятов, используемых для очистки сточных вод гальванического производства.

Установлено, что исследуемый электрокоагуляционный шлам наиболее эффективен при извлечении ионов никеля из стоков. Оптимальная доза шлама для извлечения ионов никеля составила 10 мг/л, для ионов меди – 15 мг/л. При оптимальной дозе шлама возможно снижение концентрации никеля в стоках не менее чем на 55 %, меди на 31 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. М.: Протектор, 2010. 1080 с.
2. Филатова Е.Г., Соболева А.А., Дударев В.И., Анциферов Е.А. Электрохимическая коагуляция ионов тяжелых металлов в связи с проблемой загрязнения и очистки сточных вод // Водоочистка. 2012. № 8. С. 22–28.
3. Филатова Е.Г., Соболева А.А., Дударев В.И., Помазкина О.И. Электрокоагуляционная очистка сточных вод гальванического производства от ионов никеля // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 2. С. 153.
4. Филатова Е.Г., Соболева А.А., Дударев В.И., Помазкина О.И. Извлечение меди из промывных стоков гальванического производства // Вестник ИрГТУ. 2012. № 10. С. 205–211.
5. Калицун В.И., Ласков Ю.М., Воронов Ю.В., Алексеев Е.В. Лабораторный практикум по водоотведению и очистке сточных вод. М.: Стройиздат, 2000. 272 с.
6. Долгорев А.В., Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И., Сысоева Л.П. Применение производных гидразина в аналитической химии. Гидразидины как реагенты для избирательного определения никеля // Журнал аналитической химии. 1984. Т. 39. Вып. 7. С. 1285–1291.
7. Методика выполнения измерений массовой концентрации алюминия в пробах природных, питьевых и сточных водах флуориметрическим методом. ПНДФ 14.1:2:4.181–02.
8. Методика измерения массовой концентрации железа в пробах природных, питьевых и сточных водах флуориметрическим методом. ПНДФ 14.1:2:4.29–95.

Сведения об авторах:

Филатова Елена Геннадьевна, к. т. н., доцент, кафедра химии и пищевой технологии, химико-металлургический факультет, Иркутский государственный технический университет, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83; e-mail: efila@list.ru

Дударева Галина Николаевна, к. х. н., доцент, кафедра общеобразовательных дисциплин, заочно-вечерний факультет, Иркутский государственный технический университет, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83; e-mail: vdudareva@mail.ru

Кудрявцева Елена Владимировна, к. х. н., доцент, кафедра химии и пищевой технологии, химико-металлургический факультет, Иркутский государственный технический университет, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83; e-mail: evkudria@list.ru

Соболева Алена Алексеевна, учебный мастер, кафедра химии и пищевой технологии, химико-металлургический факультет, Иркутский государственный технический университет, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83; e-mail: alensobo@yandex.ru