

ТЕХНОЛОГИИ

Эффективная очистка сточных вод с помощью наноконпозиции ФФГ.

Часть 1.

Существующие методы очистки промышленных стоков

Текст: Светлана Шкундина
Александр Петренко



Современные тенденции роста народонаселения и ускорения индустриализации ведут к тому, что отходы и загрязняющие вещества образуются быстрее, чем Земля может их переработать и усвоить, а природные ресурсы потребляются более быстрыми темпами, чем воспроизводятся. Достижение устойчивого развития возможно лишь путем переориентации промышленных процессов производства товаров и услуг на новые модели, которые будут способствовать снижению нагрузки на окружающую среду и повышению эффективности промышленного производства. Необходимо внедрение технологий, обеспечивающих создание безопасных для окружающей среды производств, предотвращающих загрязнение природы и обеспечивающих более эффективное использование сырья.

Одни из основных источников загрязнения окружающей среды – это гальванические производства, в которых отходы образуются при обработке поверхности и промывке деталей. Экологическая опасность операций по обработке поверхности определяется экологической опасностью растворов и электролитов, сроком их эксплуатации и величиной уноса технологических растворов поверхностью деталей. Экологическая опасность промывных операций характеризуется объемом и загрязненностью сбрасываемой воды¹. По мере осложнения экологической ситуации требования к промышленным предприятиям ужесточаются. Ориентированный на их удовлетворение рынок экологической техники растет, к началу 21 века он составлял 900 млрд долл.²

Разнообразие методов очистки промышленных стоков, применяемых в различных странах, приводит, в конце концов, к необходимости решать одну и ту же проблему утилизации продуктов очистки. Утилизация очистных шламов и других отходов производства – стержень национальных и региональных программ обезвреживания промышленных отходов. Опыт свидетельствует, что во многих ситуациях целый ряд промышленных отходов лучше всего перерабатывать и утилизировать в других производствах.

Все актуальнее становится разработка таких технологий минимизации и обезвреживания отходов производства, которые обеспечивают решение конкретных задач в рамках заданных параметров и без чрезмерных затрат. Эти технологии позволяют предприятию вырваться из тисков, с одной стороны, экологических норм, а с другой – ограниченных финансовых возможностей.

Требования охраны окружающей среды для промышленных сточных вод жестко ограничивают концентрации загрязнителей в спускаемых водах, и для решения этой проблемы предлагается множество методов очистки стоков. Особый интерес представляют методы удаления тяжелых металлов из гальваносток и производства печатных плат³. Гальваностоки, если с ними обращаться неаккуратно, потенциально опасны для окружающей среды и здоровья людей.

Существует ряд основных методов очистки промышленных стоков (в частности, производства печатных плат) от тяжелых металлов и сопутствующих загрязнений. **Т 1**

Основные методы очистки промышленных стоков

Самый распространенный на сегодня метод очистки промышленных стоков, содержащих ионы тяжелых металлов – реагентный. Он позволяет осадить ионы тяжелых металлов и отделить шлам от очищенной воды. Применяемые при этом способы химического осаждения металлов (обработка стоков щелочью, карбонатами, сульфидами, железным купоросом) обладают рядом достоинств. Так, преимущество щелочной обработки в ее сравнительной простоте, надежности, легкости автоматического контроля pH. Однако у этого метода есть существенные недостатки:

- некоторые металлы обладают амфотерными свойствами, поэтому не удается подобрать такой диапазон pH, при котором все ионы тяжелых металлов можно было бы осадить совместно до требуемых ПДК;
- наличие в растворе комплексообразователей затрудняет выделение металлов;
- известковые реагенты усложняют решение проблем, связанных с утилизацией осадка;
- громоздкое реагентное оборудование и необходимость разделять стоки требуют значительных площадей для размещения очистных станций и большого объема строительных работ;
- расход реагентов так велик, что их производство и применение ставят перед регионами серьезные экологические проблемы;
- полученный шлам приходится размещать в специальные полигоны (дорогостоящие и имеющие ограниченную емкость) для токсичных отходов.

Главная трудность при применении реагентной технологии – острейший дефицит основных компонентов.

1 С. С. Виноградов: Экологически безопасное гальваническое производство, Глобус, Москва, 2002, стр. 336-337

2 J. Resa et al.; Water Resources, 34(2000)5, p. 1714-1726

3 Ю. Будилковский: Экология и промышленность России. 1996, № 8, стр. 12-15

Ионообменный метод позволяет очищать стоки от ионов тяжелых металлов до ПДК. Однако и он имеет ряд недостатков:

- эффективен лишь при низких концентрациях ионов тяжелых металлов в растворах;
- не решает проблему утилизации элюатов;
- требует предварительного отделения органических веществ;
- связан со значительными капиталовложениями и эксплуатационными затратами (высока стоимость реагента на единицу удаленного металла).

Применение ионообменного метода целесообразно лишь при наличии региональных центров по обмену ионитов, что доступно только развитым странам. Регенерировать иониты своими силами обычный завод не в состоянии.

Внедрение электродиализа и обратного осмоса сдерживается сложностью оборудования и дорогостоящей эксплуатацией.

У метода электрокоагуляции, который является вторым после реагентного по степени распространения, свои недостатки:

- не обеспечивает надежной работы очистной станции из-за пассивации электродов, из-за зашламления межэлектродного пространства, изменения условий очистки при срабатывании электродов и колебании концентрации загрязнений в стоках*;
- возникают трудности с очисткой залповых сбросов, которые приходится смешивать с промывными водами;
- усложняется решение задачи отстаивания осадка из-за выделения водорода;
- велики расходы электроэнергии, хлористого калия и листовой стали;
- нестабильное осаждение металлов из комплексобразователей.

** в сущности этот метод пригоден лишь для производств со стабильным стоком, поэтому его применение невозможно без использования усреднителей, требующих дополнительных помещений и обслуживания.*

С 1940-х годов прошлого столетия предпринимались попытки использовать в качестве анодного материала в электрокоагуляции отходы металла. Они оказались неудачными, поскольку специалисты сталкивались с трудностями, вызванными, в основном, пассивацией электродов. Возможность очистки воды коагулянтном, полученным не в самой воде, а в отдельном рабочем растворе, не рассматривалась.

Исследования, проведенные в Литве, показали, что при электрокоагуляции пропускание тока через очищаемую воду – не главное. Решающую роль в процессе очистки играет образующаяся в ходе электролиза коллоидная суспензия соединений железа. Затем выяснилось, что этот препарат может обезвреживать воду и в том случае, если получать его отдельно и затем

дозировать в обрабатываемый сток. Параметры рабочего раствора регулировать гораздо легче, чем параметры производственного стока. Можно подобрать раствор с такими характеристиками, которые позволяют получать коагулянт из отходов металла, а не из дорогостоящей стали.

Благодаря этим экспериментальным данным удалось разработать систему очистки гальваностоков, которая основана на применении электрогенерированного коагулянта, получаемого из отходов штамповки, стальной стружки и т.п. Сущность предложенной технологии в том, что предварительно в отдельном электролизере проводится анодное растворение указанных металлических отходов с получением суспензии электрогенерированного коагулянта, которая затем направляется в реактор, где происходит ее смешивание с очищаемым стоком. Готовая суспензия носит название ферроферригидрозоля (ФФГ). ФФГ состоит из наночастиц, имеющих очень большую поверхность, которая содержит химически активные группы, действующие как специфические адсорбенты, и соединения железа (II) и (III). ФФГ используется для нейтрализации и удаления тяжелых металлов, а также для обезвреживания других сопутствующих загрязнителей, таких как фосфаты, органические соединения, остатки смазочно-охлаждающих жидкостей, красителей и детергентов. Это возможно благодаря одновременно работающим нескольким различным механизмам: сорбции, коагуляции, восстановления, ферритизации. Метод пригоден для очистки сточных вод с размещением отходов согласно природоохранным законам и внедрен в нескольких восточно- и западноевропейских странах. Результаты подтверждены в сертифицированных лабораториях разных стран.

Полученный после очистки шлам можно безопасно захоронивать на городских свалках или использовать как сырье для производства различных технических продуктов, таких как керамика, пигменты и т.п. Обезвреженная вода может быть использована в технологических процессах.

Далее подробно остановимся на сравнении реагентного метода, как самого распространенного на практике, и метода очистки с помощью электрогенерированного коагулянта ФФГ.

Цель изучения процесса обработки стоков с применением ФФГ вместо традиционно применяемых технологий – достижение лучших результатов при удалении из стоков ионов тяжелых металлов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{6+} , т.к. они представляют наибольшую экологическую опасность. Результаты, полученные при работе с моделированными стоками, показали, что наиболее эффективное удаление упомянутых металлов происходит при pH 7-9 рис 1, что позволяет уменьшить концентрации ионов металлов до допустимых норм. Процесс был успешно применен для очистки стоков гальваники и печатных плат. Допустимые нормы Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{6+} и

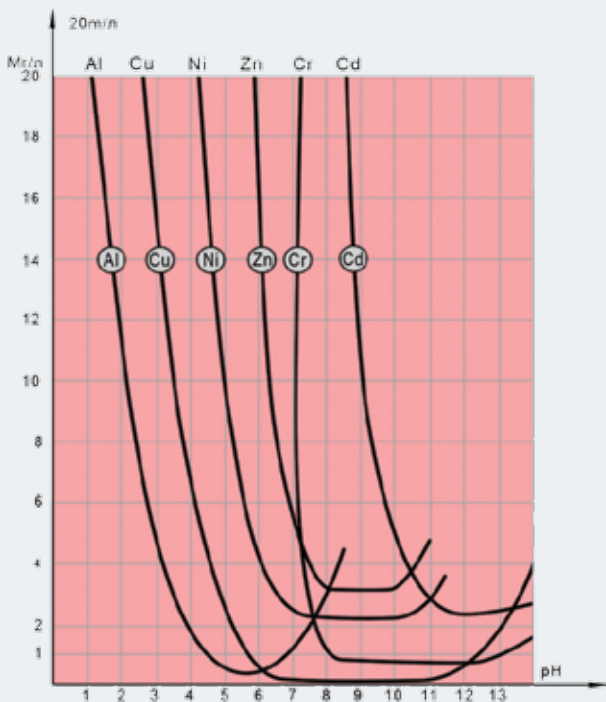
T 1

Сравнение основных методов очистки сточных вод

Метод очистки	Свойства	Выполнение ПДК	Надежность	Простота эксплуатации	Себестоимость
Реагентный					
Гальвано-коагуляция			Невозможность регулировать количество железа		
Мембранная технология			Постоянные параметры: • концентрация • качество • температура	Предварительная фильтрация Рециклизация	
Ионообменные смолы			Низкие концентрации	Фильтрация от органики Рециклизация Элюаты	
Электро-коагуляция			Непрерывный контроль химического состава стоков Регулирование режима работы		
ФФГ					

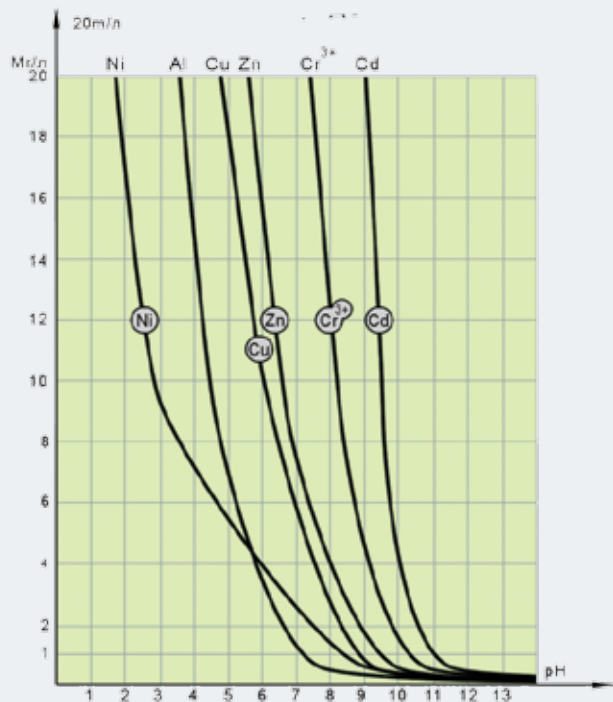
■ - положительные результаты; ■ - имеются недостатки; ■ - оптимальное соотношение

Кривые осаждения ионов тяжелых металлов реагентным способом



Образование малорастворимых гидроксидов или карбонатов происходит при разных значениях pH. Также при разных значениях они начинают растворяться. На практике ни по одному иону тяжелых металлов не достигается ПДК, если они обрабатываются в общем потоке.

Кривые осаждения ионов тяжелых металлов посредством ФФГ



Очистка сточных вод методом ФФГ заключается в многообразных процессах – сорбционном, коагуляционном, восстановительном, совместного осаждения гидроксидов металлов, ферритизации и пр. Высокий эффект очистки достигается тем, что в отличие от гидроксидов ферриты практически не растворимы не только в воде, но и в едких щелочах, а также в разбавленных кислотах.

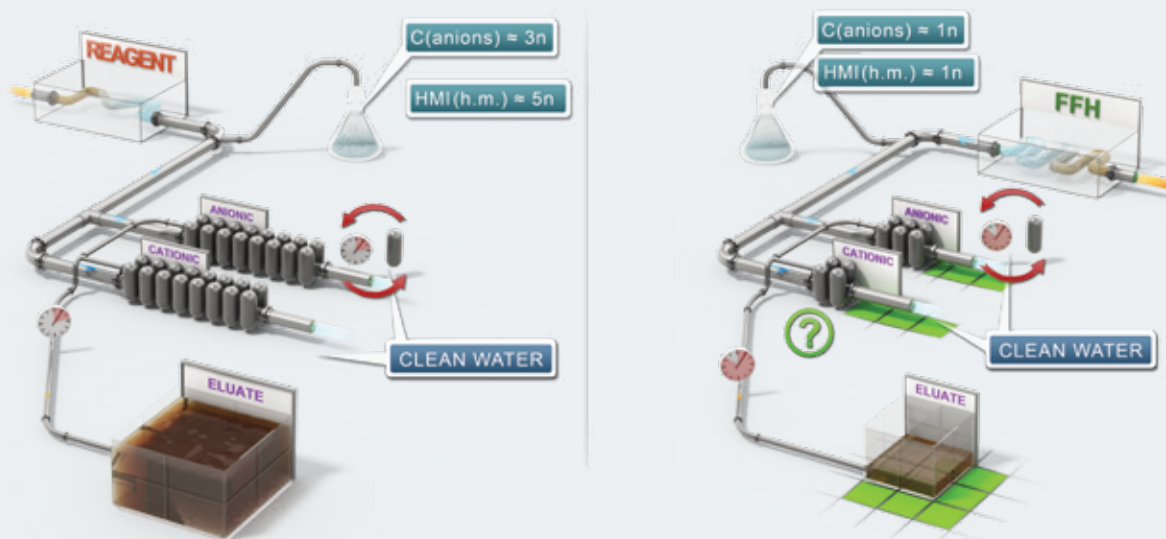
1

Кривые осаждения тяжелых металлов из стоков

Т 2

Сравнение обезвреживания сточных вод традиционным реагентным методом и ФФГ

Основные критерии оценки технологии	Традиционный реагентный метод	Метод очистки ферроферригидрозоле
Достижение ПДК	Достижение мягких норм ПДК	Достижение ПДК в соответствии с требованиями ЕС
Возврат воды в производство	Не возвращается	Возвращается в техническую или оборотную системы
Количество очищенной воды	Дополнительное засоление. Тест с дафниями дает отрицательный результат	Нет дополнительного засоления. Тест с дафниями дает положительный результат
Депонирование осадка	В свалках опасных отходов	В свалках безопасных отходов
Утилизация осадка	Отсутствует	В керамику, в пигмент, в черепицу
Использование токсичных реагентов	Используются кислота, щелочь, бисульфит и др.	Используется незначительное количество щелочи для доведения pH
Необходимость отдельной обработки стоков	Отдельно обрабатываются кислотно-щелочные стоки и хромсодержащие	Все в одном потоке
Очистка в присутствии комплексообразователей	Металлы не высаждаются из комплексов до ПДК	Тяжелые металлы высаждаются до ПДК
Спектр загрязнений	Узкий	Широкий: тяжелые металлы очищаются в присутствии органических веществ, красителей, детергентов и пр.
Зависимость осаждения от степени кислотности раствора (pH)	Разные металлы осаждаются в разных интервалах pH	Все металлы - в одном диапазоне pH
Необходимость отстойников	Отстаивание в течение 4-24 ч.	Отстойники не требуются, что значительно сокращает строимонтажные работы и занимаемые площади



REAGENT

FFH

Количество оборудования
5 – 1Время реализации
6 – 1Количество элюатов
12 – 1Энергопотребление
8 – 1

2

Вторая ступень очистки

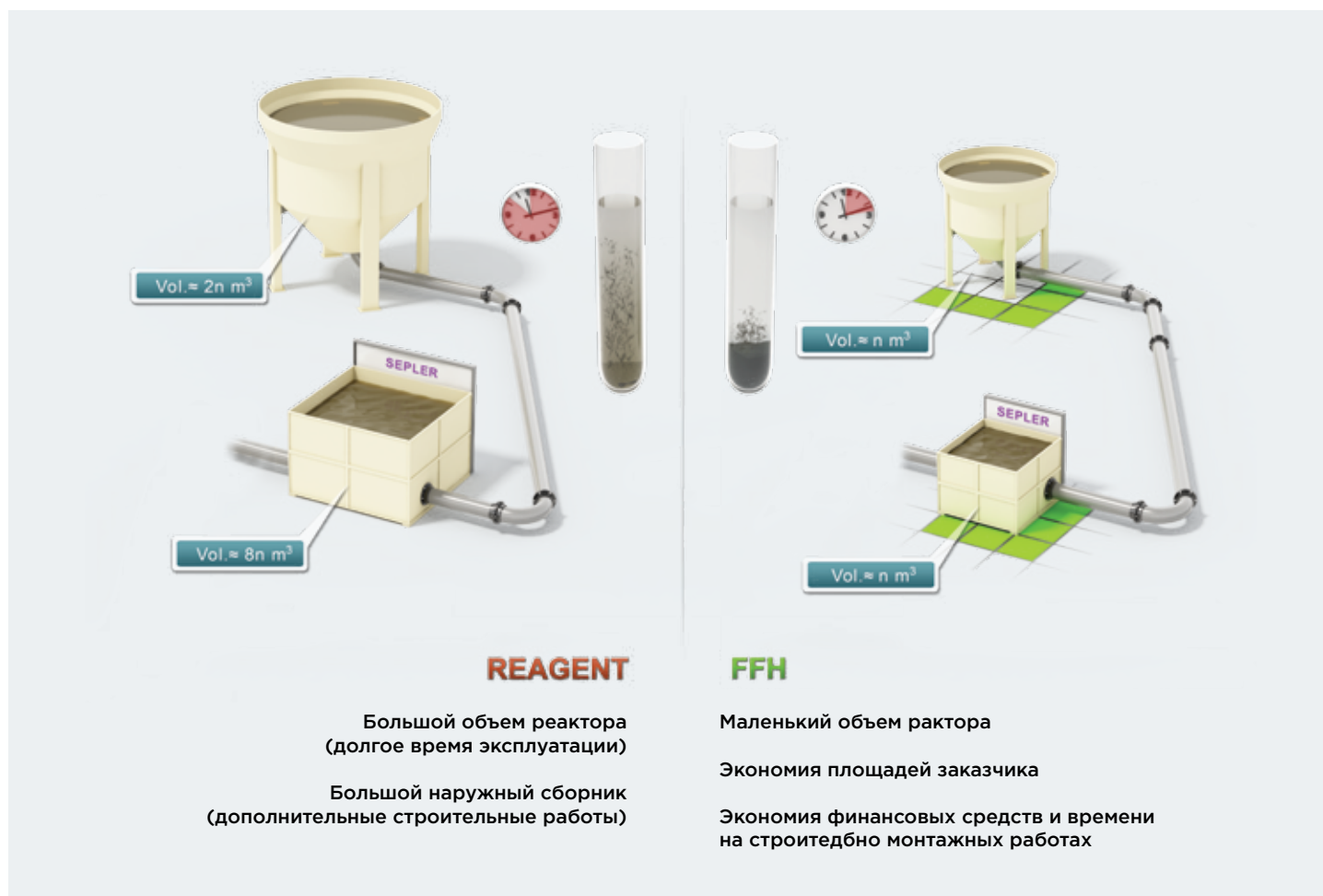
других загрязнителей были достигнуты уже через 10-20 минут. Метод показал себя более эффективным и более быстрым в сравнении с реагентным методом **Т 2**. Осаждение металлов с использованием щелочных агентов по классической реагентной технологии позволяет значительно снизить входящие концентрации металлов (до 2-8 мг/л), но процесс осложняется обратным растворением гидроксидов. Применение ФФГ позволяет избежать этого недостатка: образовавшиеся нерастворимые соединения не подвергаются растворению и могут храниться даже под открытым небом. Также преимуществом обработки стоков при помощи ФФГ является возможность чистить разные стоки в одном потоке; очищенную воду использовать в технических целях или подключить к рециркуляции. Поэтому достигается более высокая степень обезвреживания уже по первой ступени.

В тех случаях, когда необходимо достичь еще более высоких показателей (например, для предприятий, расположенных в природоохранных зонах), обязательна вторая ступень очистки **рис 2**. Достижение более

глубокой очистки на первой ступени с помощью ФФГ позволяет снизить нагрузку на доочистку, что приводит к уменьшению количества единиц оборудования и общего энергопотребления и гораздо меньшему количеству элюатов после регенерации ионообменных колонн.

Электрогенерированный коагулянт ФФГ обладает ферромагнитными свойствами и сильно развитой поверхностью, позволяя проводить осаждение непосредственно в реакторе без использования отстойников **рис 3**. Щелочь и кислота применяются только для корректировки значения pH **рис 4**. Шестивалентный хром, для восстановления которого обычно применяются токсичные реагенты (бисульфит), восстанавливается и осаждается по общей схеме. В конечном итоге значительно экономится площадь под размещение оборудования и склада хранения химикатов, а также улучшается обстановка для персонала станции.

Для повышения экономических показателей производства немаловажным фактором является рациональное использование ресурсов, в т.ч. водных. Этому способствует организация замкнутого водооборота




(рециклизация), которая помогает уменьшить водопотребление и водоотведение различных производственных участков. Обезвреженную воду по реагентной технологии использовать для рециклизации весьма затруднительно, т.к. в процессе ее очистки происходит повышение солесодержания (засаливание). По технологии ФФГ общее солесодержание не изменяется, поэтому такую воду можно использовать как техническую либо довести ее доочисткой до необходимых производственным требованиям РИС 5.

Другим важным фактором оценки эффективности технологии обезвреживания является количество и класс опасности образующихся отходов. По технологии ФФГ получается шлам 4-го класса опасности (неопасные отходы), который возможно утилизировать на полигонах бытовых отходов после оформления соответствующего разрешения или использовать как сырье для производства керамики и пигментов. Для предприятия

это означает, что не нужно искать специализированные полигоны для захоронения опасных отходов, а также дает возможность сэкономить, т.к. вывоз шлама 4-го класса стоит в несколько раз дешевле по сравнению с 3 и особенно 2 классом РИС 6.

Таким образом, мы имеем безопасную для окружающей среды технологию и сберегающий ресурсы промышленный процесс^{4, 5}.

Внедрив технологию с использованием ферроферригидрозоля, предприятие со средними финансовыми возможностями в состоянии выполнять самые строгие нормы обезвреживания токсичных стоков.

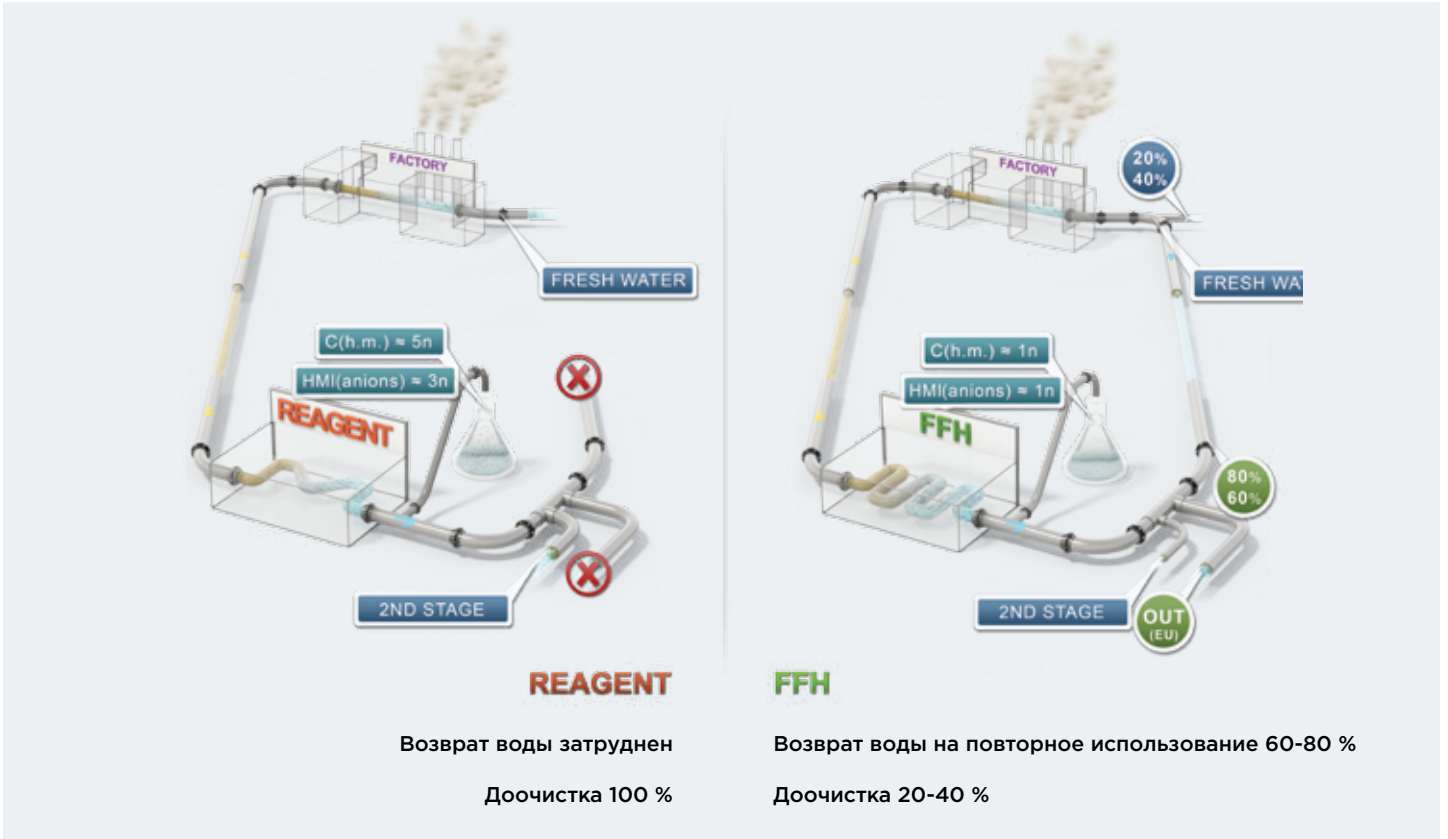
В следующей статье мы подробно раскроем суть технологии ФФГ, особенности процесса получения наноконпозиции ферроферригидрозоля и его свойства. 

ПРОДОЛЖЕНИЕ СЛЕДУЕТ.

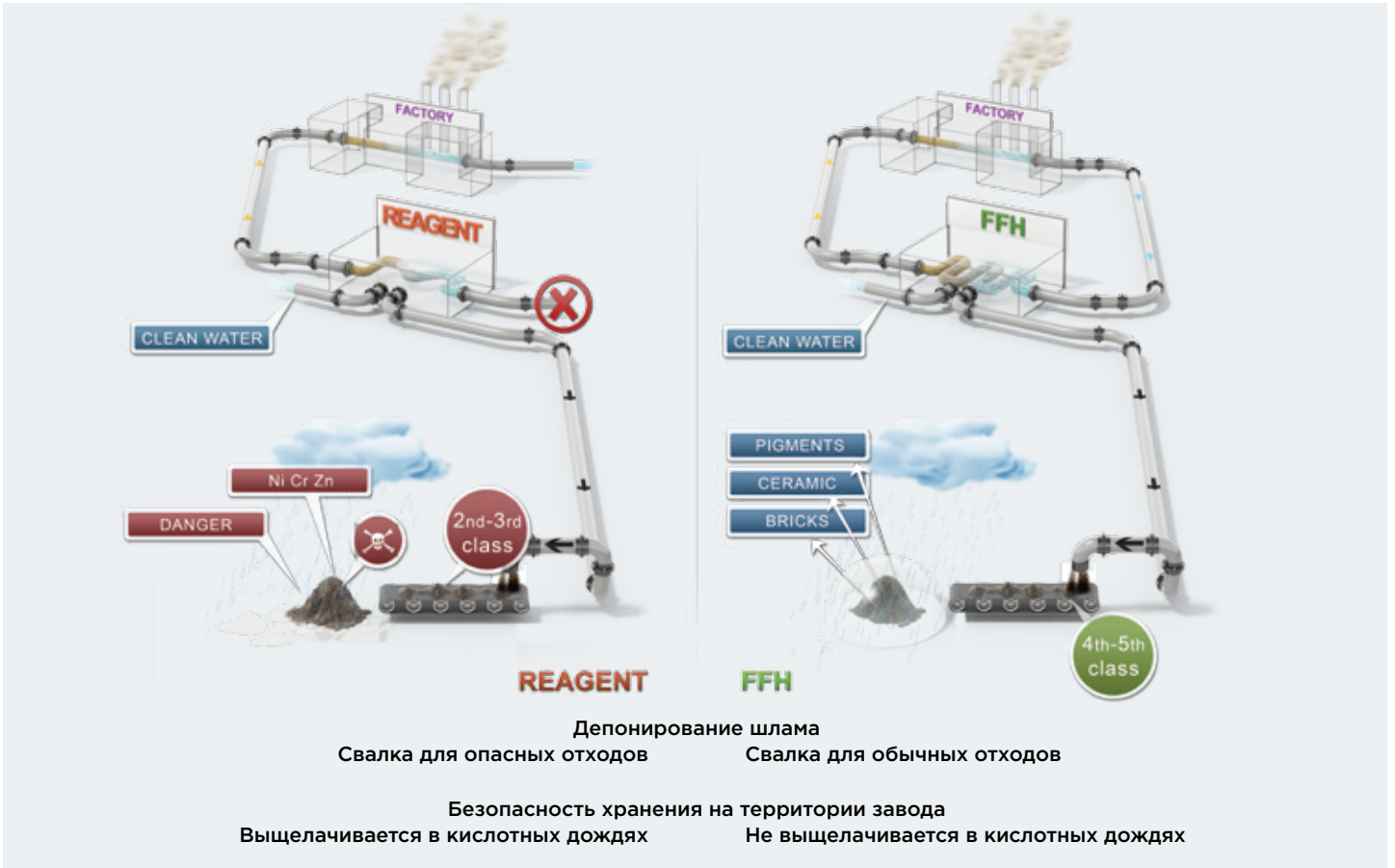
4 Д. Будиловскис и Л.С. Ещенко: ЖПХ, 2004, т. 77, стр. 1520-1524

5 Д. Будиловскис и др.: Химическое и нефтегазовое машиностроение, 2004, № 11, стр. 36-38





5 Рециклизация обезвреженной воды



6 Шламы