

Применение ферроферригидрозоля для очистки промышленных стоков

Описанный метод очистки гальваностоков с использованием ферроферригидрозоля дает возможность не только вернуть очищенную воду в водооборот предприятия, но и утилизировать ценные вещества с целью их безвредного захоронения или для использования в керамическом производстве.

**Юлиус Будиловскис,
д. т. н.
Лариса Будкина
Аркадий Медведев,
профессор МАИ, д. т. н.
Светлана Шкундина**

Введение

Всякий раз, когда принимаются решения об организации производства, возникают экологические проблемы очистки промстоков. Эти проблемы некоторых настолько пугают, что нередко происходит отказ от организации производств, связанных с химическими процессами. Это значительно сужает область приложения сил для развития бизнеса, так как современные производства неизбежно сопряжены с вредными стоками.

Одним из основных источников загрязнения окружающей среды являются гальванические производства, а в производстве электроники — цеха печатных плат.

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. Это множество означает, что среди них нет ни одного оптимального. Поэтому продолжается поиск новых и новых методов очистки, наиболее оптимальных для конкретных производств. Для производств электроники особый интерес представляют способы удаления тяжелых металлов из гальваностоков и производства печатных плат.

Существует ряд известных методов очистки промышленных стоков (в частности, производства печатных плат) от тяжелых металлов и сопутствующих загрязнений. Предлагается к рассмотрению относи-

тельно новый метод на основе использования электрогенерированного коагулянта ферроферригидрозоля, разработанный в Литве группой специалистов во главе с д. т. н. Ю. Будиловским [1].

В таблице 1 перечислены источники и характеристики промышленных стоков, типичных для производства электроники [2].

Основные методы очистки промышленных стоков

Гальванотехника — одно из производств, серьезно влияющих на загрязнение окружающей среды, в частности ионами тяжелых металлов, наиболее опасных для биосферы. Главным «поставщиком» токсикантов в гальванике (в то же время и основным потребителем воды и главным источником сточных вод) являются промывные воды. Объем сточных вод очень велик из-за несовершенного способа промывки деталей, который требует большого расхода воды (до 2 м³ и более на 1 м² поверхности деталей).

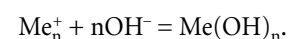
Наиболее используемые методы очистки промстоков подразделяются на:

- реагентные;
- биохимические;
- электрохимические;
- мембранные;
- сорбционные;
- комбинированные.

Реагентный метод

Это наиболее распространенный метод, заключающийся в переводе растворимых веществ в нерастворимые при добавлении различных реагентов с последующим отделением их в виде осадков.

В качестве реагентов используют гидроксиды кальция и натрия, сульфиды натрия, феррохромовый шлак, сульфат железа (II), пирит [3]. Наиболее широко для осаждения металлов используется гидроксид кальция, который осаждает ионы металла в виде гидроксидов:



Наиболее эффективен для извлечения цветных металлов сульфид натрия, так как растворимость сульфидов тяжелых металлов значительно ниже рас-

Таблица 1. Источники и характеристики промышленных стоков

Источник	Поток отходов	Состав
Очистка и подготовка поверхности	Отработанная кислота/щелочные ванны	Металлы, кислоты, щелочи
	Сточные промывочные воды	—
Нанесение покрытий и осаждение методом химического восстановления	Отработанные ванны химического меднения	Кислоты, палладий, комплексные металлы
	Сточные промывочные воды	Хелатообразующие агенты, формальдегид
Формирование рисунка и наложение маски	Отработанные растворы для удаления покрытия и проявляющие растворы	Виниловые полимеры, хлорированные растворители
	Сточные промывочные воды	Органические растворители, щелочи
Гальванизация	Отработанные гальванические ванны	Металлы, сульфат, органика
	Сточные промывочные воды	—
Травление	Отработанный травитель	Аммиак, хром, медь, железо, олово, свинец
	Сточные промывочные воды	Слабые растворы кислот, щелочей и солей тяжелых металлов
Сборка	Водные и полуводные сточные сбросы	Свинец, органические вещества

творимости других труднорастворимых соединений — гидроксидов и карбонатов. Сульфиды тяжелых металлов образуют устойчивые коллоидные системы, и поэтому для ускорения процесса их осаждения вводят коагулянты и флокулянты.

При использовании смесей $Al_2(SO_4)_3$ и $FeCl_3$ в соотношениях от 1:1 до 1:2 достигается лучший результат коагулирования. Кроме выше-названных коагулянтов могут быть использованы различные глины, отходы производства, содержащие алюминий, травильные растворы, пасты, смеси и шлаки, содержащие диоксид кремния.

Метод реализован на большинстве предприятий в виде станций нейтрализации.

Достоинства метода:

- Широкий интервал начальных концентраций растворов тяжелых металлов.
- Универсальность.
- Простота эксплуатации.
- Отсутствует необходимость в разделении промывных вод и концентратов.

Недостатки метода:

- Не обеспечивается ПДК для рыбохозяйственных водоемов.
- Громоздкость оборудования.
- Значительный расход реагентов.
- Дополнительное загрязнение сточных вод.
- Невозможность возврата в оборотный цикл очищенной воды из-за повышенного содержания.
- Затрудненность извлечения из шлама тяжелых металлов для утилизации.
- Потребность в значительных площадях для шламоотвалов.

Биохимический метод

В последнее время у нас в стране и за рубежом увеличились масштабы проводимых исследований по разработке технологии выделения тяжелых цветных металлов из сточных вод гальванопроизводств биохимическим методом сульфатовосстанавливающими бактериями (СВБ). Однако достигнутое при этом снижение концентраций ионов тяжелых металлов, в частности таких как хром, составило только 100 мг/л, что нельзя признать оптимальным. В мировой практике было исследовано влияние высоких концентраций ионов тяжелых металлов на эффективность их извлечения биохимическим методом. Большая эффективность удаления наблюдалась для хрома, меди, никеля и цинка (до 70% после 6–8 часов). Из смеси всех 5 металлов хром удалялся более чем на 95%.

Электрохимические методы

В настоящее время электрохимические методы выделения тяжелых цветных металлов из сточных вод гальванопроизводства находят все более широкое применение. К ним относятся процессы анодного окисления и катодного восстановления, электрокоагуляции, электрофлокуляции и электродиализа. Все эти процессы протекают на электродах при пропускании через раствор постоянного электрического тока.

Проведенные исследования по очистке сточных вод гальванического производства в усло-

виях электрохимической неравновесности установили, что восстановительные процессы в сточных водах протекают при взаимодействии сольватированных электронов с гидратированными и связанными в комплексные соединения ионами металлов. Показано, что содержание Zn, Cu, Cd, Mo, Co в сточных водах после обработки в условиях электрохимической неравномерности не превышает, а в ряде случаев значительно ниже ПДК.

Метод электрокоагуляции

Метод наиболее пригоден для выделения хрома. Сущность метода заключается в восстановлении Cr (VI) до Cr (III) в процессе электролиза с использованием растворимых стальных электродов. При прохождении растворов через межэлектродное пространство происходит электролиз воды, поляризация частиц, электрофорез, окислительно-восстановительные процессы, взаимодействие продуктов электролиза друг с другом.

Суть протекающих при этом процессов заключается в следующем: при протекании постоянного электрического тока через хромсодержащие растворы гальваношламов анод подвергается электролитическому растворению с образованием ионов Fe, которые, с одной стороны, являются эффективными восстановителями для ионов хрома (VI), с другой — коагулянтами.

По мере пропускания постоянного тока через сточные воды в электролизной ванне в железных электродах происходит анодное растворение электродов, образующиеся при этом ионы 2-валентного железа восстанавливают ионы хрома 6-валентного до 3-валентного. Одновременно происходит гидролиз ионов железа и вторичных соединений с образованием нерастворимых гидроксидов $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ и др. Процесс является непрерывным, под напряжением 12 В и при плотности тока 0,5–1 А/дм². Фильтрация сточной воды производится на нутч-фильтре.

Достоинства метода:

- Очистка до требований ПДК от соединений Cr (VI).
- Высокая производительность.
- Простота эксплуатации.
- Малые занимаемые площади.
- Малая чувствительность к изменениям параметров процесса.
- Получение шлама с хорошими структурно-механическими свойствами.
- Недостатки метода:
- Не достигается ПДК при сбросе в водоемы рыбохозяйственного назначения.
- Значительный расход электроэнергии.
- Значительный расход металлических растворимых анодов.
- Пассивация анодов.
- Невозможность извлечения из шлама тяжелых металлов из-за высокого содержания железа.
- Невозможность возврата воды в оборотный цикл из-за повышенного содержания.
- Потребность в значительных площадях для шламоотвалов.

- Необходимость предварительного разбавления стоков до суммарной концентрации ионов тяжелых металлов 100 мг/л.

Метод электрофлотации

Методы электрофлотации, разработанные сравнительно недавно, позволяют очищенную сточную воду вернуть в производство и рекуперировать ценные компоненты. В этом процессе очистка сточных вод от взвешенных частиц происходит при помощи пузырьков газа, образующихся при электролизе воды и использовании растворимых электродов. На аноде возникают пузырьки кислорода, а на катоде — водород. Поднимаясь в сточной воде, пузырьки флотируют взвешенные частицы.

Метод обеспечивает очистку сточных вод гальванопроизводства от ионов тяжелых металлов до ПДК, а также от жиров и масел. Проводятся эксперименты по извлечению ионов тяжелых металлов из сточных вод гальванопроизводства при помощи нерастворимых анодов.

Достоинства метода:

- Очистка до требований ПДК.
- Незначительный расход реагентов.
- Простота эксплуатации.
- Малые площади, занимаемые оборудованием.
- Возможность возврата ИТМ до 96%.
- Возможность очистки от жиров, масел и взвешенных частиц.
- Высокая сочетаемость с другими методами.
- Отсутствие вторичного загрязнения.
- Недостатки метода:
- Незначительное (до 30%) снижение общего содержания очищаемых стоков.
- Аноды из дефицитного материала.
- Необходимость разбавления концентрированных вод.
- Большой расход электроэнергии, ее дороговизна.

Метод электролиза

В химических процессах электрохимическое окисление протекает на положительном электроде — аноде, которому ионы отдают электроны. Вещества, находящиеся в сточных водах, полностью распадаются с образованием более простых и нетоксичных веществ, которые можно удалять другими методами. В качестве анодов используют различные электрически нерастворимые вещества: графит, магнетит, диоксиды свинца, марганца и рутения, которые наносят на титановую основу. Катоды изготавливают из молибдена, сплава железа с вольфрамом, сплава вольфрама с никелем, из графита, нержавеющей стали и других металлов, покрытых молибденом, вольфрамом или их сплавами. Метод используется на многих предприятиях.

Применению электролиза до последнего времени препятствовала низкая производительность аппаратов с плоскими электродами. Перспективы решения этой проблемы открылись после разработки и внедрения в практику достаточно простых и надежных электролизеров с проточными объемно-пористыми волокнистыми электродами. Они позволяют ускорить процесс извлечения металлов более чем в 100 раз за счет высокой удельной поверх-

ности и повышенного коэффициента массопередачи (до 0,05–0,1 м³/с). Применяются и другие типы аппаратов с развитой электродной поверхностью.

Работы в этом направлении также требуют дальнейшего развития: необходимо осуществить поиск путей увеличения доступной электролизу внутренней поверхности электродов, оптимизировать стадии регенерации осажденного металла и анодных процессов, разработать более компактные, дешевые и экономичные электролизеры, а также стойкие и дешевые анодные материалы.

В бездиафрагменном электролизере используются 2 насыпных катода, между которыми расположен пластинчатый анод. Катод состоит из гранул, изготовленных из материала, который плохо сцепляется с осаждаемыми металлами, и поэтому осаждаемый металл выпадает на дно в виде порошка.

Достоинства метода:

- Отсутствие шлама.
- Незначительный расход реагентов.
- Простота эксплуатации.
- Малые площади, занимаемые оборудованием.
- Возможность извлечения металлов из концентрированных стоков.

Недостатки метода:

- Не обеспечивает достижение ПДК при сбросе в водоемы рыбохозяйственного назначения.
- Аноды из дефицитного материала.
- Неэкономичность очистки разбавленных стоков.

К электролитическим методам относится также метод гальванокоагуляции.

Мембранные методы

Методы мембранного разделения, используемые в технологии выделения цветных металлов из сточных вод гальванопроизводства, условно делятся на микрофильтрацию, ультрафильтрацию, обратный осмос, испарение через мембраны, диализ и электродиализ. Наибольшие успехи в отношении эффективности и технологичности выделения цветных металлов достигнуты при использовании обратного осмоса, ультрафильтрации и электродиализа.

Метод обратного осмоса

Обратным осмосом и ультрафильтрацией называют процессы фильтрования растворов через полупроницаемые мембраны под давлением, превышающим осмотическое. Мембраны пропускают молекулы растворителя, задерживая растворенные вещества. При обратном осмосе выделяются частицы (молекулы, гидратированные ионы), размеры которых не превышают размеров молекул растворителя. При ультрафильтрации размер отдельных частиц на порядок больше.

От обычной фильтрации такие процессы отличаются отделением частиц меньших размеров. Давление, необходимое для проведения процесса обратного осмоса (6–10 МПа), значительно больше, чем для проведения процесса ультрафильтрации (0,1–0,5 МПа).

Достоинства метода:

- Возможность очистки до требований ПДК.

- Возврат очищенной воды до 60% в оборотный цикл.
- Возможность утилизации тяжелых металлов.
- Возможность очистки в присутствии лигандов, образующих прочные комплексные соединения.

Недостатки метода:

- Необходимость предварительной очистки сточных вод от масел, ПАВ, растворителей, органики, взвешенных веществ.
- Дефицитность и дороговизна мембран.
- Сложность эксплуатации, высокие требования к герметичности установок.
- Большие площади, высокие капитальные затраты.
- Отсутствие селективности.
- Чувствительность мембран к изменению параметров очищаемых стоков.

Метод электродиализа

Электродиализ — это метод, основанный на избирательном переносе ионов через перегородки, изготовленные из ионитов (мембраны), под действием электрического тока. Обычно используют пакеты из чередующихся анионо- и катионообменных мембран. Ионообменные мембраны проницаемы только для ионов, имеющих заряд того же знака, что и у подвижных ионов.

Несмотря на очевидные теоретические преимущества, эти методы пока не получили широкого распространения в отечественной гальванотехнике. Основной причиной этого является высокая капиталоемкость, а также то, что выпускаемые серийно электродиализаторы имеют большое межмембранное расстояние (2 мм), что ведет к увеличению их размеров, росту омических потерь, а также к снижению удельной производительности аппаратов. Этот недостаток удалось преодолеть разработкой ряда аппаратов с малым межмембранным расстоянием (0,5 мм) и аппаратов, содержащих в межмембранном пространстве зерна ионитов или ионообменные волокна.

Метод электродиализа имеет большие перспективы. В то же время он нуждается в существенной доработке. В частности, необходимо:

- поиск эффективных мер по предотвращению осадкообразования и отравления мембран;
- разработка путей обеспечения специфичного ионного транспорта;
- конструирование надежных и компактных аппаратов, адаптированных к условиям гальваноцеха;
- разработка конкретных технологий, позволяющих утилизировать концентраты и получать технологическую воду;
- создание новых дешевых ионообменных мембран (стойких, например, в концентрированной хромовой кислоте), а также фильтров, предотвращающих засорение аппаратов.

Достоинства метода:

- Возможность очистки до требований ПДК.
- Возврат очищенной воды до 60% в оборотный цикл.
- Возможность утилизации ценных компонентов.

- Отсутствие фазовых переходов при отделении примесей, что позволяет вести процесс при небольшом расходе энергии.
 - Возможность проведения при комнатной температуре без применения или с небольшими добавками химических реагентов.
 - Простота конструкций аппаратуры.
- Недостатки метода:
- Необходимость предварительной очистки стоков от масел, ПАВ, органики, растворителей, солей жесткости, взвешенных веществ.
 - Значительный расход электроэнергии.
 - Дефицитность и дороговизна мембран.
 - Сложность эксплуатации.
 - Отсутствие селективности.
 - Чувствительность к изменению параметров очищаемых вод.

Кроме методов, рассмотренных выше, существуют также комбинированные мембранные методы. Так, электролиз в сочетании с электродиализом приобретает новое качество: достигается не только полное обессоливание и, следовательно, оборот воды, но и улучшение условий работы электродиализатора за счет уменьшения осадкообразования на мембранах.

Сорбционные методы

Сорбционные методы наиболее распространены для выделения тяжелых металлов из сточных вод гальванопроизводства. Их можно условно поделить на три разновидности:

- сорбция на активированном угле (адсорбционный обмен);
- сорбция на ионитах (ионный обмен);
- комбинированный метод.

Адсорбционный обмен

Адсорбционный обмен является одним из эффективных методов извлечения цветных металлов из сточных вод гальванопроизводства. В качестве сорбентов используются активированные угли, синтетические сорбенты, отходы производства (зола, шлаки, опилки и др.).

Минеральные сорбенты — глины, силикагели, алюмогели и гидроксиды металлов — для адсорбции тяжелых металлов из сточных вод используются мало, так как энергия взаимодействия их с молекулами воды велика: иногда превышает энергию адсорбции.

Наиболее универсальными из адсорбентов являются активированные угли, однако они должны обладать определенными свойствами:

- слабо взаимодействовать с молекулами воды и хорошо с органическими веществами;
- быть относительно крупнопористыми;
- иметь высокую адсорбционную емкость;
- обладать малой удерживающей способностью при регенерации;
- иметь высокую прочность;
- обладать высокой смачиваемостью;
- иметь малую каталитическую активность;
- иметь низкую стоимость.

Процесс адсорбционного извлечения тяжелых металлов из сточных вод ведут при интенсивном перемешивании адсорбента с раствором, при фильтровании раствора через слой адсорбента или в псевдоожиженном слое на установках периодического и непрерывного действия. При смешивании адсорбента с рас-

твором используют активированный уголь в виде частиц диаметром 0,1 мм и меньше.

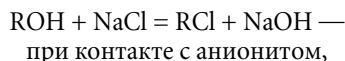
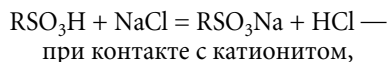
В качестве других сорбентов в различных исследованиях предлагаются:

- отходы пивоваренной промышленности (картон с сорбированным штаммом дрожжей *Saccharomyces carlsbergensis*);
 - древесные опилки, предпочтительно сосновые, обработанные сополимером винилового эфира моноэтаноламина с виниловым эфиром 4-метилазагепта-3,5-диен-1,6-диола;
 - растительный материал (шлам-лигнин, целлюлоза и др.);
 - железные опилки;
 - цеолиты, силикагели, бентонит;
 - глины;
 - вермикулит.
- Достоинства метода:
- Очистка до ПДК.
 - Возможность совместного удаления различных по природе примесей.
 - Отсутствие вторичного загрязнения очищаемых вод.
 - Возможность рекуперации сорбированных веществ.
 - Возможность возврата очищенной воды после корректировки рН.
- Недостатки метода:
- Дороговизна и дефицитность сорбентов.
 - Природные сорбенты применимы для ограниченного круга примесей и их концентраций.
 - Громоздкость оборудования.
 - Большой расход реагентов для регенерации сорбентов.
 - Образование вторичных отходов, требующих дополнительной очистки.

Метод ионного обмена

Ионообменное извлечение металлов из сточных вод позволяет рекуперировать ценные вещества с высокой степенью извлечения. Ионный обмен — это процесс взаимодействия раствора с твердой фазой, обладающей свойствами обменивать ионы, содержащиеся в ней, на ионы, присутствующие в растворе. Вещества, составляющие эту твердую фазу, называются ионитами. Метод ионного обмена основан на применении катионитов и анионитов, сорбирующих из обрабатываемых сточных вод катионы и анионы растворенных солей. В процессе фильтрования обменные катионы и анионы заменяются катионами и анионами, извлекаемыми из сточных вод. Это приводит к истощению обменной способности материала и необходимости их регенерации.

Наибольшее практическое значение для очистки сточных вод приобрели синтетические ионообменные смолы — высокомолекулярные соединения, углеводородные радикалы которых образуют пространственную сетку с фиксированными на ней ионообменными функциональными группами. Пространственная углеводородная сетка называется матрицей, а обменивающиеся ионы — противоионами. Каждый противоион соединен с противоположно заряженными ионами, называемыми анкерными. Реакция ионного обмена протекает следующим образом:



где R — матрица; H — противоион; SO₃ — анкерный ион.

Регенерацию сильноосновных анионитов проводят 8–10%-ным раствором едкого натра.

Было проведено исследование 8 волокнистых сорбентов, применяемых для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов (Ag, Hg, Cr, Cd, Fe). Установлено, что волокнистые сорбенты и угольное волокно эффективно очищают сточную воду от ионов тяжелых металлов. Они легко регенерируются путем обработки кислотами и могут многократно использоваться для очистки. Из раствора, полученного после регенерации волокон, можно выделять металлы и использовать их повторно.

Достоинства метода:

- Возможность очистки до требований ПДК.
 - Возврат очищенной воды до 95% в оборот.
 - Возможность утилизации тяжелых металлов.
 - Возможность очистки в присутствии эффективных лигандов.
- Недостатки метода:
- Необходимость предварительной очистки сточных вод от масел, ПАВ, растворителей, органики, взвешенных веществ.
 - Большой расход реагентов для регенерации ионитов и обработки смол.
 - Необходимость предварительного разделения промывных вод от концентратов.
 - Громоздкость оборудования, высокая стоимость смол.
 - Образование вторичных отходов-элюатов, требующих дополнительной переработки.

Выводы

Таким образом, в настоящее время имеет достаточно широкий ассортимент методов, позволяющих перерабатывать сточные воды гальванопроизводства с получением пригодного для дальнейшего использования продукта и оборотной воды. Однако ни один метод нельзя считать универсальным, то есть эффективным и дешевым, поэтому наиболее целесообразно применять комбинированные методы, например сочетать ионообмен с электролизом, электролиз с электродиализом, электролиз с электрофлотацией, сорбцию с электродиализом и т. д.

Очистка промстоков с использованием ферроферригидрозоля

Исследования, проведенные в Литве [4], показали, что при электрокоагуляции пропускание тока через очищаемую воду — не главное. Решающую роль играет образующаяся в ходе электролиза коллоидная суспензия соединений железа. 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 па-

раметры производственного стока. Можно подобрать раствор с такими характеристиками, которые позволяют получать коагулянт из отходов металла, а не из дорогостоящей стали.

Благодаря этим экспериментальным данным авторам удалось разработать систему очистки гальваностоков, основанную на применении электрогенерированного коагулянта, получаемого из отходов штамповки, стальной стружки и т. п. Сущность предложенной технологии сводится к тому, что предварительно в отдельном электролизере проводится анодное растворение указанных металлических отходов с получением суспензии электрогенерированного коагулянта, которая затем направляется в реактор, где происходит смешение ее с очищаемым стоком. Готовая суспензия носит название ферроферригидрозоля (ФФГ).

Ферроферригидрозоля состоит из наночастиц, имеющих очень большую поверхность, которая содержит химически активные группы, действующие как специфические адсорбенты, и соединения железа (II) и железа (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 из-за одновременно работающих различных механизмов, например 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 захоранивать на городских свалках или использовать как сырье для производства различных технических продуктов, таких как керамика, пигменты и т. п. Обезвреженная вода может быть возвращена в технологические процессы.

Таким образом, предлагается безопасная для окружающей среды технология и сберегающий ресурсы промышленный процесс.

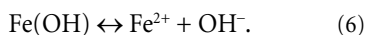
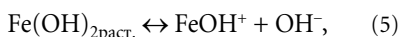
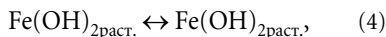
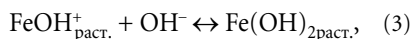
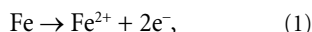
Внедрив эту технологию, предприятие со средними финансовыми возможностями в состоянии выполнять самые строгие нормы обезвреживания токсичных стоков.

Приготовление ферроферригидрозоля

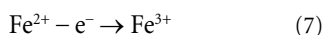
Ферроферригидрозоля (ФФГ) производится в процессе электролиза [1].

Отходы штамповки железа или железная стружка помещаются в специальную анодную ячейку и растворяются. Для интенсификации процесса и стабилизации образовавшихся коллоидных наночастиц в раствор вводятся специальные добавки. Во время электрохимического процесса в растворе происходит оксидация железа и образование ионов железа, которые тут же гидролизуются. Химический процесс, происходящий в пространстве вокруг железного анода, может быть разделен на несколько стадий: образование Fe²⁺ на по-

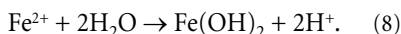
верхности анода, диффузия ионов в раствор, гидролиз и образование нерастворимых наночастиц в результате взаимодействия компонентов раствора. В растворе происходят следующие превращения:



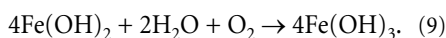
Образование нерастворимой фазы происходит благодаря превращению композиций с разными типами координат в другие. Это выражается в миграции иона Fe^{2+} от анода, сопровождаемой процессом оксидации:



и гидролиза:



Fe^{2+} окисляется посредством кислорода, растворенного в электролите:



Присутствие в растворе гидратированного трехвалентного железа обусловлено многими химическими процессами, такими как гидролиз, олеация, полимеризация и др. Гидролиз водных комплексов железа в водном растворе происходит по схеме:

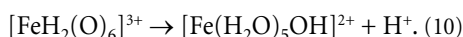


Таблица 2. Сравнение обезвреженных сточных вод традиционным реагентным методом и при помощи ФФГ

Основные критерии оценки технологии	Традиционный реагентный метод	Метод очистки ферроферригидрозодем
Достижение ПДК	Достижение мягких норм ПДК	Достижение ПДК в соответствии с требованиями Европейского Союза
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, пигмент, черепицу
Использование токсичных реагентов	Используются кислота, щелочь, бисульфит и др.	Используется незначительное количество щелочи для доведения pH
Необходимость раздельной обработки стоков	Отдельно обрабатываются кислотные-щелочные стоки и хромсодержащие	Все в одном потоке
Очистка в присутствии комплексообразователей	Металлы не высаживаются из комплексов до ПДК	Тяжелые металлы высаживаются 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 часов	Отстойники не требуются, что дает значительное уменьшение объема строймонтажных работ и занимаемых площадей

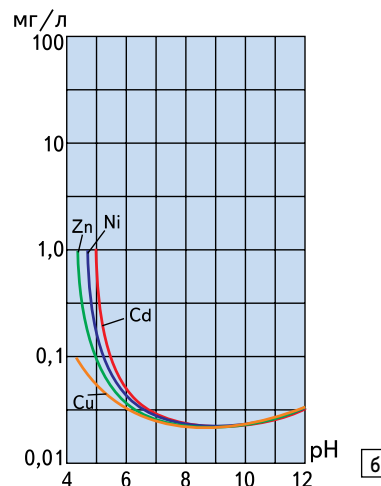
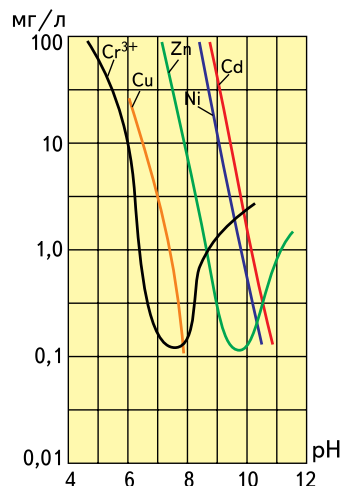
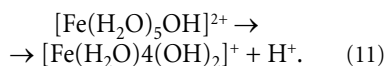


Рисунок. Кривые осаждения тяжелых металлов из стоков [4]:

а) очистка традиционным реагентным методом; б) очистка с помощью ФФГ



Водные комплексы легко отдают свой протон из внутренней сферы и создают гидрокомплексы. Олеатные комплексы легко формируются, и атом железа связывается с OH^{-} группами.

В процессе таких изменений все гидроксигруппы могут трансформироваться в комплексные соединения, могут образоваться олеогруппы и полимерные соединения. Они составляют совокупность коллоидных наночастиц.

Такие полимеры получают при увеличении количества олеосоединений до образования твердых частиц с нулевым зарядом.

ФФГ — это нечетко определенная композиция и структура, сформировавшаяся в процессах гидролиза ионов железа и полимеризации в водном растворе электролита. Эти процессы создают высокодисперсную твердую фазу

из наночастиц в форме золь-геля. Такие системы имеют переизбыток энергии, поэтому отличаются особенной реактивностью и адсорбирующими свойствами.

Очистка сточных вод с применением 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^{4+} . Результаты исследований показали, что наиболее эффективное удаление упомянутых металлов происходит при pH 7–9 (рисунок), 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^{4+} и других загрязнителей достигались уже через 10–20 минут. Метод показал себя более эффективным и более быстрым в сравнении с реагентным методом (табл. 2) [1].

Преимущества обработки стоков при помощи ФФГ: возможность очистить разные стоки в одном потоке, а очищенную воду использовать в технических целях или подключить к рециркуляции. Обработанная вода соответствует нормам на стоки, не является токсичной. Исследования, проведенные в Германии сертифицированной лабораторией Informationstechnik und Umweltdienstungen in Kempen [1], подтвердили высокое качество воды, обработанной ФФГ (табл. 3).

Таблица 3. Обезвреживание сточных вод при помощи ФФГ

Сорт сточных вод	Ионы металлов	Концентрация, мг/л	
		До очистки	После очистки
Гальваника	Zn	23,1	0,005
	Cr	96	0,01
	Cu	46	0,01
Печатные платы	Zn	0,31	0,002
	Pb	1,56	0,05
	Ni	1,05	0,05
	Fe	113	0,005

Особенности шламов, полученных при очистке сточных вод ФФГ

При очистке сточных вод с помощью ФФГ образуются осадки (шламы), химический состав которых во многом определяется условиями процессов обработки металлов на машиностроительных, металлообрабатывающих и металлургических предприятиях. Шламы представляют собой пастообразную массу черного, грязно-зеленого или коричневого цвета, в зависимости от их состава, в частности от содержания соединений железа (II) и (III), хрома, никеля и меди.

По химическому составу осадки, полученные при очистке сточных вод с помощью ФФГ, можно представить как смесь оксигидратов железа с адсорбированными на них соединениями металлов, присутствующих в сточной воде, магнетита Fe_3O_4 и, возможно, ферритов с общей формулой $MeFe_3 \cdot nO_4$.

Результаты многочисленных исследований токсичности шлама, представленные специалистами Литвы и Беларуси, подтвердили, что шлам стоков гальваники, полученный в результате обработки их ФФГ, малотоксичен и может быть захоронен в общих свалках или использован в производстве как сырье [5].

Основываясь на химическом составе шлама, можно предположить, что он является полезным сырьем для изготовления железосодержащих пигментов, модифицированных хромом, цинком, медью и другими металлами, а также для добавления к керамическим материалам.

Основные преимущества метода очистки сточных вод с использованием ФФГ:

1. ФФГ обеспечивает более глубокую очистку стоков, чем традиционные реагентные методы.
2. Биологический тест на экотоксичность воды показал, что вода, обработанная ФФГ, нетоксична.
3. В отличие от обычных реагентов ФФГ не вызывает дополнительного засоления стоков. Этим облегчается возврат воды в производство. рН очищенной воды около 8,5–9.
4. При использовании ФФГ нет необходимости разделять стоки по характеру загрязнений.
5. ФФГ не является химически агрессивным веществом.
6. Условия гигиены для обслуживающего персонала на водоочистой станции значительно лучше.
7. Присутствие различных лигандов (пирофосфаты, ЕДТА, аммоний и др.) в стоках не препятствует удалению ионов тяжелых металлов до требуемых норм.
8. Аппаратное оформление технологии можно полностью заместить из традиционного реагентного способа.
9. Нет необходимости использовать флокулянт для ускорения осаждения, так как ФФГ является коагулянтом.
10. Получаемый после обработки стоков ФФГ осадок малотоксичен и пригоден к вывозу на обычные свалки. Этот же осадок может служить исходным сырьем для производства стройматериалов, пигментов и глазурей.

Технология очистки сточных вод с применением ФФГ прошла полный комплекс государ-

ственных испытаний в Литве, лабораторные и производственные испытания в сертификационной лаборатории г. Кемпен (ФРГ), а также проверена комитетами охраны природы Испании, Швеции, Польши, Чехии и других стран. Результаты комплексных испытаний токсичности шлама в Беларуси по довольно жестким белорусским стандартам (которые жестче европейских) позволили присвоить отходам очистки IV класс опасности. В настоящее время методом ФФГ обезвреживают свои стоки более 200 предприятий в странах СНГ и Европы [1].

Заключение

Появление такого продукта, как коагулянт ферроферригидрозоля, позволяет улучшить технологию очистки сточных вод и достичь более высокого качества очищаемой воды, пригодной для повторного использования, а также использовать нетоксичные шламы для производства технически полезных материалов.

С наибольшей эффективностью ФФГ может применяться для обезвреживания стоков гальванических производств, изготовления печатных плат, травления металлов и некоторых видов химических производств, в выбросах которых содержатся соли металлов, фосфаты и т. д.

Для перехода к обезвреживанию отработанных производственных вод суспензией ферроферригидрозоля не обязательно строить новые очистные сооружения. Там, где уже работают традиционные реагентные станции, их оборудование можно адаптировать к новой технологии.

Набор оборудования для осуществления технологии очистки сточных вод с помощью ФФГ наряду с традиционным оборудованием реагентных водоочистных станций имеет специальный генератор для получения коагулянта ФФГ из отходов железа и реакторы для проведения реакции нейтрализации обезвреживания стоков.

Литература

1. Budilovskis J. et. al. Nanoprakticle Ferriferous Hydrosol and Use for Wastewater Treatment in Electroplating // Jarbuch Oberflachen technik. Band 66. 2010. www.leuze-verlag.de.
2. Печатные платы: Справочник / Под ред. К. Ф. Кумбза. В двух книгах. Пер. с англ. под ред. А. М. Медведева. М.: Техносфера, 2011.
3. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 2002.
4. Будиловскис Ю. Технология глубокой очистки стоков и утилизации отходов // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2006. № 2.
5. Будиловскис Д., Балтренас П., Щупакас Д. (Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса); Ещенко Л. (Белорусский государственный технологический университет). Составы и свойства осадков, полученных при очистке сточных вод ферроферригидрозолями // Химическое и нефтегазовое оборудование. 2004. № 11.