

Эффективная очистка сточных вод с помощью нанокompозиции ФФГ.

Часть 2. Особенности процесса получения нанокompозиции ферроферригидрозоля и его свойства. Особенности образующихся шламов

Светлана Шкундина

Svetlana.Shkundina@ostec-group.ru

Александр Петренко

Petrenko.A@ostec-group.ru

Приготовление ферроферригидрозоля

Технологическая схема обезвреживания стоков с применением ферроферригидрозоля (ФФГ) напоминает по реализации классическую реагентную схему. В этом случае основным осаждающим реагентом выступает полученная анодным растворением суспензия ФФГ. Готовая суспензия подается в накопитель. Из него, по мере надобности, — в реактор, где как обычный щелочной реагент она смешивается с отработанными водами, подлежащими обезвреживанию. Растворы щелочи и кислоты используются только для доведения рН, к тому же для этих целей могут применяться отработанные растворы. Заключительная операция очистки предусматривает седиментацию частиц и отделение твердой фазы. Раздельное приготовление ФФГ по данной технологии позволяет проводить электролиз в оптимальных с точки зрения образования ФФГ режимах и при более низком расходе электроэнергии.

Ферроферригидрозоля производится электрохимическим путем непосредственно на станции очистных сооружений в специальном генераторе (рис. 1), входящем в состав оборудования.

Отходы штамповки железа или железная стружка помещаются в специальную анодную ячейку (набор

полипропиленовых засыпных кассет) и растворяются. Для интенсификации процесса и стабилизации образовавшихся коллоидных наночастиц в раствор вводится специальная добавка.

Постоянным током генераторы снабжаются от выпрямителей, а для засыпки кассет могут использоваться металлические отходы от собственных участков металлообработки или приобретенные на металлообрабатывающих производствах.

Обслуживание процесса несложное и не требует специальной квалификации. Станция действует в автоматическом режиме, который управляется разработанными во время пусконаладочных работ индивидуальными алгоритмами. Алгоритмы сформированы на базе конкретных объемов производства и уровня загрязнения стоков. Оператор заранее получает информацию о необходимых профилактических работах, о потребности пополнения материалов и другую информацию, позволяющую обеспечить длительную и непрерывную работу станции. Существующая технология постоянно совершенствуется за счет поиска наилучшего технологического регламента, наиболее удобных и экономичных решений конструкций нестандартного оборудования, автоматизации процессов.

Рассмотрим более подробно основные стадии процесса получения ФФГ. Во время электрохимической

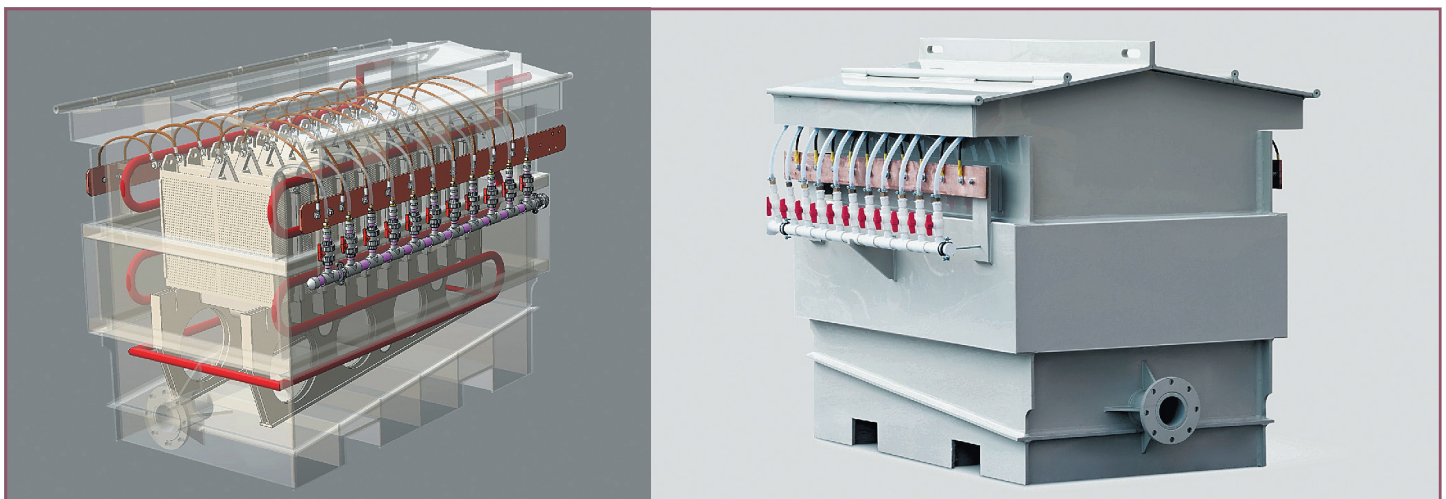


Рис. 1. Генератор ФФГ

производстве. Это обеспечивается как глубокой очисткой стоков от тяжелых металлов, так и тем, что суспензия ФФГ — практически чистый реагент. В отличие от щелочных реагентов она вводит в обезвреживаемую воду очень мало анионов, так что дополнительного засоления стока не происходит.

О качестве очистки промстоков по технологии, основанной на применении композиции ФФГ, свидетельствуют, например, данные исследования, проведенного немецкой фирмой Informationstechnik und Umweltdienstleistungen (г. Кемпен, Германия). Определялись глубина очистки стоков и степень токсичности осадка, образующегося при обработке ферроферригидрозоле. При этом выполнялось сравнение с традиционной реагентной технологией, по которой очищали пробы из тех же стоков.

Тестирование осадков производилось в соответствии со стандартном DEV-S4, пробы сушили, затем в течение 24 ч встряхивали раствор при pH = 4, после фильтрации элюата измеряли концентрацию в нем ионов тяжелых металлов. В таблице 1 приведены данные одного из экспериментов серии.

Таблица 1. Данные одного из экспериментов серии

Металлы	Способ получения шлама	
	Нейтрализация щелочными реагентами, мг/л	С помощью ферроферригидрозоля, мг/л
Zn	<252	<0,01
Pb	<0,05	<0,05
Ni	2,5	<0,05
Cr	5,37	<0,01

Как видим, сравнение двух технологий по выщелачиванию из осадка цинка, хрома и никеля явно не в пользу традиционного метода.

Что касается глубины очистки воды, здесь также зафиксирована более значительная степень обезвреживания. Начальная и конечная концентрации фиксировались высокочувствительной аппаратурой — системой ISP-AES (атомный эмиссионный спектроскоп с индуктивно удерживаемой плазмой). Обработка суспензией ФФГ дала следующие результаты (табл. 2).

Красноречивы и результаты обработки стока производства печатных плат (табл. 3).

Таблица 2. Результаты обработки суспензией ФФГ

Пром. сток	Металл	Концентрация, мг/л	
		начальная	конечная
Гальванического производства	Zn	23,4	0,005
	Cr	96	0,01
	Cu	46	0,01

Таблица 3. Результаты обработки стока производства печатных плат

Пром. сток	Металл	Концентрация, мг/л	
		начальная	конечная
Производства печатных плат	Pb	1,56	0,05
	Ni	1,05	0,05
	Fe	113	0,01

Для традиционной реагентной технологии обезвреживание стоков производства печатных плат представляет особые трудности. В этих стоках содержатся комплексы металлов, плохо поддающиеся химическому осаждению: пиррофосфаты, тартраты, цитраты, аммонийные комплексы и др. Применение ФФГ позволяет справиться с этими трудностями.

Впечатляючи данные биологического тестирования описываемой технологии в исследовательском центре министерства охраны окружающей среды Литвы. Была применена апробированная методика с использованием рачка дафнии (*Daphnia magna* Straus). Сравнялось поведение тест-объекта в дехлорированной водопроводной воде и в пробах, взятых из промышленных стоков, очищенных суспензией ФФГ. В трех сериях опыта получен устойчивый результат: поведение дафний в обеих средах аналогично. Таким образом, после обезвреживания стоков с помощью ФФГ образуется нетоксичная вода.

Особенности шламов, полученных при очистке сточных вод

Осаждение загрязнений дает шлам, обычно высокотоксичный и потому доставляющий предприятиям хлопот не меньше, чем обеспечение ПДК в воде. Таков, например, осадок реагентных станций. Его нельзя вывозить на обычные свалки, специальные же полигоны, технически очень сложные и дорогостоящие, есть далеко не во всех регионах. Да и вообще, как показывают исследования, обеспечить абсолютно безопасное депонирование токсичных отходов в современных условиях невозможно: любые меры по предупреждению эмиссии вредных веществ в окружающую среду дают лишь временный эффект. Поэтому основное направление поисков в современной промышленной экологии — сокращение объема производственных отходов, снижение уровня их токсичности и направленное кондиционирование, делающее возможной и выгодной их утилизацию [4]. Кондиционирование шлама, образующегося при обезвреживании производственного стока, в общем виде заключается в выполнении следующих требований. Осадок должен быть:

- а) малотоксичным;
 - б) пригодным к утилизации в таких производствах, окончательный продукт которых не позволяет остаткам токсичных веществ перейти в активную форму;
 - в) максимально обезвоженным;
 - г) пригодным к утилизации в таких производствах, где гидрофильная форма шлама не ведет к дополнительному расходу энергии на выпаривание воды.
- Таким образом, возможность использования отходов очистки является, с одной стороны,

фактором экологической безопасности производства, а с другой — шагом вперед в деле ресурсосбережения.

Технология, основанная на применении ФФГ, удовлетворяет этим требованиям. Она дает осадок в виде структурно прочного феррита (шпинели), который по экстрагируемости устойчив даже в среде H_2SO_4 с pH = 4 (кислый дождь) и относится к шламам 4-го класса токсичности (малоопасные отходы).

Химический состав осадков во многом определяется условиями процессов получения стоков после обработки металлов на машиностроительных, металлообрабатывающих, металлургических предприятиях. Внешне 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. Химический состав шламов, полученных в результате очистки сточных вод с помощью ФФГ на предприятиях Литвы и Беларуси, представлен в таблице 4.

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 $MeFe_3 \cdot nO_4$. Кроме того, могут присутствовать аморфные гетерополисоєдинєния, имеющие молекулярные звєнья, включающие $Fe(Me)(OH)-O-$, а также гидроксоформы двух- и трехзарядных катионов. Согласно данным рентгенофазового анализа, шламы, образующиеся при очистке сточных вод с помощью ФФГ, не содержат хорошо окристаллизованных фаз.

Электронно-микроскопические исследования показали, что высушенный шлам представляет собой высокодисперсный материал с ярко выраженной склонностью к агломерации. Частицы шлама имеют неправильную, близкую к шарообразной форму. Размер большинства из них составляет 0,2–0,8 мкм. Кроме того, исследуемые шламы содержат значительное количество более мелкой фракции. На рис. 6 представлены гистограммы распределения частиц по размерам высушенного при +105 °C до постоянной массы и термообработанного при +800 °C шлама (образец № 2, табл. 1).

Исходя из химического состава шламов, содержащих соединения поливалентных металлов, являющихся хромофорами, а также их дисперсности, очевидно, что они могут быть использованы как вторичное сырье для получения ряда целевых продуктов, в частности железосодержащих пигментов, модифицированных соединениями хрома, цинка, никеля, меди, флюсующей добавки для производства керамических и строительных материалов [8, 9].

Таблица 4. Химический состав железосодержащих шламов, высушенных при 105 °C

№	Предприятие	Содержание компонентов (мас.%, %)							
		Fe_2O_3	FeO	ZnO	Cr_2O_3	CuO	NiO	H_2O	Прочие
1	№1	51,2	7,8	8	3,4	4,2	3,8	14,6	7,2
2	№2	50,5	4,3	14,3	3,3	0,8	0,9	18,1	7,3
3	№3	59,4	5,5	11,8	2,4	2,3	2,4	10,2	5,1

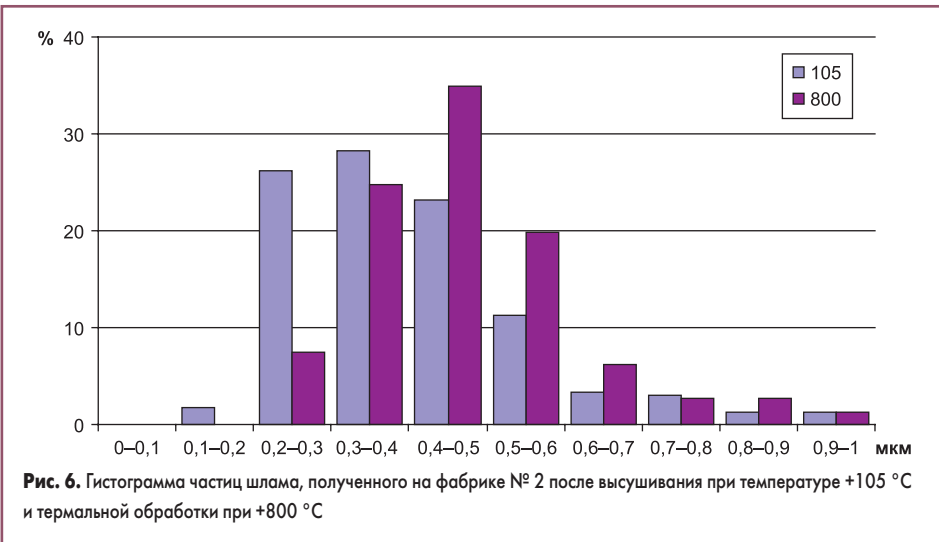


Рис. 6. Гистограмма частиц шлама, полученного на фабрике № 2 после высушивания при температуре +105 °C и термальной обработки при +800 °C

Одно из самых перспективных направлений утилизации шлама, обогащенного железом, — производство красителей.

По уровню антикоррозионной защиты и устойчивости к ультрафиолетовому облучению пигменты из такого шлама превосходят обычно применяемый красный железо-окисный, который получают из железного купороса. В то же время его изготовление является экологически более чистым процессом. На Рижском лакокрасочном заводе пигменты, полученные из осадка, образующегося при очистке промстоков ферроферригидрозодем, были применены в производстве грунтовых красок и эмали.

В Вильнюсе на заводе «Пласта» прошли промышленные испытания технологии использования такого пигмента в производстве пластмасс, из которых изготавливаются товары хозяйственно-бытового назначения. Товары окрашиваются в цвет (различные оттенки коричневого), соответствующий требованиям рынка. Кроме того, из отходов пластмассового производства завод изготавливает черепицу. В качестве красителя раньше применялась сажа. Замена сажи пигментом из шлама не только улучшила товарный вид черепицы, но и сделала ее более прочной, повысила жаростойкость, снизив тем самым пожароопасность.

Разработаны и успешно прошли опытно-промышленные испытания технологии применения пигмента из шлама в производстве силикатного кирпича, резины и бумаги. Примером успешной реализации концепции минимизации экологического вреда с использованием отходов в качестве вторичного сырья может служить Палемонаский завод (Литва). Получаемый шлам применяется для производства керамики, черепицы и прочих изделий. Аналогичных успехов добились на предприятии МТЗ (Минск, Беларусь), производящем тракторную технику под маркой «Белорус». Как оказалось, использование кондиционированных отходов положительно сказывается на качестве стройматериалов. Так, при добавлении в керамическую массу переработочного очистного шлама (от 2,5 до 5% ее объема) снижается водопоглощение, увеличивается прочность и морозостойкость черепицы, при этом температура обжига на 40–70° ниже.

В итоге шлам, полученный после обезвреживания стоков гальваники, сдается как технический продукт на соседнее предприятие для изготовления строительных материалов.

Многочисленные исследования токсичности шлама, представленные специалистами РФ, Литвы и Беларуси, подтвердили, что шлам стоков гальваники, полученный в результате обработки их ФФГ, является малотоксичным и может быть захоронен в общих свалках или использован в производстве как сырье.

По заключению Министерства здравоохранения Беларуси (5 июня 2006 года) проверка данного шлама на фитотоксичность при помощи *Tetrahymena pyriformis* и *Salmonella typhimurium* (тест Эймса), а также тестами на мышах (DL50 > 5000 мг/кг) показали, что суммарная токсичность очень мала и может быть отнесена к 4-му классу токсичных материалов. Шлам не обладает мутагенной активностью и имеет очень незначительные кумулятивные характеристики (коэффициент до 5).

Основные преимущества метода очистки сточных вод с использованием ФФГ:

1. ФФГ обеспечивает более глубокую очистку стоков, чем традиционные реагенты.
 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, pH очищенной воды около 8,5–9.
 4. Применение ФФГ обеспечивает одновременное осаждение ионов разных металлов и избавляет от необходимости разделения стоков на хромосодержащие и кислотнo-щелочные, что сокращает число единиц оборудования и упрощает его эксплуатацию.
 5. ФФГ не является химически агрессивным веществом.
 6. Условия гигиены для обслуживающего персонала на водоочистной станции значительно лучше.
 7. Присутствие различных лигандов (пирофосфаты, ЕДТА, аммоний и др.) в стоках не препятствует удалению ионов тяжелых металлов до требуемых норм.
 8. Аппаратурное оформление технологии позволяет полностью осуществлять традиционный реагентный способ, который в подавляющем большинстве случаев применяется в развитых странах как с помощью ФФГ, так и с обычными реагентами (щелочь, сода, бисульфит натрия и пр.).
 9. 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 глазури.
- Таким образом, обезвреживание гальваностоков с помощью ФФГ намного эффективнее и экологически надежнее, чем реагентный метод, включающий использование железного купороса, или метод электрокоагуляции.
- Технология очистки сточных вод с применением ФФГ прошла полный комплекс государ-

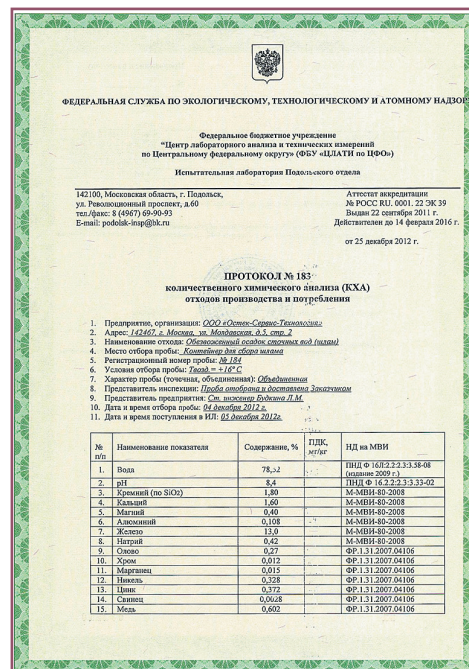
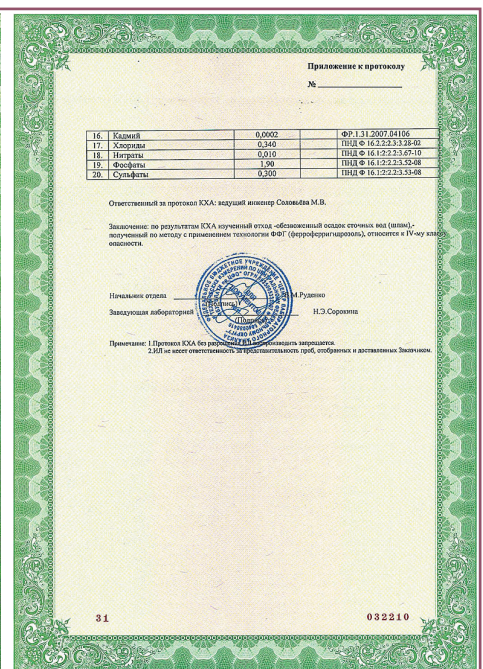


Рис. 7. Протокол испытаний шлама на токсичность



ственных испытаний в Литве, лабораторные и производственные испытания в сертификационных лабораториях различных стран, а также проверена комитетами охраны природы Испании, Швеции, Польши, Чехии и ряда других стран. Результаты комплексных испытаний токсичности шлама в Беларуси и России, по жестким стандартам (которые жестче европейских), позволили присвоить отходам очистки IV класс опасности (рис. 7). В настоящее время методом ФФГ обезвреживают свои стоки более 200 предприятий в России, странах СНГ и Европы.

Выводы

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

С наибольшей эффективностью ФФГ может применяться для обезвреживания стоков следующих производств:

- обработка поверхности металлов — гальваническое покрытие, изготовление печатных плат, травление металлов и т. п.;
- красильные процессы при изготовлении хлопковых и шерстяных тканей, синтетических материалов;
- меховое и кожевенное производство, особенно очистка их стоков от красителей, соединений хрома и поверхностно-активных веществ;
- некоторые виды химических производств, в выбросах которых содержатся соли металлов, фосфаты и т. д.

Кроме того, эта технология успешно применялась на станциях биологической очистки стоков, а также в процессах водоподготовки как в промышленности, так и в сельском хозяйстве.

Также возможно применение композиции ФФГ для очистки коммунальных стоков или для приготовления питьевой воды [5–7]. Десятки

очистных станций работают по этой технологии в разных странах Европы — от Испании до Беларуси.

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.

Литература

1. Будиловскис Ю. и соавторы. Ферро-ферригидрозоля из наночастиц и его применение для очистки сточных вод гальванотехнологий // *Jahrbuch Oberflachen technik*. 2010. № 66.
2. Будиловскис Ю. // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 1994. Т. 3. № 1.
3. Будиловскис Ю. // *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. 2006. № 2.
4. Макаров В. М. Комплексная утилизация осадков сточных вод гальванических производств (гальваношламов). Автореферат докторской диссертации. Тезисы. Иваново, 2001.
5. Budilovskis J. *The economist of Lithuania*, (1990)2.
6. Budilovskis J. *The economist of Lithuania*, (1991)3.
7. Budilovskis J. *Medio ambiente*; (1993)5.
8. Будиловскис Д., Ещенко Л. С. Исследование процесса и продуктов термообработки шламов, полученных при очистке сточных вод с помощью ферроферригидрозоля // *Журнал прикладной химии*. 2004. Т. 77. Вып. 9.
9. Будиловскис Д., Балтренас П., Шупакас Д., Ещенко Л. Составы и свойства осадков, полученных при очистке сточных вод ферроферригидрозоля // *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. 2004. № 11.