

УДК 502.174

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ СТОКОВ КОМБИНАЦИЕЙ РЕАГЕНТНОГО И ФЛОТАЦИОННОГО МЕТОДОВ

В.В. ОЗЕРЯНСКАЯ, И.С. РЫБАЛКИНА, Н.Л. ФИЛИПЕНКО, В.А. МЕДВЕДЕВА

(Донской государственный технический университет)

Исследована эффективность очистки гальванических стоков от ионов шестивалентного хрома посредством комбинированной схемы, включающей реагентное осаждение хрома в форме $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и флотационное выделение осадка. Результаты модельного эксперимента и его апробация на производственных сточных водах показали, что регулирование основных условий процесса (pH, реагент-собираатель, способ флотационной обработки) позволяет достичь степени очистки воды от хрома 98-99%.

Ключевые слова: хромсодержащие гальванические стоки, реагентное осаждение, ионная флотация, анионные реагенты-собираатели.

Введение. Промышленное производство России характеризуется высоким удельным весом ресурсо- и энергоемких технологий. Большие масштабы ресурсопотребления приводят к значительным потерям ценных компонентов и, как следствие, к высокому загрязнению окружающей среды [1-4].

Подавляющее большинство машиностроительных предприятий в своем составе имеют гальванические цеха или технологические участки нанесения гальванопокрытий. Гальванические производства являются одними из наиболее крупных потребителей цветных металлов и воды и отличаются высокими объемами отходов – как жидких (гальваностоки), так и твердых (гальваношламы). Гальванические стоки содержат значительное количество высокотоксичных ингредиентов в виде тяжелых металлов, что создает большую экологическую опасность [1].

В связи с многообразием загрязняющих веществ, присутствующих в сточных водах гальванических производств, в промышленности функционирует множество технологических схем очистки этих вод, базирующихся на различных методах. Наиболее популярными методами очистки гальваностоков являются реагентное осаждение, ионный обмен, обратный осмос, электрокоагуляция, электродиализ [1, 5-7].

В последнее время большое внимание уделяется внедрению в производственную практику различных способов флотационной обработки гальванических стоков [1, 7]. Несмотря на то, что флотация является одним из наиболее эффективных методов очистки промышленных сточных вод, в том числе и в машиностроительной отрасли [1, 5, 8, 9], опыт ее практического применения в системах водного хозяйства гальванических цехов пока еще не слишком велик [1, 5, 10-12]. Такая ситуация связана, главным образом, с недостаточно полной изученностью соответствующих флотационных процессов, в частности, процессов флотационного выделения ионов тяжелых металлов (хрома, никеля, меди и пр.) [11].

Целью настоящей работы явилось исследование целесообразности и эффективности очистки хромсодержащих гальванических стоков путем комбинации реагентного и флотационного методов.

Постановка задачи. С учетом данных [7, 11], принципиальная схема очистки гальванических стоков от ионов шестивалентного хрома может выглядеть следующим образом:

I этап – восстановление $\text{Cr}(\text{VI})$ до $\text{Cr}(\text{III})$ добавлением в раствор FeSO_4 ;

II этап – осаждение $\text{Cr}(\text{III})$ в форме гидроксида путем подщелачивания раствора;

III этап – выделение гидроксида $\text{Cr}(\text{OH})_3$ из раствора ионной флотацией.

Реагентное восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного состояния, предшествующее флотационной обработке, продиктовано следующими обстоятельствами [5, 7, 10-15]: осадки, образующиеся при взаимодействии катионов трехвалентного хрома с анионными собирателями (например, с алкилкарбоксилатами натрия и калия, $\text{RCOO}(\text{Na}, \text{K})$), обладают значи-

тельно меньшей растворимостью, чем осадки, образующиеся при взаимодействии оксоанионов шестивалентного хрома ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-}) с катионными собирателями (например, с хлоридами первичных алифатических аминов, RNH_3Cl); флотационное выделение катионов Cr(III) посредством анионных собирателей сопровождается удалением из раствора катионов других тяжелых металлов (никеля, цинка, меди и т.д.); осадки, образующиеся при взаимодействии катионов трехвалентного хрома с анионными собирателями, не налипают на флотационное оборудование; флотационное выделение хрома в форме гидроксида Cr(OH)_3 позволяет уменьшить расход реагентов-собирателей, одновременно увеличив степень извлечения хрома.

Очевидно, что на третьем этапе процесса совместно с Cr(OH)_3 флотацией из раствора будет также удаляться и Fe(OH)_3 , образующийся в ходе осуществления двух первых этапов, поскольку рН осаждения гидроксида хрома(III) соответствует 5, а гидроксида железа(III) – 2-3 [11, 16].

Методика эксперимента. Модельный эксперимент заключался в поэтапном осуществлении в лабораторных условиях описанной выше комбинированной схемы очистки гальванических стоков на так называемых модельных средах – специально приготовленных водных растворах с определенным содержанием ионов шестивалентного хрома, которые служили моделью хромосодержащих сточных вод гальванопроизводств.

В качестве модельных сред использовались растворы $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с концентрацией шестивалентного хрома 15, 45 и 75 мг/л. Выбор концентраций основывался на имеющихся производственных данных о среднем содержании Cr(VI) в гальванических стоках: так, на участке гальванопокрытий ЗАО «Сантарм» (г. Ростов-на-Дону) оно составляет 17,5-72,5 мг/л.

В модельные среды добавляли 15%-ый водный раствор FeSO_4 до мольного соотношения железа и хрома 2:1. Полученные растворы при постоянном перемешивании подщелачивали до значения рН, необходимого для выпадения Cr(OH)_3 в осадок, и вводили в них анионные реагенты-собиратели в количестве 200 мг/л. Анионными собирателями в модельном эксперименте служили стабилизированные при рН 12 0,5%-ые водные растворы алкилкарбоксилатов натрия: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COONa}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COONa}$.

Флотационную обработку модельных сред осуществляли двумя способами.

Способ №1: подача воздуха через пористые материалы – в стеклянной колонке с отводом диаметром 40 и высотой 70 мм, дном которой служил фильтр Шотта №4 (диаметр пор – 4 мкм). Объем раствора, заливаемого в колонку, составлял 60 мл. Воздух в очищаемый раствор поступал через микропоры фильтра с помощью вакуумного насоса. Скорость подачи воздуха составляла 25-30 мл/мин, время флотации – 20 минут. Для перемешивания раствора использовали автоматическую вибромешалку WU-54.

Способ №2: в лабораторной импеллерной установке – в стеклянной трехгорлой колбе объемом 100 мл с капилляром и автоматической электромешалкой. Объем раствора, заливаемого в колбу, равнялся 60 мл. Скорость вращения электромешалки составляла 60–80 об./мин. Воздух в очищаемый раствор поступал с помощью вакуумного насоса путем всасывания через капилляр. Скорость подачи воздуха регулировалась зажимом на резиновой части капилляра и, в зависимости от интенсивности «кипения» раствора колебалась в пределах 20-35 мл/мин. Время флотации составляло 20 минут.

Содержание хрома в модельных растворах определяли визуальным колориметрическим методом по стандартной методике [17, 18].

Величины рН исследуемых сред регулировали посредством растворов KOH и H_2SO_4 различных концентраций и контролировали рН-метром «Аквилон» рН-410.

Расчет степени флотационного выделения хрома осуществляли по уравнению [11, 12]:

$$n = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где C_1 и C_2 – концентрация хрома в растворе до и после флотации.

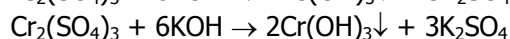
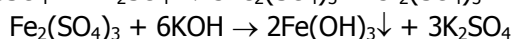
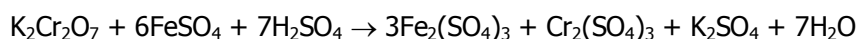
Электрокинетический потенциал частиц $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в модельных средах измеряли методом микроэлектрофореза в камере Абрамсона-Дорфмана [19]. Электрофорез – это направленное движение заряженных микрочастиц в жидкой среде под действием внешнего электрического поля [20, 21]. Электрофорез обусловлен наличием на границе твердой и жидкой фаз двойного электрического слоя (ДЭС) и способностью диффузной части этого слоя тангенциально смещаться относительно адсорбционно связанной (неподвижной) части слоя. Электрический потенциал поверхности, разделяющей подвижную и неподвижную части ДЭС, называется электрокинетическим или дзета (ζ)-потенциалом. Он определяет заряд диффузного слоя или, другими словами, поверхностный заряд частиц [19-21].

Непосредственный расчет величины ζ -потенциала частиц гидроксида хрома(III) в модельных средах проводили по уравнению Гельмгольца – Смолуховского [19-21]:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{\varepsilon H}, \quad (2)$$

где η – коэффициент вязкости жидкости; u – электрофоретическая скорость частиц; ε – диэлектрическая проницаемость жидкости; H – градиент потенциала внешнего электрического поля.

Результаты и обсуждение. Взаимодействие бихромата калия с сульфатом железа(II) протекает по реакциям:



Выпадающие в осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ активно адсорбируют оксоанионы шестивалентного хрома ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-}) [22], которые в незначительных количествах присутствуют в растворе вследствие неполноты восстановления $\text{Cr}(\text{VI})$ [11, 15].

Данные модельного эксперимента, полученные для двух способов флотационной обработки, представлены в табл.1.

Таблица 1

Степень флотационного выделения хрома n , %
(способ №1 / способ №2)

Исходная концентрация хрома(VI), мг/л	pH				Реагент-собиратель
	6	7	8	9	
15	70 / 72	92 / 95	95 / 96	80 / 82	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COONa}$
45	77 / 80	94 / 96	96 / 98	91 / 94	
75	86 / 88	95 / 98	97 / 99	93 / 95	
15	60 / 63	85 / 87	92 / 93	76 / 78	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$
45	76 / 78	90 / 92	94 / 96	87 / 90	
75	80 / 82	92 / 95	95 / 98	89 / 92	
15	48 / 51	54 / 58	56 / 59	45 / 46	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COONa}$
45	55 / 57	66 / 68	72 / 73	58 / 60	
75	65 / 68	72 / 81	73 / 75	65 / 69	

Очевидно, что для всего изученного интервала pH степень флотационного выделения хрома n увеличивается с ростом его концентрации в исходном растворе (см. табл.1). Согласно данным [11, 16], это можно объяснить увеличением доли хрома, связываемого в гидрофобизированный анионным реагентом-собирателем труднорастворимый осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Результаты модельных исследований, отраженные в табл.1, показывают, что наиболее эффективно процесс флотационного выделения хрома в форме $\text{Cr}(\text{OH})_3$ протекает из растворов со

значением pH 8. Такая ситуация обусловлена тем, что данная величина pH очень близка к значению pH изоэлектрического состояния ($\zeta=0$) частиц $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (табл.2), а известно, что максимум флотационного выделения осадков наблюдается, как правило, в области изоэлектрического состояния частиц, образующих осадки [23].

Таблица 2

Зависимость ζ -потенциала частиц $\text{Cr}(\text{OH})_3$ от pH среды

pH	6	7	8	9
ζ -потенциал, мВ	28	10	-2	-21

Величины степени флотационного выделения хрома n , сопоставленные для трех использованных в работе реагентов-собирателей, свидетельствуют о том, что наилучшими характеристиками в этом отношении обладает $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COONa}$ (см. табл.1). Из данных эксперимента следует, что применение этого вещества в качестве анионного собирателя при флотационной обработке хромсодержащих растворов с соблюдением определенных условий позволяет достичь степени очистки воды от хрома 98-99%.

Сравнение результатов флотационной обработки модельных сред различными способами (импеллерным и подачей воздуха через пористые материалы) показывает, что процесс флотационной очистки сточных вод гальванопроизводств от ионов шестивалентного хрома, предварительно восстановленного до трехвалентного состояния, более целесообразно проводить во флотационной машине импеллерного типа, в этом случае эффективность очистки на 1-4% выше (см. табл.1). Лучше, если импеллерный флотатор будет двухкамерным, что позволит, не останавливая процесса, обрабатывать сточную воду сначала при pH 5, а затем при pH 8. Это связано с тем, что pH 5 соответствует изоэлектрическому состоянию частиц гидроксида железа(III) [11], выпадающего в осадок наряду с $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (см. выше), и, таким образом, указанная конструкция флотатора будет способствовать максимально эффективному выделению обоих гидроксидов.

Рассмотренная комбинированная схема очистки хромсодержащих гальванических стоков была апробирована на сточных водах участка гальванопокрытий ЗАО «Сантарм» (г. Ростов-на-Дону). Методика испытаний соответствовала модельному эксперименту в флотоустановке импеллерного типа (способ №2). Содержание шестивалентного хрома в сточной воде до проведения испытаний составляло 38,2 мг/л. Результаты апробации подтвердили высокую эффективность реагентно-флотационного способа очистки промышленных сточных вод от $\text{Cr}(\text{VI})$, в очищенных гальваностоках концентрация хрома не превышала 0,4 мг/л.

Выводы. Таким образом, проведенные в настоящей работе модельные исследования и их апробация на производственных сточных водах показали целесообразность и высокую эффективность флотационного выделения ионов $\text{Cr}(\text{VI})$ из гальванических стоков в сочетании с предшествующим реагентным восстановлением до трехвалентного состояния и осаждением в форме гидроксида.

Библиографический список

1. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. В 3-х т. Т.2 / А.С. Тимонин. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. – 884 с.
2. Аствацатуров А.Е. Инженерная экология и защита окружающей среды / А.Е. Аствацатуров. – Ростов н/Д: Изд. центр ДГТУ, 2001. – 225 с.
3. Инженерная экология / под ред. В.Т. Медведева. – М.: Гардарики, 2002. – 687 с.
4. Калыгин В.Г. Промышленная экология / В.Г. Калыгин. – М.: Изд-во МНЭПУ, 2000. – 240 с.
5. Очистка производственных сточных вод / С.В. Яковлев [и др.]. – М.: Стройиздат, 1979. – 320 с.

6. Гребенюк В.Д. Состояние и перспективы развития методов очистки сточных вод гальванических производств / В.Д. Гребенюк, Т.Т. Соболевская, А.Г. Махно // *Химия и технология воды*. – 1989. – Т.11, №5. – С.407-421.
7. Найденко В.В. Очистка и утилизация промстоков гальванического производства / В.В. Найденко, Л.Н. Губанов. – Н. Новгород: Деком, 1999. – 368 с.
8. Родионов А.И. Технологические процессы экологической безопасности / А.И. Родионов, В.Н. Клушин, В.Г. Систер. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2000. – 800 с.
9. Ветошкин А.Г. Процессы инженерной защиты окружающей среды / А.Г. Ветошкин. – Пенза: Изд-во ПГУ, 2004. – 325 с.
10. Скрылев Л.Д. Флотационная очистка сточных вод гальванических производств от хрома / Л.Д. Скрылев [и др.] // *Химия и технология воды*. – 1990. – Т.12, №7. – С.168-170.
11. Скрылев Л.Д. Флотационная очистка сточных вод гальванических производств от хрома / Л.Д. Скрылев, Т.Л. Скрылева, А.Н. Пурич // *Химия и технология воды*. – 1996. – Т.18, №4. – С.399-404.
12. Скрылев Л.Д. Флотационная очистка сточных вод гальванических производств от хрома / Л.Д. Скрылев, Т.Л. Скрылева, Г.Н. Колтыкова // *Химия и технология воды*. – 1997. – Т.19, №5. – С.516-523.
13. Ксенофонов Б.С. Очистка сточных вод: флотация и сгущение осадков / Б.С. Ксенофонов. – М.: Химия, 1992. – 144 с.
14. Скрылев Л.Д. Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов: Ионная флотация / Л.Д. Скрылев, В.Ф. Сазонова. – Киев: УМК ВО, 1992. – 215 с.
15. Гольман А.М. Ионная флотация / А.М. Гольман. – М.: Недра, 1982. – 144 с.
16. Краткий справочник химика / под ред. Б.В. Некрасова. – М.: ГОНТИ, 1954. – 559 с.
17. Лурье Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, Л.И. Рыбникова. – М.: Химия, 1966. – 278 с.
18. Алексеев В.Н. Количественный анализ / В.Н. Алексеев. – М.: Химия, 1972. – 504 с.
19. Практикум по коллоидной химии / под ред. И.С. Лаврова. – М.: Высшая школа, 1983. – 215 с.
20. Григоров О.Н. Электрокинетические явления / О.Н. Григоров. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1973. – 198 с.
21. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. – М.: Высшая школа, 1990. – 487 с.
22. Рогов В.М. Сорбция хрома (VI) гидроксидами железа и хрома при очистке сточных вод / В.М. Рогов, Т.Л. Швецова // *Химия и технология воды*. – 1986. – Т.8, №3. – С. 22-25.
23. Сазерленд К.Л. Принципы флотации / К.Л. Сазерленд, И.В. Уорк. – М.: ГОНТИ, 1958. – 411 с.

Материал поступил в редакцию 30.09.2011.

References

1. Timonin A.S. Inzhenerno-e`kologicheskij spravochnik. V 3-x t. T.2 / A.S. Timonin. – Kaluga: Izd-vo N. Bochkaryovoj, 2003. – 884 s. – In Russian.
2. Astvaczaturov A.E. Inzhenernaya e`kologiya i zashhita okruzhayushhej sredy` / A.E. Astvaczaturov. – Rostov n/D: Izd. centr DGTU, 2001. – 225 s. – In Russian.
3. Inzhenernaya e`kologiya / pod red. V.T. Medvedeva. – M.: Gardariki, 2002. – 687 s. – In Russian.
4. Kaly`gin V.G. Promy`shlennaya e`kologiya / V.G. Kaly`gin. – M.: Izd-vo MNE`PU, 2000. – 240 s. – In Russian.

5. Ochistka proizvodstvenny`x stochny`x vod / S.V. Yakovlev [i dr.]. – M.: Strojizdat, 1979. – 320 s. – In Russian.
6. Grebenyuk V.D. Sostoyanie i perspektivy` razvitiya metodov ochistki stochny`x vod gal`vanicheskix proizvodstv / V.D. Grebenyuk, T.T. Sobolevskaya, A.G. Maxno // Ximiya i texnologiya vody`. – 1989. – T.11, #5. – S.407-421. – In Russian.
7. Najdenko V.V. Ochistka i utilizaciya promstokov gal`vanicheskogo proizvodstva / V.V. Najdenko, L.N. Gubanov. – N. Novgorod: Dekom, 1999. – 368 s. – In Russian.
8. Rodionov A.I. Texnologicheskie processy` e` kologicheskoy bezopasnosti / A.I. Rodionov, V.N. Klushin, V.G. Sister. – Kaluga: Izd-vo N. Bochkaryovoj, 2000. – 800 s. – In Russian.
9. Vetoshkin A.G. Processy` inzhenernoj zashhity` okruzhayushhej sredy` / A.G. Vetoshkin. – Penza: Izd-vo PGU, 2004. – 325 s. – In Russian.
10. Skry`lev L.D. Flotacionnaya ochistka stochny`x vod gal`vanicheskix proizvodstv ot hroma / L.D. Skry`lev [i dr.] // Ximiya i texnologiya vody`. – 1990. – T.12, #7. – S.168-170. – In Russian.
11. Skry`lev L.D. Flotacionnaya ochistka stochny`x vod gal`vanicheskix proizvodstv ot xroma / L.D. Skry`lev, T.L. Skry`leva, A.N. Purich // Ximiya i texnologiya vody`. – 1996. – T.18, #4. – S.399-404. – In Russian.
12. Skry`lev L.D. Flotacionnaya ochistka stochny`x vod gal`vanicheskix proizvodstv ot hroma / L.D. Skry`lev, T.L. Skry`leva, G.N. Kolty`kova // Ximiya i texnologiya vody`. – 1997. – T.19, #5. – S.516-523. – In Russian.
13. Ksenofontov B.S. Ochistka stochny`x vod: flotaciya i sgushhenie osadkov / B.S. Ksenofontov. – M.: Ximiya, 1992. – 144 s. – In Russian.
14. Skry`lev L.D. Kolloidno-ximicheskie osnovy` zashhity` okruzhayushhej sredy` ot ionov tyazhyoly`x metallov: Ionnaya flotaciya / L.D. Skry`lev, V.F. Sazonova. – Kiev: UMK VO, 1992. – 215 s. – In Russian.
15. Gol`man A.M. Ionnaya flotaciya / A.M. Gol`man. – M.: Nedra, 1982. – 144 s. – In Russian.
16. Kratkij spravochnik ximika / pod red. B.V. Nekrasova. – M.: GONTI, 1954. – 559 s. – In Russian.
17. Lur`e Yu.Yu. Ximicheskij analiz proizvodstvenny`x stochny`x vod / Yu.Yu. Lur`e, L.I. Ry`bnikova. – M.: Ximiya, 1966. – 278 s. – In Russian.
18. Alekseev V.N. Kolichestvenny`j analiz / V.N. Alekseev. – M.: Ximiya, 1972. – 504 s. – In Russian.
19. Praktikum po kolloidnoj ximii / pod red. I.S. Lavrova. – M.: Vy`sshaya shkola, 1983. – 215 s. – In Russian.
20. Grigorov O.N. E`lektrokineticheskie yavleniya / O.N. Grigorov. – L.: Izd-vo LGU, 1973. – 198 s. – In Russian.
21. Evstratova K.I. Fizicheskaya i kolloidnaya ximiya / K.I. Evstratova, N.A. Kupina, E.E. Malaxova. – M.: Vy`sshaya shkola, 1990. – 487 s. – In Russian.
22. Rogov V.M. Sorbciya xroma (VI) gidroksidami zheleza i xroma pri ochistke stochny`x vod / V.M. Rogov, T.L. Shveczova // Ximiya i texnologiya vody`. – 1986. – T.8, #3. – S. 22-25. – In Russian.
23. Sazerlend K.L. Principy` flotacii / K.L. Sazerlend, I.V. Uork. – M.: GONTI, 1958. – 411 s. – In Russian.

INVESTIGATION OF CHROMIFEROUS GALVANIC WASTES TREATMENT BY REACTANT AND FLOTATION METHOD COMBINATION

V.V. OZERYANSKAYA, I.S. RYBALKINA, N.L. FILIPENKO, V.A. MEDVEDEVA

(Don State Technical University)

The treatment efficiency of the galvanic wastes from chromium VI ions is investigated by the combined scheme including the reagent deposition of chromium in the form of $\text{Cr}(\text{OH})_3$ and flotation precipitation. The model experiment results and its approbation on the industrial sewage have shown that the control of the basic process conditions (pH, collecting agent, flotation treatment method) permits to reach the 98–99% level of treating water from chrome.

Keywords: chromiferous galvanic wastes, reagent deposition, ionic flotation, anionic collecting agents.