

УДК 621.357:628.3:661.185

## Обезвреживание жидких техногенных отходов от примесей металлов, поверхностно-активных веществ и нефтепродуктов

Колесников А.В.

В работе исследовано влияние ПАВ различной природы на физико-химические параметры и эффективность электрофлотационного извлечения дисперсной фазы металлов. Разработанная схема позволяет очищать сточные воды сложного состава от ИТМ (и их смесей), ПАВ различной природы и нефтепродуктов (масла, ДТ). Её преимущества состоят в том, что большая часть стоков (уже очищенных) может быть сброшена в общегородскую канализационную систему, а меньшая её часть (5 – 10%) возвращена в усреднитель и дочищена, либо сама по себе, либо с новыми стоками. Таким образом, появляется возможность организации замкнутого технологического цикла очистки, что даёт ощутимый экономический эффект, а так же значительно (до 5 раз) увеличивает срок службы мембранных и нано-фильтров. Загрязняющие компоненты удаляются в виде пенного продукта (флотошлама) и могут быть утилизированы пунктами приёма твёрдых отходов. Разработана принципиальная технологическая схема очистки водных стоков сложного состава.

*Ключевые слова:* экология, очистка сточных вод, электрохимия, ПАВ, тяжёлые и цветные металлы, нефтепродукты.

### Введение

В условиях современной промышленности вопросам экологии и охраны окружающей среды в Российской Федерации предаётся всё большее значение.

РХТУ им Д.И. Менделеева более 20 лет занимается решением экологических проблем предприятий различных отраслей промышленности. Особое внимание требуют объекты, связанные с оборонной и машиностроительной отраслью. Эти предприятия являются крупными потребителями воды, которая в результате их деятельности загрязняется различными вредными для экологии и человека примесями, весьма различными по природе и свойствам, которые требуют удаления.

Нерастворимые соединения тяжёлых и цветных металлов (медь, хром, никель, кадмий, цинк), представляющие собой взвешенные частицы, попадают в сточную воду после гальванических участков, которые присутствуют в машиностроении, авиационной

промышленности, приборостроении, на производстве печатных плат электронной техники, где ПАВ используются в качестве добавок при нанесении покрытий гальваническим способом. Меднение металлических деталей производят в защитных целях и перед хромированием, а так же для создания на поверхности металла токопроводящего слоя с минимальным сопротивлением. Для качественного покрытия черных металлов слоем меди применяют цианистые электролиты. Поэтому стальные и чугунные детали сначала никелируют гальваническим способом, а уж затем на никель осаждают медь. Процесс предназначен для получения зеркально-блестящего медного покрытия из серноокислого электролита. Из этого электролита также могут покрываться изделия из стали, алюминия и пластмасс после нанесения подслоя, обеспечивающего хорошее сцепление с покрываемой поверхностью. На данных участках образуется большое количества стоков после опе-

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ГК № 14.518.11.7057 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013г.

раций обезжиривания, травления, активации-поверхности, а так же после промывки, которая требуется после каждого процесса. В эти стоки уносятся не только тяжёлые металлы, но также нефтепродукты (консервационные масла, СОЖ и т.д.) и ПАВ различной природы (катионные, анионные, неионогенные), широко используемые как компоненты моющих средств и добавки, улучшающие качество покрытия или меняющие его свойства.

Классические методы обезвреживания, такие как реагентный, осаждение, отстаивание, фильтрация и прочие для очистки таких сложных многокомпонентных систем малоэффективны по ряду причин. Первая – различные по природе примеси (органические нефтепродукты и ПАВ и неорганические соединения тяжёлых и цветных металлов) влияют на коллоидную устойчивость системы, что значительно снижает эффективность её разделения (20-40% за 2 часа отстаивания). Вторая – примеси ПАВ различной природы оказывают влияние на физико-химические параметры частицы дисперсной фазы металла, снижая эффективность мембранных и электрохимических методов очистки.[1,2] В данной ситуации представляется интересным использование комбинированных методов очистки, электрофлотации и мембранной технологии.

Целью данной работы являлось установление влияния примесей ПАВ на физико-химические параметры частицы: размер ( $\sigma$ , мкм) и заряд поверхности дисперсной фазы ( $\xi$ , мВ) металлов. Разработка высокоэффективной схемы очистки стоков от опасных примесей сложного состава (ПАВ + ИТМ + нефтепродукты).

### Экспериментальные результаты

Мерой оценки эффективности извлечения примесей является параметр степени извлечения –  $\alpha$ .

$$\alpha = (C_{\text{кон}} - C_{\text{исх}}) / C_{\text{кон}} * 100\%$$

где  $C_{\text{исх}}$  – концентрация загрязнителя в начальный момент времени (мг/л) (0),  $C_{\text{кон}}$  – концентрация загрязнителя в момент времени (мг/л) (5, 10, 20 минут).

В ходе сравнительного анализа сопоставлены как кинетические характеристики электрофлотационного процесса, как наиболее эффективного для удаления дисперсных загрязнений, извлечения примесей как органического, так и неорганического происхождения, так и их физико-химические свойства (размер частиц, заряд поверхности дисперсной фазы). Анализ подвергалась зависимость степени извлечения  $\alpha = f(\tau)$  от времени электрофлотационного процесса.

Для характеристики «интенсификации процесса» использовали  $\alpha_5$ , %, а для «эффективности процесса» –  $\alpha_{30}$ , % – степень извлечения за 5 и 30 минут ЭФ обработки. Представляет большой интерес ответить на вопрос, влияет ли заряд поверхности ( $\zeta$  – потенциал) на интенсификацию процесса ( $\alpha_{5,\%}$ ) и его эффективность ( $\alpha_{30,\%}$ ). В таблице 1 представлен формальный анализ для 11 объектов (гидроксиды, фосфаты), где величины  $\alpha_5$  и  $\alpha_{30}$  были измерены.

**Таблица 1.** Влияние  $\zeta$  – потенциала на интенсификацию ЭФ процесса ( $\alpha_{5,\%}$ ) и его эффективность ( $\alpha_{30,\%}$ )

Область $\xi$	Величина $\xi$ , мВ	$\alpha_5$ , %	$\alpha_{30}$ , %
I низкая	-3	92	98
	-4	50	95
	-10	95	98
II средняя	-12	77	97
	-18	45	95
	-20	70	98
	-25	92	97
III высокая	-34	74	98
	-35	50*	90
	-37	72	99
	-43	82	95

Условия эксперимента:  $C_{\text{ме}}$  – 50 мг/л,  $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$  – 1 г/л,  $C_{\text{ПАВ}}$  – 50 мг/л

Анализ показывает, что интенсификация процесса ( $\alpha_{5,\%}$ ) и его эффективность ( $\alpha_{30,\%}$ ) не зависит от заряда дисперсной фазы, а определяется её природой и состоянием поверхности (гидрофобная или гидрофильная), а также структурой. Аналогичный анализ проведён по влиянию размера частиц на эффективность процесса для 13 объектов, измеренных в ходе работы.

**Таблица 2.** Влияние размера частиц ( $\varnothing$ , мкм) на интенсификацию ЭФ процесса ( $\alpha_{5,\%}$ ) и его эффективность ( $\alpha_{30,\%}$ )

Размер	Величина $\varnothing$ , мкм	$\alpha_5, \%$	$\alpha_{30}, \%$
I маленький	12	40	75
	15	50	90
	30	50	90
	35	50	95
II средний	40	80	92
	50	45	92
	60	70	98
	60	75	93
III высокий	110	74	98
	150	90	98
	170	92	98
	175	95	98

Условия эксперимента: С ме – 50 мг/л, С  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 1 г/л, С ПАВ – 50мг/л

Анализ показывает, что интенсификация процесса ( $\alpha_{5,\%}$ ) и его эффективность ( $\alpha_{30,\%}$ ) возрастает с увеличением величины среднего гидродинамического радиуса частиц. Наименее эффективно процесс протекает для частиц  $\varnothing$  10 – 30 мкм. Наиболее эффективно - для частиц 100 – 200 мкм.

В таблице 3 представлены данные, характеризующие влияние ПАВ на физико – химические параметры дисперсной фазы некоторых металлов и кинетические характеристики ( $\alpha_5, \alpha_{30,\%}$ ) ЭФ процесса.

Анализ показывает некоторые тенденции по влиянию ПАВ на процесс ЭФ извлечения фазы гидроксидов и фосфатов металлов. Все изученные анионные ПАВ ( $\text{NaDDS}$ ,  $\text{NaDBS}$ ) на объектах - гидроксиды ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ) и фосфаты ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ) - положительно влияют на кинетику процесса. Величина степени извлечения в начальный момент времени ( $\alpha_5, \%$ ) возрастает. Слабый эффект выражен на  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ . Указанный эффект связан с процессом адсорбции на поверхности дисперсной фазы, о чём свидетельствуют изменение знака заряда ( $\xi$  – потенциала) частиц на всех исследованных объектах (в отрицательную сто-

**Таблица 3.** Влияние природы ПАВ на физико-химические свойства дисперсной фазы гидроксидов металлов и эффективность её электрофлотационного извлечения

Объект	Параметр	Без ПАВ	Ан. ПАВ	Кат. ПАВ	Неион. ПАВ ОС-20	Неионог. ПЭО - 1500
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\alpha_5, \%$	45	74	50	21	24
	$\alpha_{30}, \%$	92	95	95	63	80
	$\varnothing$ , мкм	50	110	35	125	100
	$\zeta$ , мВ	-18	-34	-4	-18	-20
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\alpha_5, \%$	70	72	95	90	75
	$\alpha_{30}, \%$	98	99	98	98	96
	$\varnothing$ , мкм	60	50	175	85	70
	$\zeta$ , мВ	-20	-37	-10	-20	-26
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\alpha_5, \%$	77	92	92	90	7
	$\alpha_{30}, \%$	97	97	98	98	64
	$\varnothing$ , мкм	180	100	170	150	170
	$\zeta$ , мВ	-12	-25	-3	-12	-14

Условия эксперимента: С ме – 50 мг/л, С  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 1 г/л, С ПАВ – 50мг/л

$J_v$  – 0,2 - 0,4 А/л,  $\tau$  – 30 минут, рН – оптим.

Таблица 4. Сравнение различных методов очистки для сложных объектов

Система	Осаждение	Микрофльтрация	Электрофлотация
H <sub>2</sub> O – масло – ПАВ – Cu(II)	Cu 22% Орг. 45 – 50%	Затруднена (2,3 цикл)	Cu 92% Орг. 85 – 90%
H <sub>2</sub> O – масло – ПАВ – Ni(II)	Ni 30% Орг. 60 – 70%	Затруднена (2,3 цикл)	Ni 96% Орг. 90 – 95%
H <sub>2</sub> O – масло – ПАВ – Fe(III)	Fe 45% Орг. 50 – 60%	Затруднена (2,3 цикл)	Fe 96% Орг. 85 – 90%

рону). Факт адсорбции подтверждается и эффективностью извлечения анионного ПАВ на 40 – 60% при ЭФ процессе извлечения дисперсной фазы металла.

Аналогичный эффект обнаружен при исследовании катионных ПАВ (Катамин АБ, Катинол, Катапав, Септапав). Все изученные катионогенные ПАВ интенсифицируют процесс извлечения дисперсной фазы. (слабый эффект на Ni(OH)<sub>2</sub> и Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>). Указанный эффект связан с адсорбцией катионных ПАВ на дисперсной фазе, о чём свидетельствует изменение заряда поверхности (в положительную сторону). Величина адсорбции катионных ПАВ в 2 - 3 раза ниже, чем анионогенных, и составляет, в расчёте на единицу α 10 – 15%.

Влияние неионогенных ПАВ (АЛМ – 10, ОС – 20, ЦС – 100) зависит от природы дисперсной фазы. Положительное влияние наблюдается для Cu(OH)<sub>2</sub> и Zn(OH)<sub>2</sub>, отрицательное для Ni(OH)<sub>2</sub>. Влияние неионогенных ПАВ на величину ξ – потенциала не наблюдается.

Анализ показывает, что несмотря на то, что размер частиц в ряде случаев оптимальный для Ni(OH)<sub>2</sub> – 100 мкм, Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – 110 мкм, Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – 150 мкм, Zn(OH)<sub>2</sub> – 170 мкм величины степени извлечения существенно различны. Таким образом, накопленные экспериментальные данные позволяют управлять эффективностью ЭФ процесса и успешно предложить принципиальную схему очистки водных стоков сложного состава.

### Практическое применение результатов работы

Как отмечалось ранее, классические методы очистки для данных систем малоэффективны. В таблице 4 приведен сравнительный анализ эффективности извлечения дисперсной фазы ИТМ в присутствии ПАВ и эмульсий различными методами.

Анализ результатов показывает, что эффективность удаления дисперсной фазы в присутствии эмульсий и ПАВ методом осаждения (седиментации) невелика и не превышает 40%.

Первая особенность, возникающая при очистке сточных вод для системы H<sub>2</sub>O – дисперсная фаза – ПАВ – эмульсии, это высокая агрегативная устойчивость системы. Время коагуляции обычно составляет 1,5 – 2 часа, причём процессу осаждения подвергаются в основном крупные частицы дисперсной фазы (> 100 мкм).

Вместе с тем, мелкие частицы (ø < 20 – 50 мкм) за счёт адсорбции ПАВ на поверхности дисперсной фазы образуют флокулы, которые при лёгком воздействии на систему (перемешивание, борботаж и др.) подвергаются процессу флотации и всплытию на поверхность.

Эти процессы происходят как в лабораторных условиях (визуально наблюдаются в ёмкостях для приготовления рабочих растворов, делительных воронках и др.), так и в промышленных отстойниках.

Размер частиц изменяется в диапазоне 50-150 мкм. Попадание в систему ПАВ различной природы приводит к ее изменению, пре-

имущественно, в сторону увеличения размера. Эффект изменения размера частиц зависит от природы и концентрации ПАВ, природы дисперсной фазы.

Так как размер дисперсной фазы может изменяться в течение времени очистки сточных вод, выбор фильтров с различным размером пор представляется сложной задачей. По сути, речь идет о наборе аппаратов (фильтров) с диаметром пор от 1 до 200 мкм.

В случае применения фильтра только одного диаметра возникают следующие проблемы: при большом диаметре пор не происходит очистка от частиц малых размеров 1-50 мкм, при малых размерах фильтр забивается и требует регенерации путем регулярной промывки. Очистка системы на фильтрах, в состав которой входит дисперсная фаза и эмульсия – задача еще более сложная.

При ЭФ извлечении дисперсной фазы разного размера наблюдается обратный эффект: пузырьки водорода и кислорода флокулируют (укрупняют) мелкие частицы, доводя их до размеров флоккулы, эффективно извлекаемой (100-200 мкм). При эффективности извлечения дисперсной фазы 99% в растворе остаются частички, размером менее 1 мкм или ионы металла в растворимом виде.

Высокая эффективность ЭФ процесса связано с тем фактом, что и пузырьки  $H_2$  и  $O_2$  имеют различные размеры и заряды.

При проведении научных исследований в рамках выполняемой работы, анализа литературы, по опыту пуско-наладочных работ, проводимых на ЗАО «Северный Пресс» г. Санкт - Петербург, ОАО Авиацонная корпорация «Рубин» г. Балашиха, «ИСКРА» г. Химки, были сформулированы технологические рекомендации по очистке сточных вод от ионов тяжёлых и цветных металлов (медь, никель, цинк, железо) в присутствии поверхностно – активных веществ и эмульсий (нефтепродуктов).

**Таблица 5.** Сравнительная оценка двух электрохимических методов очистки

Параметр	Электрокоагуляция	Электрофлотация
Энергозатраты, кВт ч/м <sup>3</sup>	1-1,5	0,1-0,5
Степень очистки, %	80-95	95-99,9
Вторичное загрязнение воды	Fe 1 мг/л Al 0,5-1 мг/л	Отсутствует
Вторичное загрязнение твёрдых отходов (ИТМ)	30% (Cu, Ni, Zn, Cr)	Отсутствует
Режим эксплуатации	Периодич.	Непрерыв.
Расход материалов и реагентов	Fe, Al – анод (5-10 дней)	Ti – анод (5-10 лет)
Производительность, м <sup>3</sup> /ч	До 5	5, 10, 20, 50
Осадок гальванического шлама	Пульпа 99% влажности	Пенный продукт 96% влажности

Из таблицы 5 видно, что электрофлотационная технология имеет ряд важных экономических и технических преимуществ по очистке сложных многокомпонентных стоков.

Установлено, что использование электрофлотационной технологии позволяет извлекать взвешенные вещества и эмульгированные нефтепродукты с высокой эффективностью. Важным достоинством электрофлотационного метода является возможность извлекать частицы различного размера и природы совместно.

На рис. 2 представлена принципиальная технологическая схема электрофлотомембранной (ЭФМБ) технологии.

Процесс протекает следующим образом: вода, содержащая загрязнения дисперсной фазы (ИТМ), эмульсии и ПАВ поступает в усреднитель. Далее с помощью насоса (P1) поступает в (1) электрофлотационный модуль

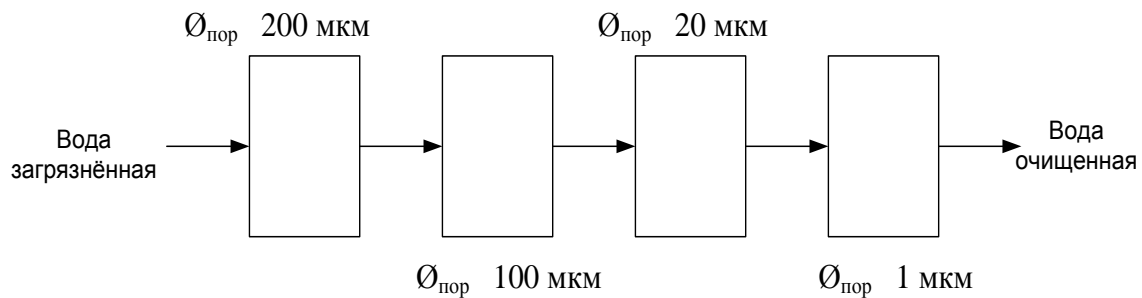


Рис. 1. Технологическая схема фильтрации сложных многокомпонентных стоков.

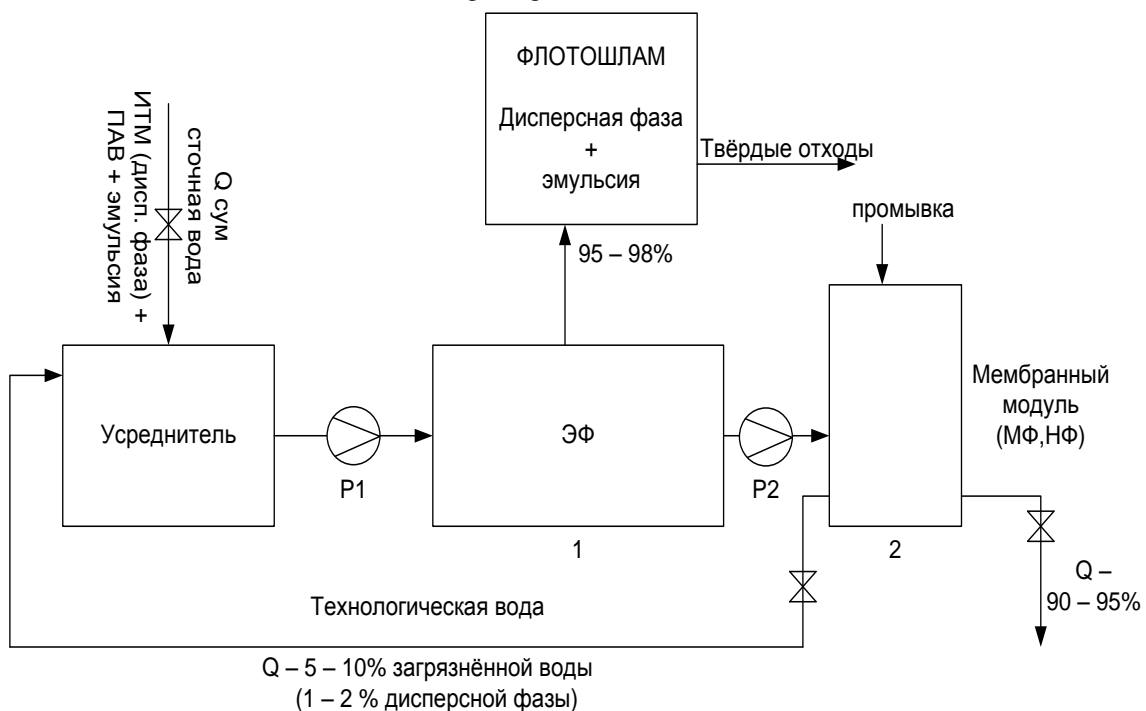


Рис. 2. Принципиальная схема электрофлотомембранного процесса очистки сточной воды.

(ЭФ), где подвергается обработке от 2 до 10 минут, в зависимости от состава стока. Эффективность совместного извлечения дисперсной фазы и эмульсий в пенный продукт (флотошлам) 95 – 98%. Влажность пенного продукта более 95%. Далее очищенная вода с помощью насоса (P2) поступает на мембранный модуль (2), где протекает процесс доочистки по основным загрязняющим компонентам. Хотелось бы отметить, что за счёт использования комбинированной схемы значительно снижена нагрузка на дорогостоящее фильтрационное оборудование, и его срок службы увеличивается в 3 – 5 раз.

Очищенная вода после фильтрации может быть сброшена в общегородскую канализацию. Объём такой воды составляет 90 – 95% общего потока. В мембранном модуле периодически требуется проводить промывку фильтров. В ходе реализации данной схемы предлагается воду после промывки, содержащую 1 – 2% дисперсной фазы и составляющую 5 – 10% общего потока вернуть обратно в усреднитель. Далее промывная вода будет перемешиваться с новыми стоками, разбавляя их, и затем так же подвергаться очистке. Очистка от нефтепродуктов и ПАВ протекает на 70 – 80%. Для повышения эффек-

тивности удаления нефтепродуктов используются фильтры на активированных углях.

Разработанная схема позволяет очищать сточные воды сложного состава от ИТМ (и их смесей), ПАВ различной природы и нефтепродуктов (масла, ДТ). Её преимущества состоят в том, что большая часть стоков (уже очищенных) может быть сброшена в общегородскую канализационную систему, а меньшая её часть (5 – 10%) возвращена в усреднитель и доочищена, либо сама по себе, либо с новыми стоками. Таким образом, появляется возможность организации замкнутого технологического цикла очистки, что даёт ощутимый экономический эффект, а так же значительно (до 5 раз) увеличивает срок службы мембранных и нано-фильтров. Загрязняющие компоненты удаляются в виде пенного продукта (флотошлама) и могут быть утилизированы пунктами приёма твёрдых отходов. Некоторые технико-экономические параметры ЭФ процесса представлены ниже:

<i>Исходная сточная вода:</i>	<i>Содержание</i>
<i>исх. конц. Анионных ПАВ</i>	<i>до 100 мгО/л</i>
<i>Катионные ПАВ</i>	<i>до 1000 мгО/л</i>
<i>исходная концентрация нефтепродуктов (масла, ДТ)</i>	<i>хпк до 2000 мгО/л</i>
<i>взвешенных веществ (ИТМ + ПАВ)</i>	<i>до 100 мг/л</i>
<i>производительность модуля</i>	<i>1-10 м<sup>3</sup>/ч</i>
<i>расход электроэнергии</i>	<i>0,5-1кВт*ч/м<sup>3</sup></i>
<i>размеры электрофлотатора</i>	<i>2000*1200*1115 мм;</i>
<i>напряжение на установке</i>	<i>до 30 В</i>
<i>срок службы:</i>	
<i>оксидного покрытия</i>	<i>1-3 года;</i>
<i>анодного блока</i>	
<i>титановой основы</i>	<i>до 10 лет.</i>

### Заключение

Для реализации и внедрения в промышленности, разрабатываемых в РХТУ им. Д.И. Менделеева, технологий очистки водных сто-

ков от вредных примесей, в 2011г. в рамках 217 ФЗ было создано малое инновационное предприятие «АКВАТЕХ-ХТ» при участии РХТУ им. Д.И. Менделеева. Высшая школа обладает колоссальным научным заделом, в различных областях деятельности, а так же громадным кадровым потенциалом, но из-за своей сложной и порой бюрократичной организации тяжело взаимодействует с реальной промышленностью. С целью ликвидации этого провала и приданию развития науки более прикладной направленности было создано современное малое инновационное предприятие, занимающееся реализацией «лабораторных» технологий на практике. В его штат входят молодые учёные, аспиранты, кандидаты наук, а в руководящий состав опытные профессоры и руководители промышленных предприятий, что позволяет более эффективно, и что самое главное для промышленности быстро реализовывать на практике ту или иную новую технологию. Гарантом же стабильности и ответственности служит тот факт, что в состав учредителей входит ВУЗ, в данном случае РХТУ им. Д.И. Менделеева. Университет так же оснащён современной исследовательской аппаратурой, позволяющей определять практически любые параметры систем, что облегчает предварительный выбор той или иной технологии.

### Литература

1. Капустин Ю.И., Воробьева О.И., Матвеева Е.В., Бондарева Г.М., Колесников А.В. Извлечение эмульгированных нефтепродуктов из водных стоков методом электрофлотации // Вода. Химия и экология, 2008, №2. – С. 19-24.
2. Колесников А.В. Влияние поверхностно – активных веществ на электрофлотационное извлечение трудно растворимых соединений меди, никеля, цинка в процессах очистки сточных вод: Автореферат дисс. ... канд. техн. наук. – Москва, 2012. – 19 с.

---

**References**

1. Kapustin Y.I., Vorobyov O.I., Matveeva E.V., Bondarev G.M., Kolesnikov A.V. Extraction of emulsified oil from water runoff by electroflotation // Water. Chemistry and Ecology, 2008, №2. – P. 19-24.

2. Kolesnikov A.V. The influence of the surfactant - active agents to extract elektroflotation poorly soluble compounds of copper, nickel and zinc in the process of wastewater treatment: Abstract of thesis. ... candidate. tech. science. – Moscow, 2012. – 19 p.

**Статья поступила в редакцию 2 октября 2012 г.**

---

The influence of surfactants of different nature on physico-chemical parameters and efficacy of electroflotation disperse phase extraction of metals. The scheme allows to purify waste water complex of heavy metal ions ( $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+,6+}$ ,  $Fe^{2+,3+}$ ) and petroleum products (oil, diesel). Its advantages are that most of the effluent (treated) can be reset in a citywide sewage system, while a small part (10%) – 5 returned to the device and purify by other methods (membrane), either by itself or with the new runoff. Thus, there is the possibility of a closed loop process of purification, which gives tangible economic benefits, as well as considerably (up to 5 times) increases the service life of the membrane and nanofilters. Polluting components are removed in the form of froth product (flotoslame) and can be recycled solid waste reception points. A schematic process flow cleaning water drains of complex composition.

*Keywords:* ecology, wastewater, water quality, surfactants, heavy and non-ferrous metals, petroleum products.

---

*Колесников Артём Владимирович* – кандидат технических наук, научный сотрудник РХТУ им. Д.И. Менделеева, генеральный директор ООО «АКВАТЕХ-ХТ»