

ТЕХНОЛОГИИ

Эффективная очистка сточных вод с помощью нанокompозиции ФФГ.

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

Текст: Светлана Шкундина
Александр Петренко

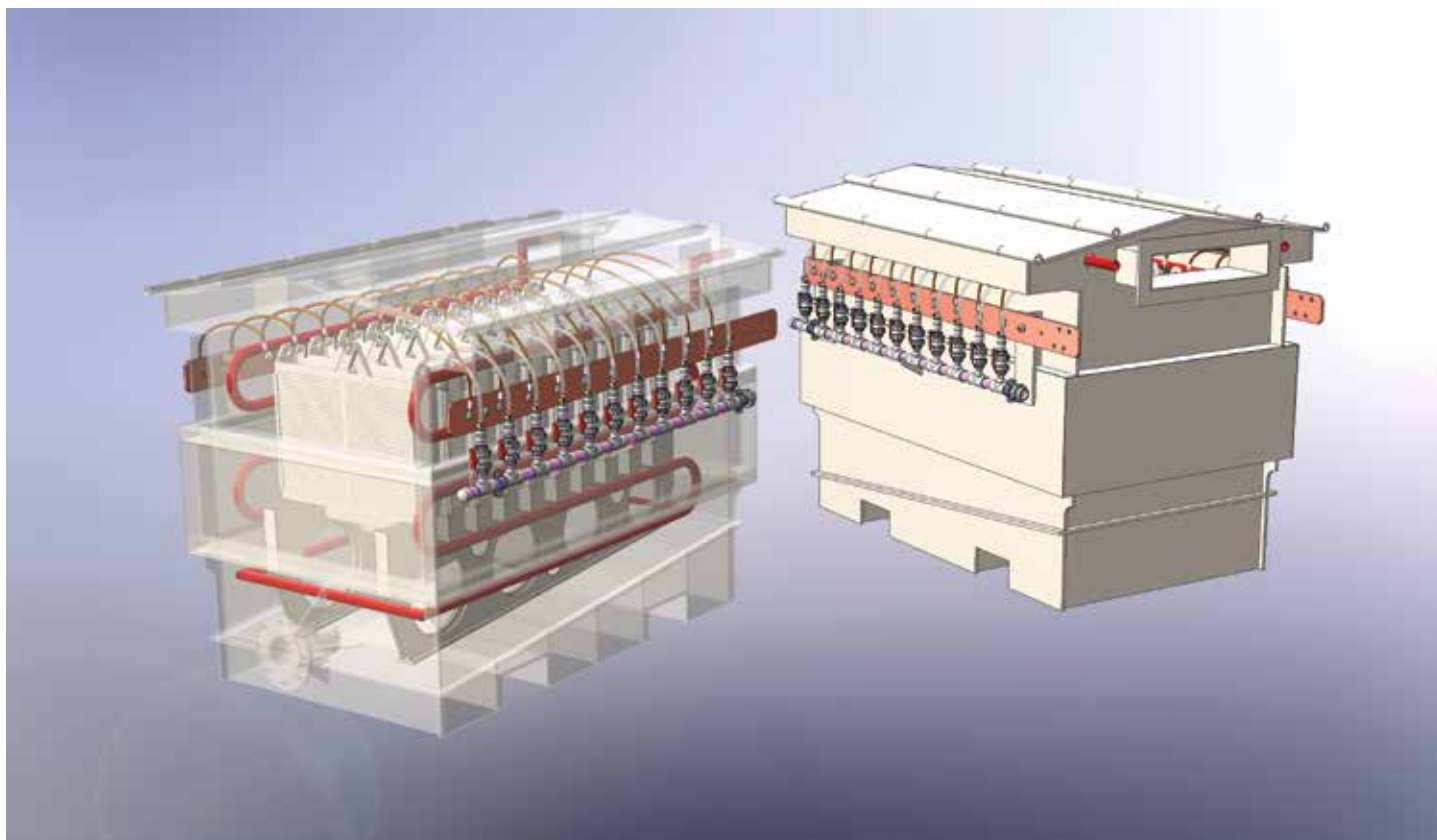
Приготовление ферроферригидрозоля (ФФГ)

Технологическая схема обезвреживания стоков с применением ФФГ похожа по реализации на классическую реагентную схему. В этом случае основным осаждающим реагентом выступает полученная анодным растворением суспензия ФФГ. Готовая суспензия подаётся в накопитель. Из него, по мере надобности, — в реактор, где она смешивается, как обычный щелочной реагент, с отработанными водами, подлежащими обезвреживанию. Растворы щелочи и кислоты используются только для доведения pH, к тому же для этих целей могут применяться отработанные рабочие 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 их можно приобретать на металлообрабатывающих производствах.

Обслуживание процесса несложное и не требует специальной квалификации. Станция работает в автоматическом режиме, управляемом разработанными

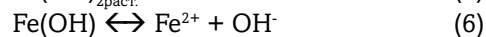
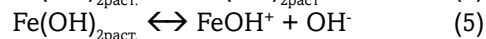
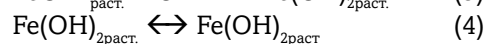
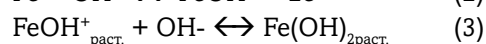
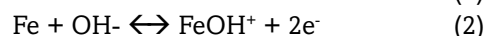


1 Генератор ФФГ

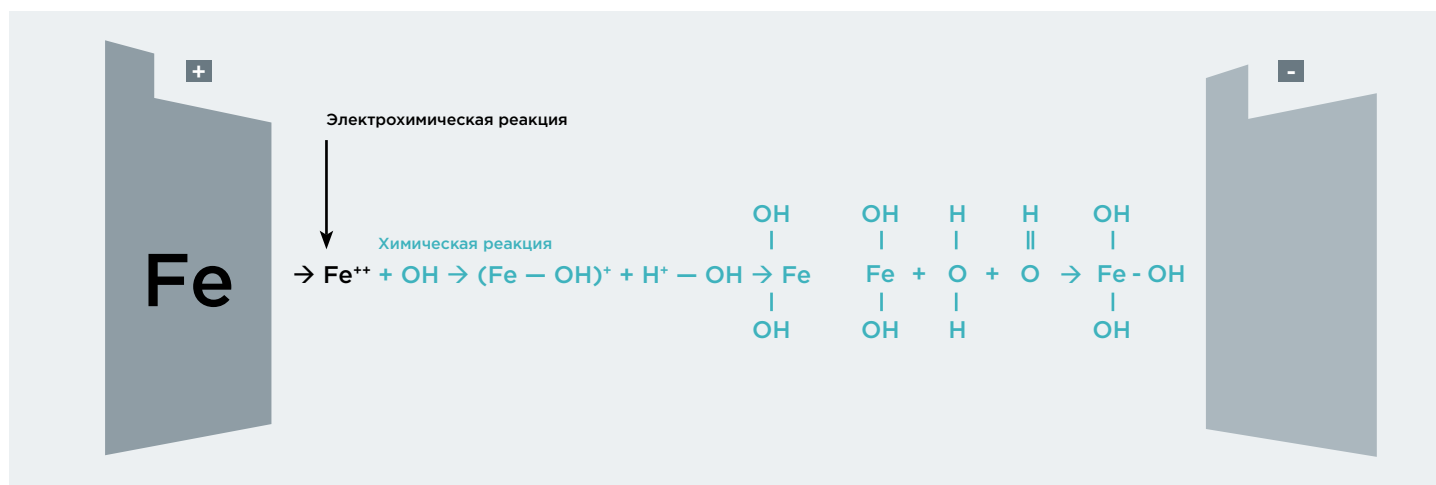
во время пусконаладочных работ индивидуальными алгоритмами. Алгоритмы разработаны на базе конкретных объемов производства и уровня загрязнения стоков. Оператор заранее получает данные о необходимых профилактических работах, о потребности пополнения материалов и другую информацию, позволяющую обеспечить 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 реакции в растворе происходит окислация железа и об-

разование ионов железа, которые тут же гидролизуются. Химический процесс, происходящий в пространстве вокруг железного анода, может быть разделен на несколько стадий: образование Fe^{2+} на поверхности анода, диффузия ионов в раствор, гидролиз и образование нерастворимых наночастиц в результате взаимодействия компонентов раствора¹. В растворе последовательно происходят следующие превращения:



1 Ю. Будилковский и соавторы: Ферроферригидрозоля из наночастиц и его применение для очистки сточных вод гальванотехнологий, Jahrbuch Oberflächen technik, 66, 2010, pp.301-310.



2

Процессы растворения и гидролиза

Схематично процесс растворения и гидролиза представлен на рис 2.

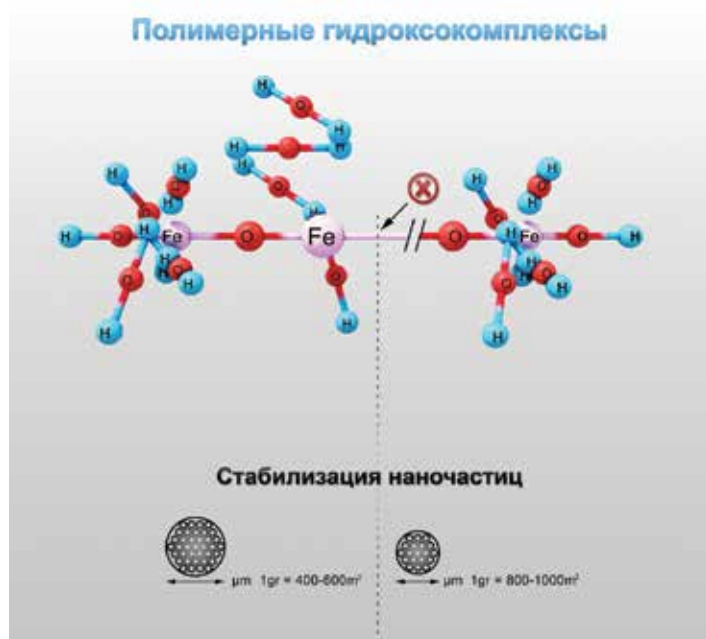
Далее гидроксогруппы трансформируются в комплексные соединения, образуя олео-группы. Они составляют совокупность коллоидных наночастиц рис 3.

Приготовление ФФГ в генераторе отдельно от стадии очистки позволяет подбирать особые условия процесса: проводить электролиз при более низком расходе электроэнергии, регулировать токопроводность, температуру и состав электролита для большего выхода по току гидратированных ионов железа, а также вводить добавки, необходимые для

интенсификации процесса и стабилизации коллоидных наночастиц. Параметры процесса подбираются таким образом, чтобы получаемая суспензия была структурированной, а дисперсная фаза имела состав с преобладающим содержанием Fe (II).

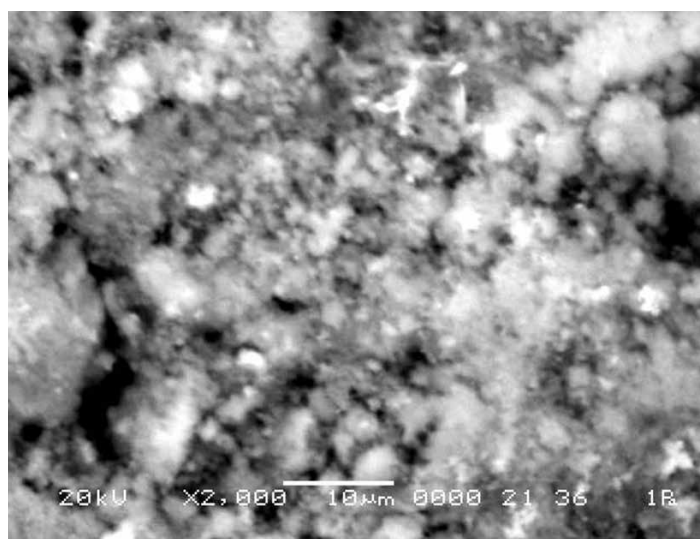
ФФГ — это нечетко определенная композиция и структура, сформировавшаяся в процессах гидролиза ионов железа и полимеризации в водном растворе электролита рис 4. Эти процессы создают высокодисперсную твердую фазу из наночастиц в форме золя-геля. Такие системы имеют переизбыток энергии, что и приводит к повышенной реакционной способности и адсорбирующим свойствам.

Полученная коллоидная суспензия ФФГ отличается разнообразием механизмов действия^{2,3}. Она обладает свойствами сорбента и коагулянта, восстановителя



3

Пример образования комплексного соединения

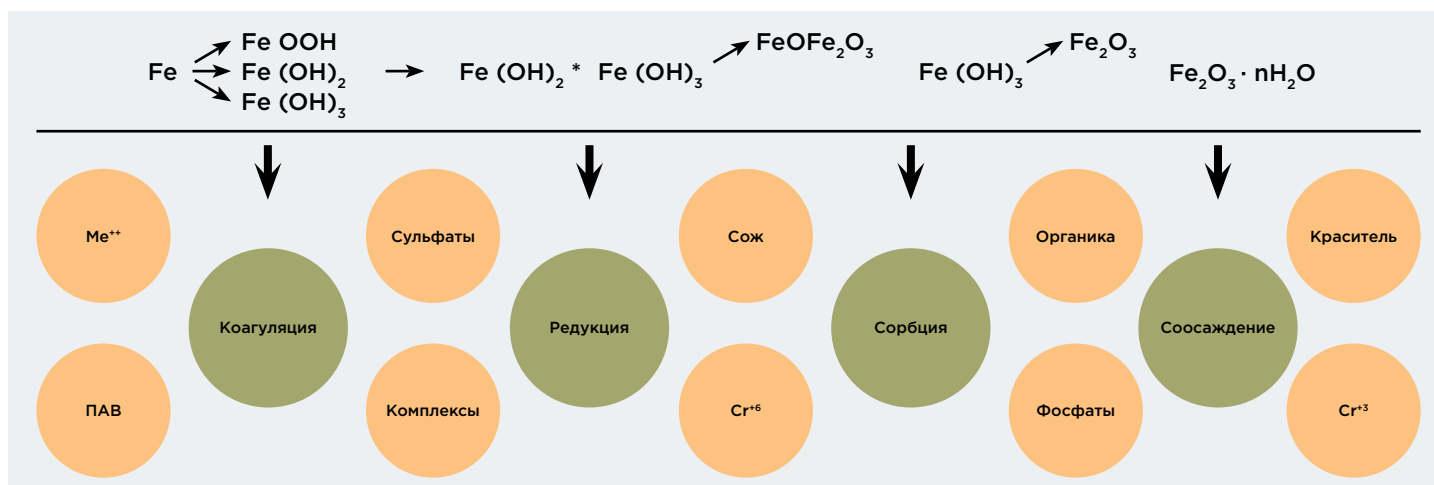


4

Электронная микрофотография ФФГ, высушенного при 100 °C

2 Ю. Будилковский: Гальванотехника и обработка поверхности, 1994, т. 3, № 1, стр. 42-45.

3 Ю. Будилковский: Химическое и нефтегазовое машиностроение, 2006, № 2, стр. 31-34.



5
Механизм действия ФФГ

и химического реагента. Основной механизм — гетерокоагуляция. Оксигидраты железа вступают в реакции с ионами, гидроксидами и мицеллами хрома, никеля, меди, цинка, кадмия, свинца и других металлов. Глубина очистки возрастает в результате образования смешанных кристаллов и химических соединений и за счёт их весьма интенсивной сорбции. Окислительно-восстановительные потенциалы реагента в водных растворах позволяют восстанавливать как бихромат-ионы, так и хромат-ионы. Высокая эффективность гидратообразования ионов тяжёлых металлов обусловлена одновременным протеканием обменных и окислительно-восстановительных реакций. Эффективно и воздействие ФФГ на катионные и анионные красители, фосфаты. Переведённые в нерастворимую форму загрязнения выпадают в осадок, при этом захватываются и нерегенерируемые нефтепродукты, смазочно-охлаждающие жидкости, поверхностно-активные вещества, некоторые детергенты, органические добавки и др. рис 5.

Большая часть обезвреженной таким образом воды пригодна к повторному использованию в основном или вспомогательном производстве. Это обеспечивается как глубокой очисткой стоков от тяжёлых металлов, так и тем, что суспензия ФФГ — практически чистый реагент. В отличие от щелочных реагентов она вводит в обезвреживаемую воду очень мало анионов, поэтому дополнительного засоления стока не происходит.

О качестве очистки промстоков по технологии, осно-

Т 1
Данные одного из экспериментов серии, исследование немецкой компании «Informationstechnik und Umweltdienstleistungen»

Металлы	Способ получения шлама	
	Нейтрализация щелочными реагентами, мг/л	С помощью ферроферригидрозоля, мг/л
Zn	<252,00	<0,01
Pb	<0,05	<0,05
Ni	2,50	<0,05
Cr	5,37	<0,01

ванной на применении композиции ФФГ, свидетельствуют данные исследования, проведённого немецкой компанией «Informationstechnik und Umweltdienstleistungen» (г. Кемпен). Определялись глубина очистки стоков и степень токсичности осадка, образующегося при обработке ферроферригидрозодем. При этом выполнялось сравнение с традиционной реагентной технологией, по которой очищали пробы из тех же стоков.

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

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 значительная степень обезвреживания. Начальная и конечная концентрации фиксировались высокочувствительной аппаратурой — системой ISP-AES (атомный эмиссионный спектроскоп с индуктивно удерживаемой плазмой). Обработка суспензией ФФГ дала результаты, представленные в Т 2.

Для традиционной реагентной технологии обезвреживание стоков производства печатных плат пред-

Т 2
Результаты обработки суспензией ФФГ

Промышленный сток	Металл	Концентрация, мг/л	
		начальная	конечная
Гальваническое производство	Zn	23,4	0,005
	Cr	96,0	0,01
	Cu	46,0	0,01
Производство печатных плат	Pb	1,56	0,05
	Ni	1,05	0,05
	Fe	113,0	0,01

ставляет особые трудности. В этих стоках содержатся комплексы металлов, плохо поддающиеся химическому осаждению: пирофосфаты, тартраты, цитраты, аммонийные комплексы и др. Применение ФФГ позволяет справиться с этими проблемами.

Красноречивы данные биологического тестирования описываемой технологии в исследовательском центре министерства охраны окружающей среды Литвы. Была применена апробированная методика с использованием рачка дафнии (*Daphnia magna* Straus). Сравнивалось поведение тест-объекта в дехлорированной водопроводной воде и в пробах, взятых из промышленных стоков, очищенных суспензией ФФГ. В трёх 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 даёт 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 и имеются далеко не во всех регионах. И, 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 объёма производственных отходов, снижение уровня их токсичности и направленное кондиционирование, делающее возможной и выгодной их утилизацию⁴. Кондиционирование шлама, образующегося при обезвреживании производственного стока, в общем виде заключается в выпол-

нении определенных требований. Осадок должен быть:

- малотоксичным;
- пригодным к утилизации в таких производствах, окончательный продукт которых не позволяет остаткам токсичных веществ перейти в активную форму;
- максимально обезвоженным;
- пригодным к утилизации в таких производствах, где гидрофильная форма шлама не ведёт 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 вперёд в деле ресурсосбережения.

Технология, основанная на применении ФФГ, удовлетворяет этим требованиям. Она даёт осадок в виде структурно прочного феррита (шпинели), который по экстрагируемости устойчив даже в среде H_2SO_4 с $pH = 4,0$ (кислый дождь) и относится к шламам 4 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 **Т 3**.

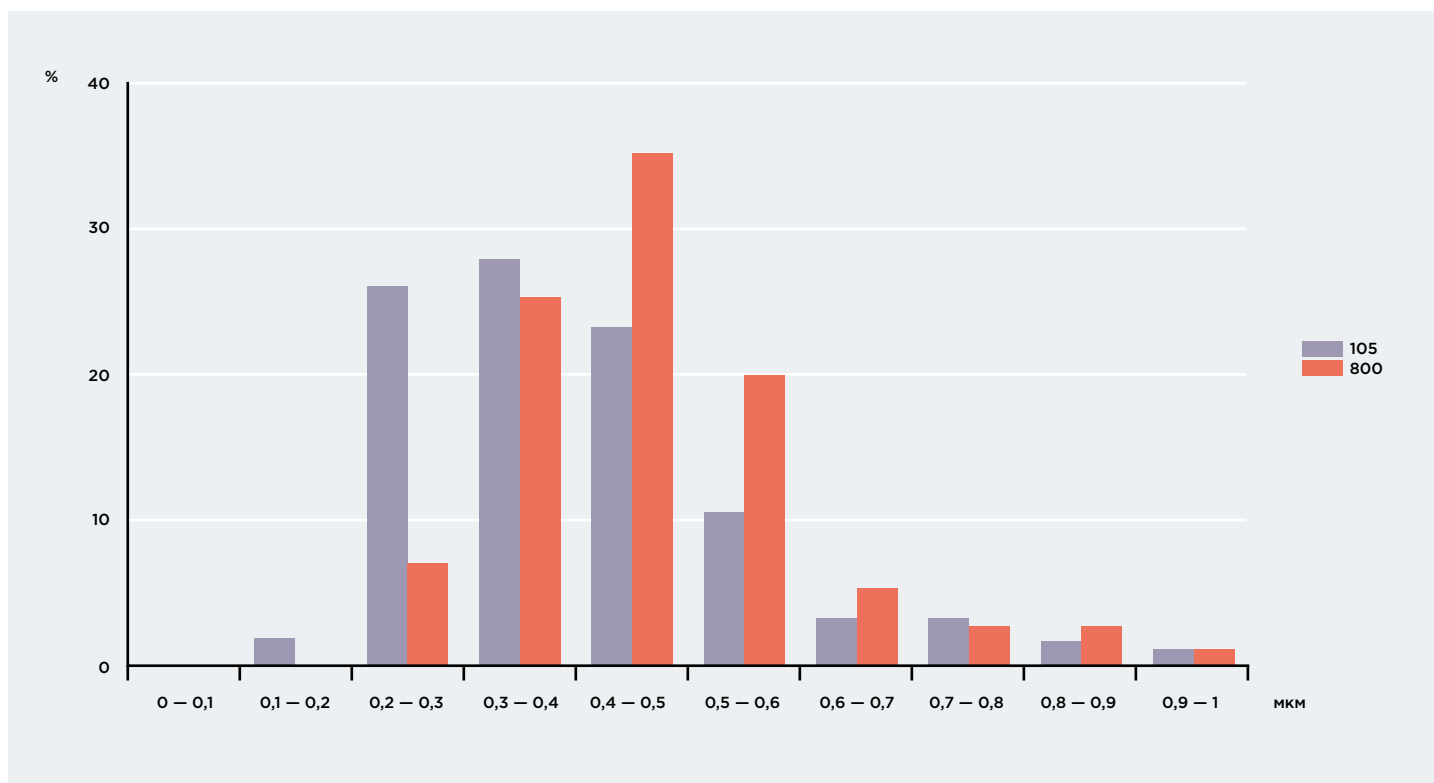
По химическому составу осадки, полученные при очистке сточных вод с помощью ФФГ, можно представить как смесь оксигидратов железа с адсорбированными на них соединениями металлов, присутствующих в сточной воде, магнетита Fe_3O_4 и, возможно, ферритов с общей формулой $MeFe_3 \cdot nO_4$. Кроме того, могут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

Т 3

Химический состав железосодержащих шламов, высушенных при 105 °С

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

⁴ В.М. Макаров: Комплексная утилизация осадков сточных вод гальванических производств (гальваношламов). Автореферат докторской диссертации. Тезисы. Иваново, 2001 стр. 35.



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

шие молекулярные звенья, 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, т. 3).

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^{5,6}.

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. Также 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 использовалась сажа. Замена сажи пигментом из шлама не только улучшила товарный

5 J. Budilovskis, The economist of Lithuania, (1990)2, p. 49.

6 J. Budilovskis, The economist of Lithuania, (1991)3, p. 61.

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 Палемонасский завод, Литва. Получаемый шлам применяется для производства керамзита, 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 переработанного очистного шлама (от 2,5 до 5 % ее объема) снижается водопоглощение, увеличивается прочность и морозостойкость черепицы, при этом температура обжига на 40-70 градусов ниже.

В итоге шлам, полученный после обезвреживания стоков гальваники, сдается как технический продукт на соседнее предприятие для производства 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 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:

- ФФГ обеспечивает более глубокую очистку стоков, чем традиционные реагенты.
- Биологический тест на экотоксичность воды показал, что вода, обработанная ФФГ, нетоксична.
- В отличие от обычных реагентов ФФГ не вызывает дополнительного засоления стоков, облегчая возврат воды в производство. рН очищенной воды около 8,5-9.
- ФФГ обеспечивает одновременное осаждение ионов разных металлов и избавляет от необхо-

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ ВАДОУ

Федеральное бюджетное учреждение
«Центр лабораторного анализа и технических измерений
на Центральный федеральный округ» (ФЦЭ) «ВЛАНТ» (ФФЦ)

Национальная лаборатория Пользовательского отхода

142000, Московская область, г. Балашиха,
ул. Репинской 10/проект, д.60
тел. факс: 8 (495) 709-60-60
E-mail: roloba-qa@vlant.ru

Аттестат аккредитации
№ РОСС.881.0001.22.246.28
Выдан 22 октября 2011 г.
Действителен до 14 февраля 2014 г.
от 25 декабря 2012 г.

ПРОТОКОЛ № 183
наличествующего элементного состава (КСА)
отхода производства и потребления

1. Предприятие, организация: ООО «Славко-Серио-Технологиз
2. Адрес: г.Витебск, г. Могилев, ул. Мухоморова, д.1, стр. 2
3. Наименование отхода: Общественный туалет, туалетная вода (запах)
4. Масса отбора пробы: «Испытатель для отбора жидкой
5. Регистрационный номер пробы: 01/11
6. Условия отбора пробы: «Темп. = -17°C
7. Характер пробы (свойства, обозначения): Общественный
8. Предоставлена информация: Пробы отобраны в лаборатории «ВЛАНТ»
9. Предоставлена информация: См. заключение «ВЛАНТ»
10. Дата и время отбора пробы: 02 декабря 2012 г.
11. Дата и время поступления в ИЛ: 02 декабря 2012 г.

№ п/п	Наименование компонента	Содержание, %	ДУК, аттест.	ИДП на МЭИ
1.	Вода	76,4		ИДП № 143.2.2.2.3.3.34.08
2.	рт	0,4		ИДП № 143.2.2.2.3.3.34.02
3.	Кремний (оксид)	1,80		М-50981-40-2008
4.	Кальций	1,80		М-50981-40-2008
5.	Магний	0,80		М-50981-40-2008
6.	Алюминий	0,138		М-50981-40-2008
7.	Железо	0,10		М-50981-40-2008
8.	Натрий	0,42		М-50981-40-2008
9.	Свинец	0,21		ФФ 1.31.2007.04108
10.	Хром	0,012		ФФ 1.31.2007.04108
11.	Марганец	0,015		ФФ 1.31.2007.04108
12.	Цинк	0,238		ФФ 1.31.2007.04108
13.	Никель	0,212		ФФ 1.31.2007.04108
14.	Селен	0,0018		ФФ 1.31.2007.04108
15.	Мышьяк	0,002		ФФ 1.31.2007.04108

Протокол с приложением
№ _____

16. Углерод	0,002	ФФ 1.31.2007.04108
17. Хлориды	0,140	ИДП № 143.2.2.2.3.3.34.02
18. Натрий	0,00	ИДП № 143.2.2.2.3.3.34.02
19. Фториды	0,00	ИДП № 143.2.2.2.3.3.34.08
20. Сульфиды	0,000	ИДП № 143.2.2.2.3.3.34.08

Отвеченный по протоколу КСА: научный сотрудник Соловьев М.В.

Выполнен по результатам КСА: научный сотрудник Соловьев М.В. (подпись),
исполнитель по контролю и организации технологии ФФГ (флуоридолизерный), сотрудник в РЧ-матрице
элементов.

Исполнитель отчета: _____ И.В.Соловьев
Исполнитель лабораторный: _____ И.В.Соловьев

Примечание: 1. Протокол КСА по результатам ФФГ, подтверждающий аккредитацию
1.261 на анализ элементного состава, отобранной проб, отобранной в лабораториях «ВЛАНТ».

31 032210

димости разделения стоков на хромсодержащие и кислотнo-щелочные, что сокращает число единиц оборудования и упрощает его эксплуатацию.

- ФФГ не является химически агрессивным веществом.
- Условия гигиены для обслуживающего персонала на водоочистной станции значительно лучше.
- Присутствие различных лигандов (пирофосфаты, ЕДТА, аммоний и др.) в стоках не препятствует удалению ионов тяжелых металлов до требуемых норм.
- Аппаратурное оформление технологии позволяет полностью осуществлять традиционный реагентный способ, который в подавляющем большинстве случаев применяется в развитых странах как с применением ФФГ, так и с обычными реагентами (щелочь, сода, бисульфит натрия и пр.).
- Получаемый осадок после обработки стоков ФФГ малотоксичен и пригоден к вывозу на обычные свалки. Этот же осадок может служить исходным сырьем для производства стройматериалов, пигментов и глазурей.

Таким образом, обезвреживание гальваностоков с помощью ФФГ намного эффективнее и экологически надежнее, чем реагентный метод, использующий железный купорос, или метод электрокоагуляции.

Технология очистки сточных вод с применением ФФГ прошла полный комплекс Государственных 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 Белоруссии и России по жестким стандартам (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.

Появление такого продукта, как электрогенерированный коагулянт ферроферригидрозоля из наночастиц, 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 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.

Также эта технология успешно применялась на станциях биологической очистки стоков и в процессах водоподготовки как в промышленности, так и в сельском хозяйстве. Возможно применение композиции ФФГ для очистки коммунальных стоков или для приготовления питьевой воды^{7,8,9}. Десятки очистных станций работают по этой технологии в разных странах: от Испании до Белоруссии.

Для перехода к обезвреживанию отработанных производственных вод суспензией ферроферригидрозоля не обязательно строить новые очистные сооружения. На традиционных реагентных станциях их оборудование можно адаптировать к новой технологии. ▣

7 J. Budilovskis, Medio ambiente; (1993)5, pp. 54-56 .

8 Д.Будиловскис, Л.С.Ещенко. Исследование процесса и продуктов термообработки шламов, полученных при очистке сточных вод с помощью ферроферригидрозоля // Журнал прикладной химии. - 2004. Т.77. Вып.9;

9 Д.Будиловскис, П.Балтренас, Д.Щупакас, Л.С.Ещенко. Составы и свойства осадков, полученных при очистке сточных вод ферроферригидрозоля // Химическое и нефтегазовое машиностроение. - 2004, № 11.