

Повышение эффективности отстаивания в технологии выщелачивания тяжелых металлов из гальванического шлама

В.В. Тихомирова, П.С. Смирнова

Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых

Аннотация: В работе представлены результаты экспериментальных исследований по повышению скорости отстаивания и снижению твердой фазы в осветленном слое при отстаивании раствора сернокислотного выщелачивания тяжелых металлов из гальванического шлама. Для этого предлагается использовать в качестве флокулянта сополимер винилового эфира моноэтаноламина с метакрилатом натрия или калия. Данный флокулянт хорошо работает в широком диапазоне рН среды раствора, в отличие от известного и широко применяемого флокулянта полиакриламида. Рост эффективности отстаивания достигается за счет того, что рассматриваемый флокулянт дает возможность одновременного флокулирования положительно и отрицательно заряженных частиц за счет наличия в его составе различных функциональных групп. Применение предлагаемого флокулянта обеспечит более полное извлечение тяжелых металлов из гальванического шлама, что снижает опасность загрязнения ими окружающей среды и их повторное применение в промышленности.

Ключевые слова: гальванический шлам, тяжелые металлы, выщелачивание, флокулянт, отстаивание, взвешенные вещества.

Введение

Функционирование промышленных предприятий неизбежно связано с образованием отходов и выбросов, в т.ч. сточных вод, которые могут оказывать вредное воздействие на окружающую среду. Особенно много сточных вод образуется в машиностроении, черной и цветной металлургии, теплоэнергетике, химической, лесоперерабатывающей и пищевой промышленности. Опасность сточных вод связана прежде всего с тем, что они могут содержать в достаточно большом количестве вредные компоненты, которые оказывают отрицательное влияние как на окружающую среду, так и на здоровье человека [1-3].

В России очистке сточных вод уделяется большое внимание, так как предотвращение их вредного воздействия является одной из основополагающих задач стратегии экологической безопасности страны.

Известно, что гальванические производства машиностроительных предприятий могут оказывать существенное влияние на загрязнение окружающей среды, в частности, соединениями тяжелых металлов, содержащимися в сточных водах [4, 5]. Поэтому такие сточные воды тщательно очищаются от тяжелых металлов до нормативных требований и после этого сбрасываются в поверхностные природные водоемы и водотоки. В процессе очистки образуются гальванические шламы, относящиеся к отходам 2-3 класса опасности [5, 6]. Гальванические шламы представляют собой пастообразную массу с влажностью от 60 до 85 %, в ряде случаев до 90-95 %, и содержат в своем составе оксиды и гидроксиды тяжелых металлов: меди, хрома, цинка, никеля, кадмия и др., которые наносят вред здоровью человека, стимулируя развитие опасных раковых и сердечнососудистых заболеваний.

В настоящее время разработаны технологии по утилизации и переработке гальванических шламов. Известны технологии по использованию гальванических шламов в качестве наполнителей и специальных добавок в производстве керамических изделий и бетонов [6, 7], в полимерных защитных покрытиях и лакокрасочных материалах [8, 9] и т.д. Известны технологии по переработке гальванических шламов для извлечения из них тяжелых металлов [10-12], причем большинство их них затрагивают технологию переработки так называемых моношламов, т.е. шламов, содержащих преимущественно соединения одного или двух тяжелых металлов.

Переработка гальванических шламов сложного состава является сложной, длительной и затратной технической задачей. Решение этой задачи обычно заключается в выщелачивании тяжелых цветных металлов раствором серной кислоты, выделение твердой фазы при помощи осаждения или фильтрования, извлечение ионов тяжелых цветных металлов при помощи

сорбционных методов с последующим разделением десорбатов на отдельные катодные осадки электрохимическим путем [13].

Эффективность такой технологии во многом зависит от эффективности на каждой из ее стадий. Лимитирующим недостатком технологии являются большая продолжительность отстаивания и фильтрования при высокой остаточной концентрации твердой фазы.

Целью данной работы является повышение эффективности стадии отстаивания в технологии переработки гальванического шлама методом выщелачивания.

Объекты и методы исследования

В таблице 1 представлен состав используемого гальванического шлама, образующегося в процессе реагентной очистки сточных вод цеха гальванических покрытий предприятия ОАО «Завод «Автоприбор» (г. Владимир).

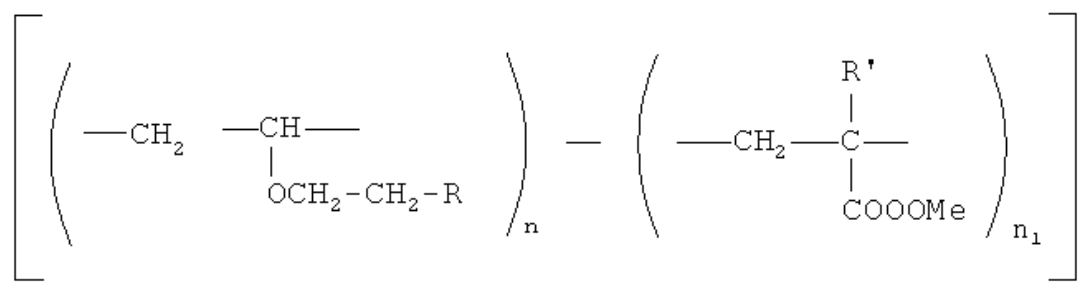
Таблица № 1

Состав гальванического шлама

Компоненты	Содержание, г/кг
Zn(OH) ₂	23
Ni(OH) ₂	14
Cr(OH) ₃	34
Cu(OH) ₂	5
Ca(OH) ₂	64
CaSO ₄	25
нефтепродукты	0,2
прочие металлы	3
вода	остальное

Применяемый гальваношлам подвергался выщелачиванию с использованием 15 % раствора серной кислоты, который добавлялся по соотношению влажный шлам: раствор кислоты = 1: 3. Выщелачивание проводилось при температуре 30-40 °С в течение 1,5 часов при перемешивании. После этого в течение 30 мин проводилось отстаивание полученного раствора.

Для сокращения времени и повышения эффективности отстаивания раствора выщелачивания в данной работе предлагается на стадии отстаивания добавлять флокулянт на основе сополимера винилового эфира моноэтаноламина с метакрилатом натрия или калия (сополимер ВЭМЭА) общей формулы:



где R - NH₂ или -NH-CH₂-CH₂OH; R' - H или CH₃; Me - K или Na; n, n₁ = 30-70 мол. %.

Раствор от выщелачивания перемешивали в течение 2,5 минут с 0,1%-м водным раствором флокулянта сополимера ВЭМЭА, который добавляли в количестве от 20 до 100 мг/л. Затем определяли скорость отстаивания, фиксируя изменение во времени положения нижней границы осветленного слоя раствора выщелачивания. При этом определяли оптимальный расход флокулянта, обеспечивающий наибольшую эффективность отстаивания.

Для сравнения в аналогичных условиях были проведены эксперименты с известным флокулянтом полиакриламидом. Флокулянты испытывали при изменении pH-раствора от 2 до 12,5.

Определение содержания взвешенных веществ в осветленном растворе выщелачивания проводили гравиметрическим методом по ПНД Ф 14.1: 2:4.254-09.

Результаты и обсуждение

В результате изучения раствора от выщелачивания используемого гальванического шлама установлено, что в твердой фазе раствора содержатся микрочастицы сульфата кальция, гидроксидов хрома, цинка, меди и никеля, ситовая характеристика которых представлена в таблице 2.

Таблица №2

Ситовая характеристика твердой фазы раствора от выщелачивания гальванического шлама

Класс крупности, мм	Выход класса, %	Суммарный выход, %
-0,200 +0,150	2,9	2,9
-0,150 +0,100	5,6	8,5
-0,100 + 0,72	4,7	13,2
-0,72 +0,046	30,2	43,4
+0,046 +0,024	19,1	62,5
-0,024 +0,012	26,2	88,7
-0,012 +0,005	6,7	95,4
-0,005	4,6	100

Оптимальный расход флокулянтов составил 20 мг/л при рН=2, 40 мг/л при рН=6, 30 мг/л при рН=12,5. При более низких добавках флокулянтов эффективность отстаивания снижается, а повышение количества реагентов практически не дает повышения параметров отстаивания.

Данные о скорости отстаивания раствора выщелачивания с рассматриваемыми флокулянтами приведены в таблице 3.

Таблица №3

Скорость отстаивания (осветления) раствора от выщелачивания в зависимости от рН при оптимальных расходах флокулянтов

№ эксперимента	Флокулянт	Скорость осветления, см/мин		
		рН=2	рН=6	рН=12,5
1	Полиакриламид	8,85	16,17	11,09
2	Сополимер ВЭМЭА с МАК _к - 70:30	13,39	19,51	14,46
3	Сополимер ВЭМЭА с МАК _{Na} - 60:40	11,42	23,07	14,39

Из полученных данных видно, что предлагаемый флокулянт (эксперименты №2 и 3) обеспечивает скорость отстаивания 1,2-1,5 раза большую, чем с полиакриламидом (эксперимент №1). Также следует отметить, что данный флокулянт лучше работает в широком диапазоне рН среды раствора, в отличие от известного и широко применяемого флокулянта полиакриламида (ПАА).

Содержание твердого в сливе после отстаивания в течение 20 минут после добавления рассматриваемых флокулянтов приведено в таблице 4. Из полученных данных следует, что содержание взвешенных веществ в результате флокулирования и отстаивания с сополимерами ВЭМЭА (эксперименты №2 и 3) существенно сокращается по сравнению с результатами, полученными с использованием полиакриламида (эксперимент №1).

Таблица №4

Содержание твердого в сливе в зависимости от рН при оптимальных расходах флокулянтов

№ эксперимента	Флокулянт	Содержание твердой фазы, мг/л		
		рН=2	рН=6	рН=12,5
1	Полиакриламид	60,7	14,1	57,4
2	Сополимер ВЭМЭА с МАК _К - 70:30	3,0	3,5	3,9
3	Сополимер ВЭМЭА с МАК _{Na} - 60:40	2,6	3,2	3,4

Эффект от введения сополимеров ВЭМЭА достигается за счет того, что эти полимеры относятся к классу полиакрилатов и содержат в своем составе как карбоксильные, так и амидные функциональные группы, что позволяет им активно флокулировать взвешенные частицы с любым зарядом.

Выводы

В результате работы обоснована эффективность применения сополимера винилового эфира моноэтаноламина с метакрилатом натрия или калия в качестве флокулянта в процессе отстаивания при переработке раствора от выщелачивания гальванического шлама.

Установлено, что при использовании сополимеров ВЭМЭА по сравнению с полиакриламидом (ПАА) существенно возрастает скорость отстаивания (в сравнении с ПАА - в 1,2-1,5 раза) и значительно снижается содержание твердой фазы в осветленном сливе (в сравнении с ПАА - в 4-20 раз). При этом для сополимеров ВЭМЭА характерна стабильность эффекта как в кислых, так и в щелочных условиях, в то время как эффект от применения ПАА при изменении рН значительно уменьшается.

Следовательно, применение сополимеров ВЭМЭА позволяет сократить длительность технологического процесса переработки и повысить эффективность не только стадии отстаивания, но и последующих стадий за счет уменьшения содержания взвешенных частиц в растворе.

Следовательно, применение предлагаемого флокулянта повысит эффективность извлечения тяжелых металлов из гальванических шламов, что будет способствовать их более полной переработке при уменьшении опасности загрязнения окружающей среды и получении ценных для различных отраслей промышленности вторичных ресурсов.

Литература

1. Кудрявцев П.Г., Кудрявцев Н.П. Очистка сточных вод с использованием матрично-изолированных нанокпозиционных флокулянтов-коагулянтов // Инженерный вестник Дона. 2018. №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5045.

2. Уварова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С. Применение керамических отходов для обезжелезивания природных и сточных вод методом сорбции // Экология и промышленность России. 2022. № 3. С. 34-39.

3. Sharma P., Dutta D., Udayan A., Kumar S. Industrial wastewater purification through metal pollution reduction employing microbes and magnetic nanocomposites // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2021. Vol. 9. Iss. 6. Article 106673. URL: [sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S221334372101650X](https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S221334372101650X).

4. Машенцева И.А., Власова О.С. Анализ негативного воздействия на окружающую среду предприятий по производству алюминия // Инженерный вестник Дона. 2017. № 1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2017/4031.

5. Семенов А.Ф., Либерман Е.Ю., Колесников В.А. Обзор современных методов очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов // Успехи в химии и химической технологии. 2020. № 4. С. 83-85.

6. Сухарникова М.А., Пикалов Е.С. Исследование возможности производства керамического кирпича на основе малопластичной глины с добавлением гальванического шлама // Успехи современного естествознания. 2015. № 10. С. 44-47.

7. Мальцева И.В. Об использовании шлам отходов при производстве строительных материалов // Инженерный вестник Дона. 2018. № 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N2y2018/4880.

8. Селиванов О.Г., Чухланов В.Ю., Селиванова Н.В., Михайлов В.А., Савельев О.В. Оценка экологической опасности полимерных строительных покрытий, наполненных гальваническим шламом // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2013. №3-6. С.1956-1960.

9. Чухланов В.Ю., Усачева Ю.В., Селиванов О.Г., Ширкин Л.А. Новые лакокрасочные материалы на основе модифицированных пипериленистирольных связующих с использованием гальваношлама в качестве наполнителя // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. № 12. С. 52-55.

10. Сватовская Л.Б., Латутова М.Н., Макарова Е.И., Смирнов М.А. Утилизация отходов, содержащих ионы тяжелых металлов и нефтепродукты // Экология и промышленность России. 2009. №3. С. 35-39.

11. Филатова Е.Г., Дударева Г.Н., Кудрявцева Е.В., Соболева А.А. Очистка сточных вод гальванопроизводства от ионов никеля и меди электрокоагуляционным шламом // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. 2013. № 5. С. 68-74.

12. Vegliò F., Quaresima R., Fornari P., Ubaldini S. Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning // Waste Management. 2003. Vol. 23. Iss. 3. P. 245-252.

13. Трифонова Т.А., Селиванова Н.В., Селиванов О.Г., Ширкин Л.А., Михайлов В.А. Утилизация гальваношламов сложного состава // Известия



Самарского научного центра Российской академии наук. 2012. Т. 14. № 5-3. С. 849-851.

References

1. Kudryavcev P.G., Kudryavcev N.P. Inzhenernyj vestnik Dona. 2018. №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5045
2. Uvarova A.S., Vitkalova I.A., Pikalov E.S. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2022. № 3. P. 34-39.
3. Sharma P., Dutta D., Udayan A., Kumar S. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2021. Vol. 9. Iss. 6. Article 106673. URL: [sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S221334372101650X](https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S221334372101650X).
4. Mashenceva I.A., Vlasova O.S. Inzhenernyj vestnik Dona. 2017. № 1. ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2017/4031
5. Semenov A.F., Liberman E.Yu., Kolesnikov V.A. Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii. 2020. № 4. P. 83-85.
6. Suharnikova M.A., Pikalov E.S. Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya. 2015. № 10. P. 44-47.
7. Mal'ceva I.V. Inzhenernyj vestnik Dona. 2018. № 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N2y2018/4880
8. Selivanov O.G., Chuhlanov V.Yu., Selivanova N.V., Mihajlov V.A., Savel'ev O.V. Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk. 2013. №3-6. pp. 1956-1960.
9. Chuhlanov V.Yu., Usacheva Yu.V., Selivanov O.G., Shirkin L.A. Lakokrasochnye materialy i ih primenenie. 2012. № 12. pp. 52-55.
10. Svatovskaya L.B., Latutova M.N., Makarova E.I., Smirnov M.A. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2009. №3. pp. 35-39.
11. Filatova E.G., Dudareva G.N., Kudryavceva E.V., Soboleva A.A. Vodnoe hozyajstvo Rossii: problemy, tekhnologii, upravlenie. 2013. № 5. pp. 68-74.



12. Vegliò F., Quaresima R., Fornari P., Ubaldini S. Waste Management. 2003. Vol. 23. Iss. 3. pp. 245-252.
13. Trifonova T.A., Selivanova N.V., Selivanov O.G., Shirkin L.A., Mihajlov V.A. Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk. 2012. T. 14. № 5-3. Pp. 849-851.