ISSN 1028-978X

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

5 2003

Интерконтакт Наука, Москва

Российская Академия Наук
Министерство образования РФ

Институт металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова
Московский государственный институт электроники и математики (Технический университет)
Московский государственный индустриальный университет

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

2003 №5

I Физико-химические основы создания материалов и технологий
II Материалы авиационной и космической техники
III Материалы электронной техники
IV Материалы квантовой электроники и фотоники
V Материалы атомной и термоядерной энергетики
VI Материалы обеспечения жизнедеятельности человека и охрана окружающей среды
VII Материалы общего назначения
VIII Новые технологии получения и обработки материалов
IX Методы исследования свойств материалов

Оглавление

В.М.Анищик, В.В.Углов, А.В.Пунько, В.В.Асташинский, Н.Т.Квасов, А.Л.Данилюк, В.М.Асташинский, С.И.Ананин, В.В.Аскерко, Е.А.Костюкевич, А.М.Кузьмицкий
Исследование механизмов формирования объемных регулярных структур на поверхности кремния при воздействии импульсом компрессионной плазмы 5

А.А.Новакова, Т.Ю.Киселева, И.В.Ковалева, Е.А.Константинова
Релаксационные процессы в структурной сетке силикатного стекла 12

В.П.Параносенков, А.С.Шаталин, А.А.Чикина, Е.И.Яковенко, М.А.Сидоренко, Л.А.Плясункова
Композит SiC-Свол с покрытием из SiC на углеродных волокнах 20

А.М.Белоусов, Е.А.Пазников, Ю.Н.Денисов, П.И.Калмыков
Особенности процесса отверждения поли-N-метил-5-винилтетразола с повышенным содержанием NH-фрагментов ди-N-оксид-1,3-динитрил-2,4,6-триэтилбензолом 25

В.И.Павленко, И.С.Епифановский, В.М.Липканский, О.А.Маракин
Радиационно-химический выход радикалов при гамма-облучении полистирольного композита, наполненного модифицированным оксидом свинца 29

С.Х.Умаров, И.Нуритдинов, Ш.Н.Джураев
Исследование структурных фазовых переходов кристаллов $TlInS_2$ электрическим и фотоэлектрическим методами 34

П.И.Хаджи, А.В.Коровай
Особенности пропускания и отражения двухимпульсного лазерного излучения тонкой пленкой полупроводника 37

Ю.П.Сухоруков, Н.Н.Лошкарева, Е.А.Ганьшина, А.Р.Кауль, О.Ю.Горбенко, Е.В.Мостовщикова, А.В.Телегин, А.Н.Виноградов, И.К.Родин
Эффект гигантского магнитопропускания инфракрасного излучения в пленках $(La_{1-x}Pr_x)_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ 43

Л.И.Иванов, В.М.Лазоренко, Ю.М.Платов, С.В.Симаков, В.И.Товтин
Образование интерметаллидной фазы (Ti, Al8, Mo, V) в сплаве V-21,5 ат.%Ti при электронном и нейтронном облучении 50

Б.Б.Алчагиров, А.Г.Мозговой, Т.М.Шампаров
Плотность расплавленного свинца при высоких температурах 53

О.С.Полухина, В.Н.Василец, В.И.Севастьянов
Модифицирование физико-химических свойств поверхности полиэтиленов медицинского назначения методом прививочной полимеризации моноакрилата поли(этилен оксида), инициированной вакуумным ультрафиолетом 58

Е.С.Климов, В.В.Семенов
Использование ферритизированных гальванических шламов в процессах очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов 66

В.Н.Неволин, Р.И. Романов, А.Л.Смирнов, Н.И.Смирнов, В.Ю.Фоминский
Трибологические свойства и синергетический эффект двухслойного WSe_x(Ni)/a-C покрытия 70

Р.С.Исхаков, Л.А.Чеканова, В.К.Мальцев, В.М.Бузник, А.К.Цветников
Получение и исследование атомной и магнитной структуры нанокристаллических кобальтовых покрытий на порошковые тефлоновые материалы 78

В.М.Миронов
Исследование фазового состава зоны взаимодействия молибдена с железом и сталями при электроискровой обработке 84

О.Ю.Елагина, В.Н.Агеева
Прогнозирование структурно-фазовых превращений в железоуглеродистых сталях при лазерном упрочнении с позиции термодинамического подхода 89

В.В.Андреев, В.Г.Барышев, Г.Г.Бондаренко, В.Е.Драч, М.А.Столяров
Метод двухуровневой токовой нагрузки для контроля параметров положительного заряда МДП-структур в сильных электрических полях 94

Использование ферритизированных гальванических шламов в процессах очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов

Е.С.Климов, В.В.Семенов

Изложены результаты исследования процесса очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, с применением ферритизированного гальваношлама. Показана возможность его использования для интенсификации процессов осветления воды и уплотнения осадка при реагентной очистке стоков известковым молоком. Разработанная на основании проведенных исследований технология очистки гальванических сточных вод заключается во введении суспензии ферритизированного шлама вместе с известковым молоком в реактор нейтрализации и последующей сорбционной доочистке воды высушенным измельченным ферритным осадком. После насыщения сорбент смешивают с исходным необезвреженным шламом и подвергают ферритизации.

Введение

В производственном цикле большинства машиностроительных, приборостроительных и других предприятий широко применяются различные гальванические процессы, которые характеризуются особой спецификой [1]. Это, с одной стороны, значительное потребление чистой воды, с другой — образование большого объема жидких отходов: сточных вод (СВ), отработанных электролитов и различных концентратов. Наиболее токсичными загрязняющими веществами гальваноотходов являются ионы тяжелых металлов (ИТМ), которые обладают канцерогенным, тератогенным и мутагенным действием [2].

На сегодняшний день разработано большое количество методов очистки гальваностоков, из которых наиболее эффективными являются сорбционно-ионообменные. Однако данные методы не нашли широкого промышленного применения ввиду высокой стоимости сорбентов и необходимости их регенерации. В то же время, исследования последних лет показывают, что дорогие синтетические сорбенты могут быть заменены более дешевыми природными материалами или отходами производства (например, осадками СВ) [9].

По данным [4,9] осадки, образующиеся при ферритной очистке СВ гальванических производств, обладают значительной адсорбционной способностью по отношению к катионам тяжелых металлов и органическим веществам. Однако их получение экономически невыгодно, поскольку требуется большой расход энергии для нагрева всего объема стоков до температуры 70-80°С. Более целесообразным представляется получение ферритных осадков из концентрированных суспензий гальванических шламов (ГШ) [3]. Образующиеся ферритизированные гальваношламы (ФГШ) имеют дефекты кристаллической решетки, что значительно усиливает их адсорбционные свойства и позволяет использовать для глубокой очистки СВ [2,9].

Нами ранее исследовался процесс химической стабилизации (ферритизации) реальных шламов предприятий [7,10]. На основании проведенных исследований разработана технология обезвреживания ГШ, заключающаяся в смешении суспензии шлама с раствором соли железа (II), подщелачивании смеси до pH 9-10, нагреве до 60-70°С, барботаже и последующем обезвоживании получаемых ферритных осадков.

Целью настоящей работы являлось исследование процесса очистки гальваностоков от ионов

тяжелых металлов (ИТМ) с применением ферритизированных шламов.

Экспериментальная часть

Ферритные осадки, на которых проводились эксперименты по исследованию процесса очистки СВ от катионов металлов, были получены в лабораторных условиях из реальных шламов машиностроительного предприятия. Валовое содержание металлов в абсолютно сухом шламе, мг·кг$^{-1}$: медь — 3680; никель — 470; свинец — 350; цинк — 10280; хром — 4270. В качестве модельных гальванических сточных вод применялись растворы солей железа (II и III), хрома (III), цинка, никеля и меди с требуемой концентрацией. Растворы готовились из реактивов марок "хч" и "чда" на дистиллированной воде. Реальные СВ и известковое молоко для реагентной очистки были взяты со станции нейтрализации гальваностоков машиностроительного предприятия.

Сорбционная очистка СВ с применением ФГШ осуществлялась следующим образом. Ферритные осадки высушивались при 105°С до постоянной массы, размалывались и с помощью сит отбиралась фракция с размером частиц 0,1-0,25 мм. В колбу с гальваностоками вносилось требуемое количество ФГШ, после чего ее закрывали плотной крышкой и встряхивали в течение необходимого времени. Затем ФГШ отфильтровывали на фильтре, фильтрат анализировали на содержание ионов металлов.

Очистка СВ известковым молоком производилась по общепринятой технологии. При реагентной очистке стоков с применением ФГШ в емкость с очищаемым раствором при перемешивании добавлялась суспензия ферритизированного шлама влажностью ~95% (массовое соотношение ИТМ и твердой фазы ФГШ 1 : 10). Затем смесь подщелачивалась известковым молоком до pH 7-8. После завершения процесса очистки отфильтровывали образующийся осадок и анализировали фильтрат на содержание ИТМ.

Анализы воды на содержание ИТМ проводились спектрофотометрическими методами [6] с использованием фотоколориметра ФЭК-56М. Значение pH контролировали с помощью иономера И-130.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Согласно литературным данным [8,11], на эффективность очистки СВ влияет целый ряд факторов: массовое соотношение — $D = Me^{n+} : ФГШ$ (доза сорбента), время обработки стоков, значение

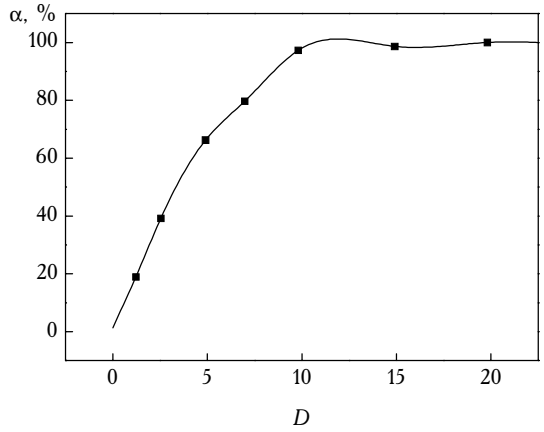

Рис.1 Зависимость степени очистки СВ (α) от дозы сорбента (*D*).

pH, устанавливающееся после введения сорбента в СВ. В ходе проведенных исследований были определены и оптимизированы основные параметры процесса очистки.

На рис.1 представлена зависимость степени очистки СВ — $\alpha = (C_{исх}–C_{кон})\cdot 100\%/C_{исх}$ (где $C_{исх}$ — исходное суммарное содержание ИТМ в СВ, мг·л$^{-1}$; $C_{кон}$ — конечное суммарное содержание ИТМ в очищенной воде, мг·л$^{-1}$) при прочих равных условиях от дозы сорбента.

Из результатов исследований следует, что минимальное массовое соотношение Me^{n+}:ФГШ, необходимое для очистки СВ от катионов металлов до требуемых нормативов, составляет 1:10. Незначительное улучшение качества воды наблюдается при *D*=1:15. Дальнейшее увеличение дозы сорбента практически не влияет на степень очистки стоков.

Степень очистки СВ при увеличении времени их обработки возрастает до определенного момента, после чего данный фактор, как и доза сорбента, практически не влияет на эффективность очистки. В ходе проведенных экспериментов установлено, что оптимальное время процесса очистки стоков составляет 60-90 мин.

ФГШ, получаемые в процессе ферритизации ГШ, обладают щелочным резервом, поэтому при их введении в очищаемые стоки наблюдается изменение исходного значения pH. При изучении влияния данного показателя на эффективность процесса очистки установлено, что при значении pH 8-9 значительно снижается концентрация цинка и хрома в очищенной воде, при pH 7-7,5 — меди, никеля и железа. Исследования процесса очистки смешанных СВ показали, что наиболее полное удаление всех металлов наблюдается при значении pH 7,5-8,5,

Таблица

Сравнительные показатели эффективности реагентной (с применением и без применения ФГШ) и сорбционной очистки гальванических сточных вод (для реагентной очистки: $pH_{исх}$=4,67, $pH_{кон}$=7,32; для сорбционной очистки: m_{Me}^{n+} : $m_{ФГШ}$ = 1:10, время процесса — 80 мин, pH после добавления ФГШ – 7,64)

Извлекаемый металл	Исходная концентрация металла, мг·л$^{-1}$	Реагентная очистка				Сорбционная очистка с применением ФГШ	
		без применения ФГШ		с применением ФГШ			
		$C_{кон}$, мг·л$^{-1}$	α, %	$C_{кон}$, мг·л$^{-1}$	α, %	$C_{кон}$, мг·л$^{-1}$	α, %
Никель	31,46	0,82	97,39	0,07	99,78	0,01	99,97
Медь	24,30	1,38	94,32	0,21	99,14	0,05	99,79
Хром	60,43	1,81	97,00	0,83	98,63	0,30	99,50
Цинк	20,54	1,30	93,67	0,41	98,00	0,16	99,22
Железо	74,12	1,70	97,71	1,02	98,62	0,26	99,65

Примечание: $C_{кон}$ — конечное содержание металла в очищенной воде; α — степень очистки СВ ($\alpha = (C_{исх}-C_{кон})\cdot 100\%/C_{исх}$).

которое при необходимости достигается добавлением щелочных или кислотных реагентов ($Ca(OH)_2$, H_2SO_4).

Исследования, проведенные на модельных СВ, позволили определить оптимальные условия процесса очистки стоков от ИТМ [5]. Полученные результаты были использованы при очистке гальванических СВ машиностроительного предприятия.

Данные по реагентной (с применением и без применения ФГШ) и сорбционной очистке реальных гальваностоков представлены в таблице.

Применение ФГШ в процессах реагентной и сорбционной очистки гальваностоков от ИТМ позволяет значительно повысить эффективность указанных процессов. Если при нейтрализации СВ известковым молоком средняя степень очистки по всем металлам составляет 96,0%, то при добавлении определенного количества суспензии ФГШ данный показатель увеличивается до 98,8%. При сорбционной очистке СВ степень очистки составляет уже 99,6%.

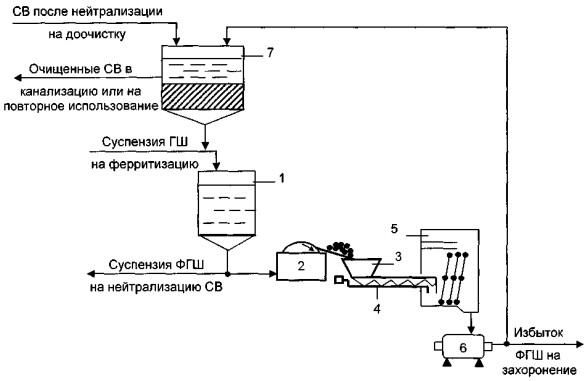

Рис.2 Технологическая схема очистки гальванических СВ от катионов металлов с применением ФГШ: *1* — реактор ферритизации; *2* — фильтр; *3* — приемная емкость; *4* — шнек; *5* — нагревательное устройство; *6* — шаровая мельница; *7* — реактор сорбционной очистки гальваностоков

Сокращение остаточного содержания ИТМ при реагентной очистке СВ с применением ФГШ можно объяснить тем, что ферритные осадки являются утяжеляющей добавкой, позволяющей интенсифицировать процессы осветления стоков и уплотнения осадка [9]. ФГШ способствуют коагуляции мелкодисперсных и коллоидных частиц гидроксидов металлов и, тем самым, уменьшают концентрации ИТМ в очищаемой воде. Установлено, что по сравнению с обычным режимом нейтрализации скорость осветления СВ увеличивается в 3-3,5 раза, объем образующего осадка уменьшается в 1,5-2 раза.

Результаты проведенных исследований позволили предложить следующую технологическую схему очистки гальванических СВ от катионов металлов с применением ФГШ (рис.2).

В реакторе ферритизации *1* после проведения процесса обезвреживания ГШ образуется суспензия ФГШ, которая разделяется на два потока. Требуемый объем суспензии подается в реактор нейтрализации гальваностоков для сокращения расхода $Ca(OH)_2$, интенсификации процессов осветления СВ и уплотнения осадка. Другая часть ФГШ обезвоживается на фильтре *2*, откуда поступает в приемную емкость *3* и с помощью шнека *4* направляется на сушку в нагревательное устройство *5*. Высушенный ФГШ подается в шаровую мельницу *6* для измельчения. Сорбционная доочистка стоков производится в реакторе *7*, куда поступает жидкая фаза из илоуплотнителя и необходимое количество измельченного ФГШ. После завершения процессов очистки и отстоя вода сливается в канализацию (или поступает на повторное использование), а загрязненный ФГШ смешивается с исходным ГШ и направляется в реактор ферритизации *1*. В предлагаемой технологической схеме неизбежно увеличение объема сорбента, поэтому его избыток может быть реализован другим предприятием или вывезен на захоронение как отход IV класса опасности.

К основным достоинствам предлагаемой технологии очистки гальванических сточных вод от ИТМ можно отнести следующие:

— возможность получения дешевого сорбента в условиях предприятий;

— отсутствие необходимости использования дополнительных площадей и реагентов для регенерации ФГШ;

— возможность повторного использования очищенной воды;

— возможность реализации данной технологии без кардинального изменения существующей схемы реагентной очистки СВ известковым молоком.

Выводы

1. Использование ферритизированного шлама при сорбционной очистке гальванических сточных вод от ионов тяжелых металлов обеспечивает степень очистки, равную 99,6%.

2. По сравнению с обычным режимом реагентной очистки применение ферритизированного шлама увеличивает скорость осветления стоков в 3-3,5 раза и уменьшает объем образующегося осадка в 1,5-2 раза.

Литература

1. Бескин А.Л., Просветова А.В., Атрас А.Н. Современные способы рационального использования металлоотходов производства (утилизация шламовых отходов гальванических производств). Обзор. М.: Специнфоцентр НПО ВНИИ, 1989, 61 с.
2. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 1998, 302 с.
3. Дыханов Н.Н., Зацепина Л.Н., Курган Е.В. К вопросу о химической стабилизации осадков, образующихся в процессах очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов. Материалы семинара: Экологические проблемы в гальваническом производстве. М.: Общ-во «Знание» РСФСР, 1992, с.135-137.
4. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. Киев: Техника, 1989, 199 с.
5. Климов Е.С., Семенов В.В. Использование ферритизированных гальваношламов в процессах очистки гальванических сточных вод / В сб. тр. XXVI науч.-практ. конф.: Вузовская наука в современных условиях. Ульян.: Издательство УлГУ, 2003, с.64-68.
6. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 336 с.
7. Николаев В.М., Дорофеев И.А., Семенов В.В. Химическая стабилизация гидроксидных шламов гальванических производств. В сб. тр. Межд. науч.-практ. конф.: ПРОТЭК′2001. М.: Станкин, 2001, т.2, с.367-372.
8. Очистка производственных сточных вод и утилизация осадков машиностроительной промышленности. М.: Изд. МДНТП им. Дзержинского, 1988, 166 с.
9. Яковлев С.В., Волков Л.С., Воронов Ю.В., Волков В.Л. Обработка и утилизация осадков производственных сточных вод. М.: Химия, 1999, 448 с.
10. Climov E.S., Semjenov V.V. Complex ferric compounds as way of rendering harmless of galvanic sludges. New Approaches in Coordination and Organo Metallic Chemistry. Look from 21-th Century. Nizny Novgorod, 2002, p.19.
11. Mandaokar S.S., Dharmadhikari D.M., Dara S.S. Retrieval of heavy metal ions from solution via ferritisation. Environmental Pollution. 1994, v.83, p.277-282.

Климов Евгений Семенович *— Ульяновский государственный университет, доктор химических наук, профессор. Специалист в области комплексных металлоорганических соединений с редокс-лигандами.*

Семенов Виктор Валерьевич *— Ульяновский государственный технический университет, аспирант. Специалист в области экологически безопасного гальванического производства.*