

Очистка сточных вод гальванического производства от ионов металлов с применением сорбции в статическом режиме и электрофлотации

© 2021. А. М. Гайдукова, к. т. н., доцент,

В. А. Колесников, д. т. н., профессор, зав. кафедрой,

А. А. Похвалитова, бакалавр,

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,

125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9,

e-mail: agaydukova@muctr.ru

Проведены исследования сорбционного процесса извлечения ионов Fe^{3+} и Al^{3+} из водных растворов хлорида, нитрата и сульфата натрия в статическом режиме на промышленном порошковом сорбенте марки «ОУ-А». Определено влияние ионов Cl^- , NO_3^- и SO_4^{2-} на величину сорбции катионов металлов. По характеру изотерм адсорбции ионов металлов сделано предположение о механизмах процесса. Получены значения электрокинетического потенциала частиц угля в растворах солей, на основании которых подобраны флокулянты и проведена оценка их влияния на эффективность электрофлотационного процесса извлечения отработанного углеродного сорбента. Установлено, что из растворов нитрата и хлорида натрия при добавлении флокулянтов катионного и неионного типов можно извлечь отработанный сорбент с ионами Fe^{3+} в количестве до 1 г/л, а сорбент с ионами Al^{3+} – до 1,6 г/л в течение 10 мин. Проведённые экспериментальные исследования показали, что использование комбинированного метода, включающего в себя сорбцию с последующим извлечением отработанного сорбента в процессе электрофлотации позволит не только сократить продолжительность обработки сточных вод, но и обеспечит высокую степень их очистки.

Ключевые слова: сорбция, порошковый углеродный сорбент, электрофлотация, тяжёлые металлы, сточные воды, флокулянты.

Treatment of electroplating wastewater from metal ions with the use of sorption in static mode and electroflotation

© 2021. A. M. Gaydukova ORCID: 0000-0001-9820-9053

V. A. Kolesnikov ORCID: 0000-0002-3965-4728

A. A. Pokhvalitova ORCID: 0000-0002-2763-8173

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,

9, Miusskaya Sq., Moscow, Russia, 125047,

e-mail: agaydukova@muctr.ru

Studies of the sorption process of extracting Fe^{3+} and Al^{3+} ions from aqueous solutions of sodium chloride, nitrate and sulfate salts in a static mode on an industrial powder sorbent of the “OU-A” brand have been carried out. The influence of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} anions on the value of sorption of metal cations was determined. By the nature of the adsorption isotherms of metal ions, an assumption about the mechanisms of the process was made. The values of the electrokinetic potential of coal particles in salt solutions were obtained, on the basis of which flocculants were selected and their effect on the efficiency of the electroflotation process for extracting spent carbon sorbent was evaluated. It was found that the spent sorbent with Fe^{3+} ions in an amount of up to 1 g/L, and the sorbent with Al^{3+} ions – up to 1.6 g/L within 10 minutes can be extracted from solutions of nitrate and sodium chloride salts by adding flocculants of cationic and nonionic types. The experimental studies have shown that the use of a combined method, including sorption treatment with subsequent extraction of the spent sorbent in the process of electroflotation, will not only reduce the duration of wastewater treatment, but also provide a high degree of their purification.

Keywords: sorption, powdered carbon sorbent, electroflotation, heavy metal, waste water, flocculants.

Сточные воды гальванических производств являются источниками загрязнения водоемов как соединениями тяжёлых и цветных металлов, так и органическими примесями, которые нарушают ход естественных процессов, оказывают вредное воздействие на условия жизни и здоровье людей [1, 2]. Характерной особенностью данного вида стоков является наличие минеральных солей (NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_3 и др.), входящих в состав технологических растворов. В большинстве случаев используют реагентные методы очистки сточных вод гальванических производств от ионов металлов, которые включают нейтрализацию и осаждение металлов в виде гидроксидов, карбонатов, сульфидов и др. Однако без применения дополнительных методов очистки использовать полученные в результате такой обработки стоки для систем оборотного водоснабжения предприятий нельзя. Сорбционный метод является одним из универсальных методов очистки вод как от органических примесей, так и от ионов тяжёлых металлов. Однако при использовании данного метода сохраняется необходимость выбора сорбента, обладающего высокой селективностью по отношению к ионам металлов на фоне высоких концентраций солей. Установлено, что величина сорбции ионов CrO_4^{2-} на активированном угле существенно снижается из раствора, содержащего ионы SO_4^{2-} [3].

В настоящее время производят несколько сотен угольных сорбентов различных по способу получения, исходному материалу, внешнему виду и другим характеристикам. Важными характеристиками являются пористость сорбента и морфология его поверхности, которые определяют удельный расход сорбента и соответственно экономичность сорбционной технологии [4]. В технологических схемах очистки промышленных предприятий используют сорбционные колонны, через которые пропускают водные растворы, т. е. сорбционные процессы протекают по динамическому типу, так как это более приемлемо для автоматизации производственного процесса и его непрерывности. Однако из литературных данных известно, что расход сорбента при реализации статического режима сорбции в 2–10 раз меньше, чем для реализации динамического режима очистки такого же количества примесей из водных растворов [4–6].

В настоящее время проводятся исследования, направленные на изучение методов седиментации, фильтрации, флотации и их

сочетания с флокуляцией и коагуляцией для извлечения углеродных сорбентов из очищенных водных растворов [7–10]. В РХТУ им. Д.И. Менделеева были проведены исследования по извлечению промышленных углеродных сорбентов марок «ОУ-Б» и «МеКС» из водных растворов сульфата и хлорида натрия электрофлотационным методом [11, 12]. Установлено, что солевой состав растворов влияет на эффективность электрофлотационного процесса. В растворах, содержащих хлорид-ионы, степень извлечения углеродного материала имеет более высокие значения.

Возможность применения электрофлотации для извлечения взвешенных веществ и нерастворимых примесей из растворов электролитов представляет интерес для технологических процессов регенерации, которые позволяют восстанавливать работоспособность технологических растворов. Электрофлотация находит широкое применение в технологических схемах очистки сточных вод большинства промышленных предприятий [13–16].

Цель настоящей работы – определение величины сорбции ионов металлов на промышленном порошковом сорбенте «ОУ-А» из растворов хлорида, нитрата и сульфата натрия в статическом режиме, а также определение факторов, влияющих на эффективность извлечения сорбента из водных растворов в процессе электрофлотации.

Объекты и методы исследования

В качестве сорбента использовали порошковый углеродный материал марки «ОУ-А», изготовленный на основе древесины берёзы с суммарным объёмом пор $0,75 \text{ см}^3/\text{г}$, в том числе объёмом микропор $0,28 \text{ см}^3/\text{г}$.

Сорбционные испытания проводили в статическом режиме при постоянном перемешивании раствора с сорбентом в течение определённого времени. Далее сорбент отделяли отстаиванием и фильтрованием, а также в процессе электрофлотационной обработки раствора. Анализ влияния фоновых солей на величину сорбции ионов металлов проводили, используя модельные растворы солей NaCl , NaNO_3 и Na_2SO_4 с концентрацией 1 г/л . Величину сорбции (A , мг/л) определяли по формуле:

$$A = \frac{(c_0 - c_p) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где c_0 – начальная концентрация, c_p – остаточная концентрация загрязняющего

вещества в растворе или равновесная концентрация, V – объём обрабатываемого раствора, m – масса сорбента.

Сорбционные испытания проводили в кислой среде при pH 2,5. При увеличении значений pH солевых растворов (pH > 2,5) протекает процесс начала образования малорастворимых форм исследуемых металлов, которые в процессе фильтрации задерживаются на фильтрах вместе с углеродным сорбентом. При этом возникают трудности в определении истинной величины сорбции ионов металлов на углеродном сорбенте.

Концентрацию ионов Fe^{3+} и Al^{3+} определяли фотометрическим методом в присутствии сульфосалициловой кислоты и ксиленового оранжевого соответственно. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-2000 при длине волны 500 нм.

Для определения электрокинетического потенциала (ζ -потенциал) и среднего гидродинамического радиуса частиц использовали анализатор размеров частиц и дзета-потенциала Photocor Compact-Z. Размер частиц также был определён с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц LS 13 320 XR.

Исследования электрофлотационного процесса извлечения углеродных сорбентов были выполнены по методике, описанной в работе [14], с использованием лабораторного электрофлотационного аппарата непроточного типа с нерастворимыми металл-оксидными анодами. Эффективность электрофлотационного процесса извлечения угля из раствора оценивали по степени извлечения α (%), которую рассчитывали как отношение разницы между исходным и конечным содержанием угля в растворе к его исходному содержанию:

$$\alpha = \frac{c_0 - c_k}{c_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

Массовую концентрацию угля измеряли турбидиметрическим методом при помощи мутномера марки HI 98703.

Для повышения эффективности извлечения угля в раствор добавляли флокулянты серии Superfloc катионного (С-496), анионного (А-137) и неионного (N-300) типов в количестве до 5 мг/л. Полученные значения каждой точки являются средними величинами трёх повторных экспериментов; относительное значение стандартного отклонения находится в пределах 5,0%.

Результаты и обсуждение

Первоначально были проведены экспериментальные исследования по определению закономерности сорбции ионов железа(III) и алюминия(III) в статическом режиме из водных растворов. Из кинетических кривых (рис. 1) процесса видно, что сорбционное равновесие достигается за 30 и 60 мин в растворах, содержащих Al^{3+} и Fe^{3+} соответственно, при этом равновесная концентрация Fe^{3+} в растворе существенно ниже. Можно предположить, что уменьшение сорбции Al^{3+} связано с меньшим значением его ковалентного индекса (1,74) по сравнению с Fe^{3+} (2,14). Принято считать ковалентный индекс X_m^{2r} (X_m – электроотрицательность иона металла, r – ионный радиус, соответствующий наиболее часто встречающемуся координационному числу) мерой вовлечения ионов в ковалентное взаимодействие с поверхностью сорбента [17]. Таким образом, образование ковалентных связей ионов железа(III) с поверхностными функциональными группами сорбента вносит больший вклад в его сорбцию по сравнению с Al^{3+} .

В результате проведённых экспериментальных исследований сорбционного процесса извлечения ионов Fe^{3+} и Al^{3+} было установлено, что способность сорбента к поглощению ионов металлов из модельных растворов различных солей существенно различается (рис. 2 а, б).

Установлено, что в области низких равновесных концентраций ионов железа(III) до 2 мг/л в водном растворе, а также в растворах

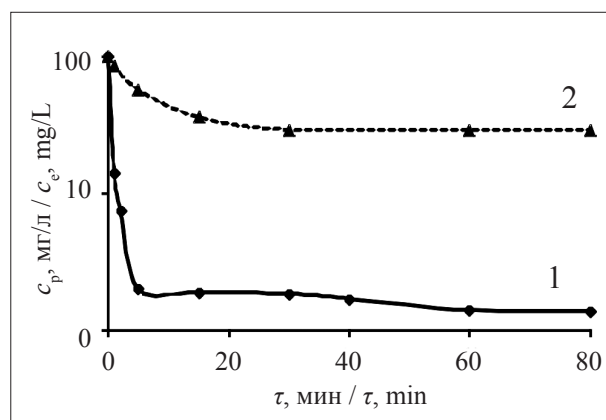


Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации (c_p) Fe^{3+} (1) и Al^{3+} (2) в водном растворе от продолжительности сорбции; $c_0(M^{n+}) = 100$ мг/л
 Fig. 1. Dependence of the equilibrium concentration (c_p) of Fe^{3+} (1) and Al^{3+} (2) in an aqueous solution on the duration of sorption; $c_0(M^{n+}) = 100$ mg/L

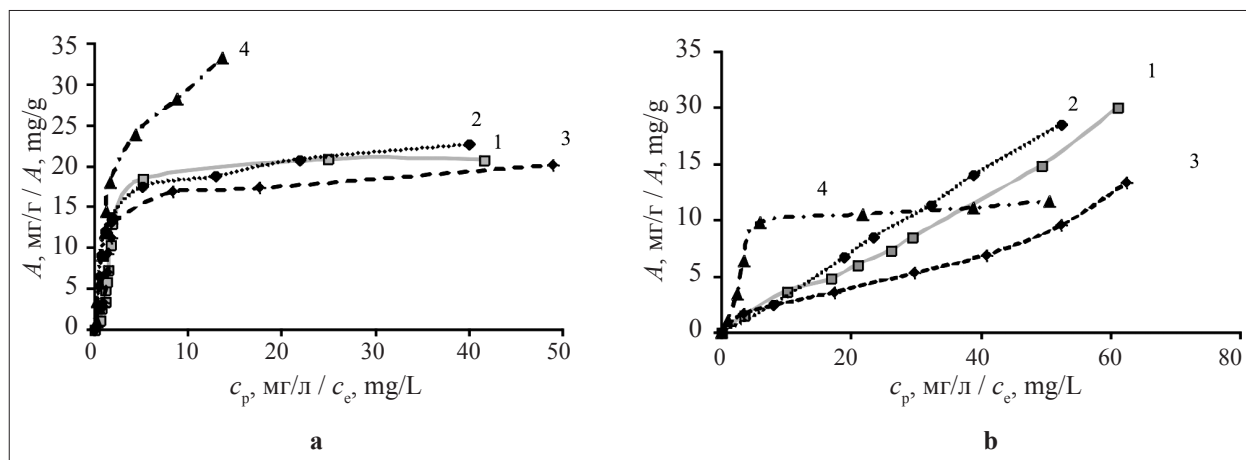


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов Fe^{3+} (а) и Al^{3+} (б) на порошковом углеродном сорбенте из воды (1), из растворов NaCl (2), Na_2SO_4 (3) и NaNO_3 (4)
Fig. 2. Isotherms of the adsorption of Fe^{3+} (a) and Al^{3+} (b) ions on a powdered carbon sorbent from water (1), a solution of NaCl (2), Na_2SO_4 (3), and NaNO_3 (4)

хлорида и сульфата натрия изотермы адсорбции параллельны оси ординат, что позволяет отнести их к типу Н по классификации Гильса. Данный тип изотерм наблюдается в случае специфического взаимодействия иона с поверхностными функциональными группами сорбента.

При увеличении концентрации ионов Fe^{3+} в растворе адсорбция протекает в микропорах за счёт Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения, при этом величина адсорбции практически не меняется, что свидетельствует о насыщении адсорбента. В то же время в растворе нитрата натрия наблюдается рост сорбционной ёмкости ионов Fe^{3+} на порошковом сорбенте. Полного насыщения адсорбента Fe^{3+} следует ожидать при достижении более высоких равновесных концентраций, что позволяет сделать вывод о перспективности использования порошкового сорбента для извлечения ионов железа (III) из нитратных растворов при высоких концентрациях (> 30 мг/л).

Изотермы поглощения Al^{3+} порошковым сорбентом относятся к S типу (классификация Гильса) (рис. 2 б), что свидетельствует о мономолекулярном механизме адсорбции. В растворе нитрата натрия наблюдается изотерма адсорбции Al^{3+} L типа. При увеличении равновесной концентрации ионов алюминия > 10 мг/л достигается насыщение адсорбционного слоя.

Далее были проведены исследования электрофлотационного процесса отделения отработанного углеродного материала от очищенных растворов после сорбции. Известно, что на эффективность процесса очистки существенное влияние оказывает размер частиц и

их электрокинетический потенциал для формирования флотокомплекса частица-пузырёк газа – определяющей стадии электрофлотационного процесса.

Установлено, что в растворах солей электрокинетический потенциал частиц угля имеет отрицательное значение от -35 мВ (в растворе Na_2SO_4) до -20 мВ (в растворе NaNO_3) и до -10 мВ (в растворе NaCl). Катионы металлов, сорбируясь на поверхности угля, смещают его электрокинетический потенциал в более положительную область, при этом в растворах хлорида и сульфата натрия значения электрокинетического потенциала частиц приближаются к нулю (0 – -5 мВ). В тоже время установлено, что в растворе NaNO_3 , содержащем исследуемые ионы металлов, кривая зависимости ζ – pH имеет классический вид, изоэлектрическая точка наблюдается при pH 7,9 в растворах с Fe^{3+} и при pH 8,9 в растворах с Al^{3+} , далее происходит перезарядка поверхности частиц угля, знак заряда меняется с положительного на отрицательный (рис. 3).

В результате проведённых экспериментальных исследований электрофлотационного процесса извлечения взвешенных веществ было установлено, что частицы дисперсной фазы, обладая незначительным размером (до 16 мкм), не захватываются электролитически выделяющимися пузырьками газа. Для увеличения размеров частиц было предложено использовать флокулянты различной природы. Процесс флокуляции определяется целым рядом факторов, к которым относят характеристику дисперсной фазы и состав дисперсионной среды, свойства самого флокулянта и условия его введения в раствор. Выбор природы

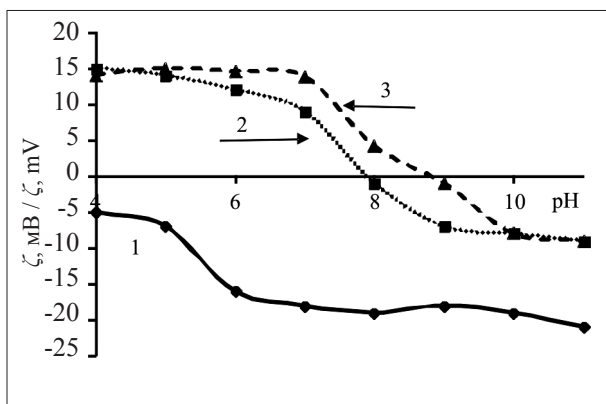


Рис. 3. Зависимость электрокинетического потенциала частиц от pH раствора NaNO_3 (1), содержащего ионы Fe^{3+} (2) и Al^{3+} (3)
Fig. 3. Dependence of the electrokinetic potential of the particles on the pH of the NaNO_3 solution (1) containing Fe^{3+} (2) and Al^{3+} (3) ions

флокулянта определяется электростатическим взаимодействием противоположно заряженных флокулянтов и частиц дисперсной фазы. Если величина электрокинетического потенциала частиц близка к нулю, то применяют неионные или слабо заряженные анионные или катионные флокулянты. На основании полученных зависимостей электрокинетического потенциала частиц угля от ионного состава раствора и значений его pH были выбраны флокулянты, добавление в раствор которых способствовало образованию крупных хлопьев размером до 55 мкм (рис. 4).

Следует отметить, что в процессе измерений происходит разрушение сфлокулирован-

ных крупных частиц до более мелких, о чём свидетельствует раздвоение пика на кривых. Анализ полученных данных позволил установить количество и средний диаметр частиц, присутствующих в растворе: 25% по объёму занимают частицы диаметром 26,3 мкм, ещё 25% частиц имеют размер 37,43 мкм, 15% имеет размер 46 мкм и 8% по объёму занимают частицы с диаметром 55,17 мкм, остальные частицы имеют размер менее 20 мкм. В процессе флокуляции частиц угля происходит адсорбция полимера на его поверхности только частью сегментов макромолекулы, остальные находятся в растворе в виде петель. При этом электрокинетический потенциал частиц уменьшается по абсолютной величине, что способствует эффективному захвату частицы пузырьком газа.

В лабораторной электрофлотационной установке были проведены исследования по определению концентрации угля в растворе, которую можно извлечь (со степенью извлечения более 90%) после сорбции ионов исследуемых металлов (рис. 5 а, б).

Из экспериментальных данных видно, что эффективность электрофлотационного процесса в растворах сульфата натрия ниже, чем в растворах хлорида и нитрата натрия. Можно предположить, что в растворах, содержащих SO_4^{2-} , процесс образования флотокомплекса «частица – пузырёк газа» затруднён. Пенный слой на поверхности раствора, содержащий углеродный материал, не устойчив и разрушается с течением времени. Установлено, что

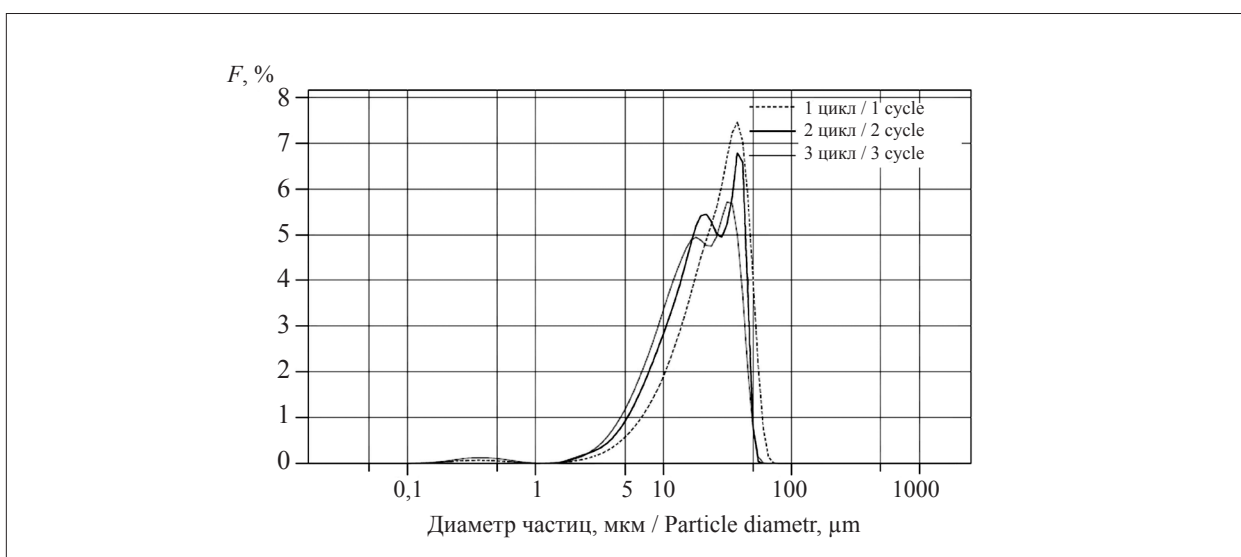


Рис. 4. Дифференциальная кривая распределения частиц угля по размерам после сорбции Fe^{3+} в растворе NaCl при добавлении флокулянта С-496 с течением времени
Fig. 4. Differential curve of the size distribution of coal particles after sorption of Fe^{3+} in NaCl solution with the addition of flocculant С-496 over time

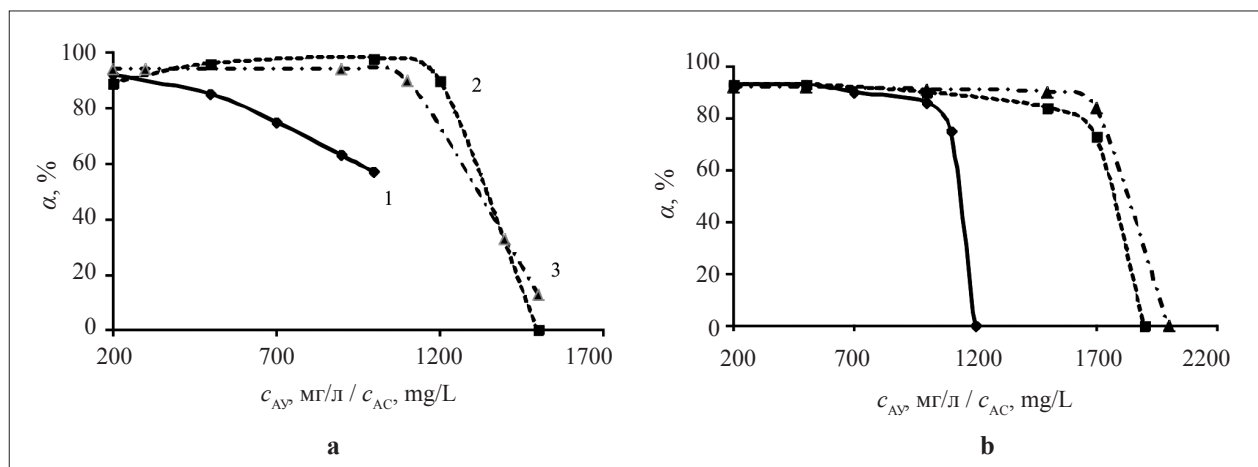


Рис. 5. Зависимость степени извлечения угля (α) от его концентрации (c_{AV}) в растворе после сорбции Fe^{3+} (а) и Al^{3+} (б) из растворов солей при добавлении флокулянтов: 1 – Na_2SO_4 ; 2 – $NaCl$; 3 – $NaNO_3$; $c(Fe^{3+}) = 25$ мг/л; $c(Al^{3+}) = 15$ мг/л

Fig. 5. Dependence of the degree of coal recovery (α) on its concentration (c_{AV}) in the solution after the sorption of Fe^{3+} (а) and Al^{3+} (б) from salt solutions with the addition of flocculants: 1 – Na_2SO_4 ; 2 – $NaCl$; 3 – $NaNO_3$; $c(Fe^{3+}) = 25$ mg/L; $c(Al^{3+}) = 15$ mg/L

из растворов солей нитрата и хлорида натрия при добавлении флокулянтов катионного и неионного типов можно извлечь отработанный сорбент с ионами Fe^{3+} в количестве до 1 г/л, а сорбент с ионами Al^{3+} – до 1,6 г/л. Следует отметить, что остаточная концентрация ионов металлов в растворах после электрофлотационной обработки не превышает нормы ПДК для сброса сточной воды в водоём рыбохозяйственного назначения.

Заключение

На основании проведённых исследований были получены изотермы адсорбции Fe^{3+} и Al^{3+} из растворов нитрата, хлорида и сульфата натрия на порошковом углеродном сорбенте и сделано предположение о механизмах сорбции. Установлено, что ионный состав раствора существенно влияет как на эффективность сорбционного извлечения металлов, так и на электрофлотационный процесс извлечения отработанных сорбентов.

На основании полученных значений электрокинетического потенциала частиц угля в растворах солей выбраны флокулянты, при использовании которых эффективность электрофлотационного процесса извлечения отработанного сорбента возрастает во всём исследуемом диапазоне значений pH. Установлен диапазон начальных концентраций сорбента в растворах солей, в котором степень электрофлотационного извлечения угля выше 90%.

Таким образом, использование комбинированного метода, включающего в себя сорбционную обработку раствора с последующим извлечением отработанного сорбента в процессе электрофлотации, является экономически эффективным решением для очистки и повторного использования сточных вод и технологических растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева (проект 3-2020-003).

References

1. Kolesnikov A.V., Kryuchkova L.A., Kisilenko P.N., Kolesnikov V.A. Electroflotation extraction of heavy non-ferrous metal ions in the composition of multicomponent mixtures from waste waters of electroplating industries // *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2015. V. 23. No. 4. P. 43–50 (in Russian).
2. Nester A.A., Nikitin O.O., Romanishina O.V., Mysliborskiy V.V., Ataev S.V., Tyutyunnik O.S., Gordiy N.M. Economic effect of environmental safety of galvanic production // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 86–92 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-086-092
3. Lach J. Influence of sulphate and chloride anions presence on sorption magnitude of chromium Cr(VI) // *Engineering and Protection of Environment*. 2002. V. 5. No. 2. P. 137–148.
4. Kyriakopoulos G., Doulia D. Adsorption of pesticides on carbonaceous and polymeric materials from aqueous solutions: a review // *Separation and Puri-*

fication Reviews. 2006. V. 35. No. 3. P. 97–191. doi: 10.1080/15422110600822733

5. López-Ramón M.V., Fontecha-Cámara M.A., Álvarez-Merino M.A., Moreno-Castilla C. Removal of diuron and amitrole from water under static and dynamic conditions using activated carbons in form of fibers, cloth, and grains // *Water Research*. 2007. V. 41. No. 13. P. 2865–2870. doi: 10.1016/j.watres.2007.02.059

6. Álvarez-Merino M. A., López-Ramón V., Moreno-Castilla C. A study of the static and dynamic adsorption of Zn(II) ions on carbon materials from aqueous solutions // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. V. 288. No. 2. P. 335–341. doi: 10.1016/j.jcis.2005.03.025

7. Schwentner G., Kremp W., Mauritz A., Hein A., Metzger S., Rößler A. Spurenstoffelimination in den Klärwerken Böblingen-Sindelfingen und Mannheim // *Gemeindetag Baden-Württemberg*. 2013. V. 5. P. 193–201 (in German).

8. Löwenberg J., Zenker A., Krahnstöver T., Böhler M., Baggenstos M., Koch G., Wintgens T. Upgrade of deep bed filtration with activated carbon dosage for compact micropollutant removal from wastewater in technical scale // *Water Res.* 2016. V. 94. P. 246–256. doi: 10.1016/j.watres.2016.02.033

9. Meinel F., Zietzschmann F., Ruhl A.S., Sperlich A., Jekel M. The benefits of powdered activated carbon recirculation for micropollutant removal in advanced wastewater treatment // *Water Res.* 2016. V. 91. P. 97–103. doi: 10.1016/j.watres.2016.01.009

10. Krahnstöver T., Wintgens Th. Separating powdered activated carbon (PAC) from wastewater – Technical process options and assessment of removal efficiency //

Journal of Environmental Chemical Engineering. 2018. V. 6. No. 5. P. 5744–5762. doi: 10.1016/j.jece.2018.09.001

11. Gaydukova A., Kolesnikov V., Stoyanova A., Kolesnikov A. Separation of highly dispersed carbon material of OU-B grade from aqueous solutions using electroflotation technique // *Separation and Purification Technology*. 2020. No. 245. Article No. 116861. doi: 10.1016/j.seppur.2020.116861

12. Gaydukova A.M., Nenashva A.S., Kolesnikov V.A., Vetlugin N.A. The extraction of activated carbon from aqueous solution in the presence of organic and inorganic compounds by the electroflotation method // *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2021. V. 43. No. 2. P. 116–122. doi: 10.3103/S1063455X21020077

13. Kyzas G.Z., Matis K.A. Electroflotation process: a review // *Journal of Molecular Liquids*. 2016. V. 220. P. 657–664. doi: 10.1016/j.molliq.2016.04.128

14. Khelifa A., Moulay S., Naceur A.W. Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique // *Desalination*. 2005. V. 181. No. 1–3. P. 27–33. doi: 10.1016/j.desal.2005.01.011

15. Bande R.M., Prasad B., Mishra I.M., Wasewar K.L. Oil field effluent water treatment for safe disposal by electroflotation // *Chemical Engineering Journal*. 2008. V. 137. No. 3. P. 503–509. doi: 10.1016/j.cej.2007.05.003

16. Chen X., Chen G. Electroflotation // *Electrochemistry for the Environment* / Eds. C. Comninellis, G. Chen. Springer, New York, NY, 2010. P. 263–277. doi: 10.1007/978-0-387-68318-8_11

17. Adsorption from solution at the solid liquid interface / Eds. G. Parfit, C. Rochester. Moskva: Mir, 1986. 488 p. (in Russian).