

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОАГУЛЯНТОВ

Производства свинцово-цинковых аккумуляторов по интенсивности загрязнения окружающей среды ионами Pb(II) и Zn(II) и другими сопутствующими химическими элементами и их соединениями находятся на одном из первых мест, уступая лишь выплавке первичного и вторичного свинца. Мировое производство только свинцовых стартерных батарей превышает 100 млн. шт. в год. В каждой батарее содержится до 11 кг свинца [1]. Образующиеся шлаки в процессе утилизации отработанных аккумуляторов, содержат свинец в форме, растворимой в почве, что приводит к попаданию ионов свинца (II) в подземные воды [2]. Ионы свинца чрезвычайно токсичны по сравнению с другими тяжелыми металлами.

Таким образом, выделение свинца совместно с другими тяжелыми металлами из шлаков с последующей очисткой сточной воды является актуальной задачей. Наиболее перспективным и современным методом очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов является метод электрофлотации. Метод характеризуется высокой эффективностью, низкими энергозатратами, высокой скоростью протекания процесса очистки. При этом показано, что метод чувствителен к составу среды и физико-химическим характеристикам дисперсной фазы малорастворимых соединений металлов, подлежащих удалению из воды.

Известно, что электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений свинца индивидуально затруднено, степень извлечения ($\alpha_{эф}$) свинца не превышает 5%. При этом степень извлечения значительно увеличивается при использовании коагулянтов, в т.ч. малорастворимых соединений Fe(III) и Al(III) [3].

На первом этапе изучено влияние pH среды на растворимость гидроксидов цинка (II), свинца (II), железа (III) и алюминия (III). Установлено, что pH минимальной растворимости для соединений железа (III) и алюминия (III) находятся в интервале 6 – 9 и 6,5 – 7,5 соответственно. pH минимальной растворимости для соединений цинка (II) и свинца (II) находится в интервале pH 9 – 11. Таким

образом, совместное извлечение ионов Al(III), Zn(II) и Pb(II) из водных растворов возможно в интервале pH 7,5 – 8,5, совместное извлечение ионов Fe(III), Zn(II) и Pb(II) в интервале pH 8,5 – 9,5.

На втором этапе исследования изучен процесс совместного электрофлотационного извлечения дисперсной фазы многокомпонентных систем гидроксидов Fe(III)-Zn(II)-Pb(II) и Al(III)-Zn(II)-Pb(II). Соотношение металлов в исходном растворе 1:1:1, суммарная концентрация ионов металлов – 50 мг/л. Исходные растворы содержали Na₂SO₄ с концентрацией 1 г/л. Время проведения процесса электрофлотации – 10 минут, токовая нагрузка 0,4 А.

Степень электрофлотационного извлечения металлов из исследуемых растворов ($\alpha_{эф}$, %) рассчитывали как отношение разницы между исходной и конечной концентрациями металлов в растворе к их исходной концентрации (суммарно в дисперсной и ионной формах): $\alpha = [(C_0 - C_t) / C_0] \cdot 100\%$.

Полученные данные представлены на рисунках 1 и 2.

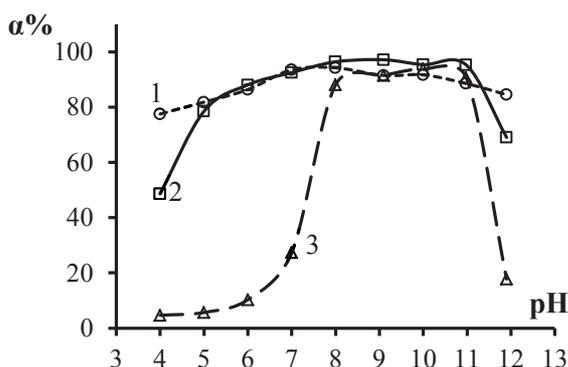


Рисунок 1 – Влияние pH на степень извлечения частиц дисперсной фазы Fe(III), Zn(II) и Pb(II) электрофлотационным методом:
1 – Fe(III); 2 – Pb(II); 3 – Zn(II)

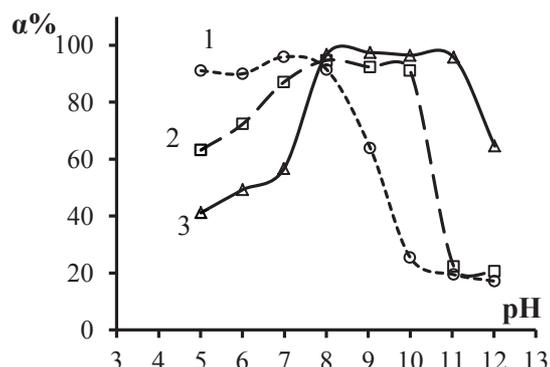


Рисунок 2 – Влияние pH на степень извлечения частиц дисперсной фазы Al(III), Zn(II) и Pb(II) электрофлотационным методом:
1 – Al(III); 2 – Pb(II); 3 – Zn(II)

Показано, что в общем случае кривые электрофлотационного извлечения Pb(II), повторяют кривые электрофлотационного извлечения Al(III) и Fe(III). При этом, в системе Al(III)-Zn(II)-Pb(II) в интервале pH 5 – 8 кривая электрофлотационного извлечения Pb(II) повторяет кривую извлечения Al(III). При дальнейшем повышении pH, гидроксид алюминия (III) переходит в форму растворимого

алюмината ($[Al(OH)_4]^-$), в результате чего кривая извлечения Pb (II) начинает повторять кривую электрофлотационного извлечения Zn (II).

Эффективное извлечение соединений свинца (II) можно объяснить сорбцией его ионов и частиц дисперсной фазы на поверхности частиц дисперсной фазы гидроксидов других металлов, присутствующих в растворе.

На основе полученных данных были выбраны оптимальные pH проведения электрофлотационного процесса. Для системы Al(III)-Zn(II)-Pb(II) оптимальное pH находится в интервале 7,5 – 8,5, для системы Fe(III)-Zn(II)-Pb(II) – 8,5 – 9,5. Показано, что максимальная степень электрофлотационного извлечения по всем металлам в системе Al(III)-Zn(II)-Pb(II) достигается через 4-5 минут, а в системе Fe(III)-Zn(II)-Pb(II) через 2-3 минуты после начала процесса. В обоих случаях степень извлечения металлов достигает 92 – 97 %.

Изучено влияние среднего гидродинамического диаметра (d_{av}) и электрокинетического потенциала (ζ) малорастворимых соединений Fe(III), Al(III), Zn(II), и Pb(II) на их электрофлотационную активность индивидуально и в составе трехкомпонентных систем (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние физико-химических характеристик дисперсной фазы малорастворимых соединений Fe(III), Al(III), Zn(II), и Pb(II) на их электрофлотационную активность индивидуально и в составе трехкомпонентных систем

Дисперсная фаза	d_{av} , мкм	ζ , мВ	$\alpha_{эф}$, %	$C_{ост(эф+ф)}$, мг/л
Однокомпонентные системы; pH(миним. растворим.)				
Al(III)	35-40	-5	97	0,37
Fe(III)	45-58	-8	97	0,5
Zn(II)	27-35	-4	97	0,9
Pb(II)	5-8	-8	≤ 5	4,90
Трехкомпонентная система Al(III)- Zn(II)-Pb(II); pH _{опт.}				
Al(III)	22-30	-4	92	0,5
Zn(II)			97	0,1
Pb(II)			95	$\leq 0,05$
Трехкомпонентная система Fe(III)- Zn(II)-Pb(II); pH _{опт.}				
Fe(III)	30-46	-6	91	0,17
Zn(II)			92	0,31
Pb(II)			97	0,09
$C_{\Sigma Me} = 50$ мг/л; $\tau_{эф} = 10$ мин; фильтр - синяя лента; $c(Na_2SO_4) = 1$ г/л				

Установлено, что использование Al(III) и Fe(III) в качестве коагулянтов значительно увеличивает эффективность очистки воды от ионов Pb(II) и Zn(II) методом электрофлотации с последующей фильтрацией. В составе трёхкомпонентных систем Al(III)-Zn(II)-Pb(II) и Fe(III)-Zn(II)-Pb(II) удаётся достичь очень эффективного удаления ионов Pb(II). В этом случае степень извлечения Pb(II) достигает 95 – 97 %, а остаточная концентрация свинца в фильтрате $C_{\text{ОСТ(эф+ф)}}$ – 0,05 – 0,09 мг/л. Абсолютное значение ζ -потенциала флотокомплекса Al(III)-Zn(II)-Pb(II) составляет -4 мВ, что ниже значений электрокинетических потенциалов, как в индивидуальных системах, так и в системе Fe(III)-Zn(II)-Pb(II) (-6 мВ).

Высокая эффективность очистки воды от Pb(II) обусловлена сорбцией его ионов и гидроксидов на поверхности гидроксидов Fe(III) и Al(III). В результате средний гидродинамический диаметр частиц дисперсной фазы многокомпонентных систем усреднён по сравнению с дисперсной фазой индивидуальных систем гидроксидов Fe(III) и Al(III). При этом, размер частиц образующихся флотокомплексов в многокомпонентных системах близок к размеру частиц гидроксидов Al(III) и Fe(III) соответственно в выбранном интервале pH.

Полученные данные актуальны для разработки процессов очистки сточных вод от токсичных ионов тяжёлых металлов. Дана оценка влияния физико-химических свойств дисперсной фазы на протекание электрофлотационного процесса очистки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.

ЛИТЕРАТУРА

1. Янин Е.П. Эколого-геохимические аспекты воздействия аккумуляторной промышленности на окружающую среду. Ресурсосберегающие технологии, 2002, № 18, с. 3-33.
2. Громова И.В., Гарипова Р.Р., Какуркин Н.П. Изучение вымывания свинца из шлаков, полученных при переработке отработанных аккумуляторных батарей. Успехи в химии и химической технологии, 2012, том XXVI, №8 (137), с. 58-60.
3. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И. и др. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий// под ред. В.А. Колесникова. М.: Химия, 2007. - 304с.