

УДК 541; 621. 359. 7

Очистка техногенных вод и технологических растворов от ионов тяжелых металлов и мышьяка

А. И. МАСЛИЙ¹, А. Г. БЕЛОБАБА¹, Г. Р. БОЧКАРЕВ², Г. И. ПУШКАРЕВА², К. А. КОВАЛЕНКО²¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: masliy@solid.nsc.ru

²Институт горного дела Сибирского отделения РАН, Красный проспект, 54, Новосибирск 630091 (Россия)

(Поступила 02.08.11; после доработки 28.09.11)

Аннотация

Исследован процесс очистки сложных многокомпонентных технологических растворов с использованием комбинированного сорбционно-электрохимического метода. На примере переработки техногенных растворов Беловского цинкового завода и сернокислотного цеха металлургического завода Уральской горно-обогатительной компании показана возможность комбинированного применения сорбционной и электрохимической стадий для эффективного извлечения ионов тяжелых металлов и мышьяка – вплоть до норм ПДК при сбросе растворов в канализацию. Это позволяет существенно снизить опасность техногенных растворов, улучшить экологическую обстановку предприятий и уменьшить потери металлов.

Ключевые слова: техногенные воды, тяжелые металлы, мышьяк, электролиз, проточные пористые катоды

ВВЕДЕНИЕ

Проблема очистки техногенных вод от ионов тяжелых металлов (ИТМ) актуальна для многих действующих и закрывшихся предприятий. Для ее решения эффективно использовать комбинированные физико-химические методы. Например, технология на основе электролиза с проточными пористыми катодами и сорбции на природном минерале брусите, опробованная при очистке промывных растворов ряда гальванических процессов (хроматирования, цинкования, меднения, никелирования и др.), позволяет извлечь металлы до уровня ПДК [1–3].

Рассмотренные авторами [1–3] промывные растворы были простыми по составу и содержали 1–2 вида удаляемых металлов. Однако в гидрометаллургии более распространены техногенные воды и технологические растворы сложного, полиионного состава, содержа-

щие наряду с ИТМ и высокотоксичные примеси, например мышьяк.

Цель данной работы – оценка эффективности использования комбинированного сорбционно-электрохимического метода для очистки сложных многокомпонентных технологических растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили реальные техногенные воды из отстойника Беловского цинкового завода (БЦЗ) и технологические растворы сернокислотного производства металлургического завода Уральской горно-обогатительной компании, дополнительно содержащие мышьяк.

Оценку эффективности электрохимического извлечения металлов на проточные пористые катоды проводили на лабораторной ус-

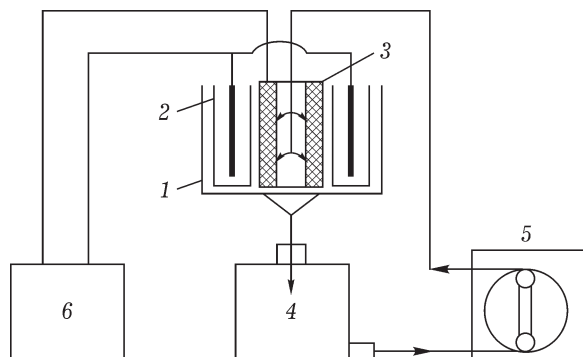


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной электролизной установки: 1 – электролизер, 2 – анодная камера, 3 – катодный блок, 4 – буферная емкость для раствора, 5 – перистальтический насос, 6 – источник питания.

тановке, состоящей из электролизера, насоса, буферной емкости для раствора и источника постоянного тока (рис. 1). В качестве проточных катодов применяли различные пористые материалы с фиксированной геометрической площадью поверхности (30 см^2): металлизированный синтепон [4], углеродные войлоки марок КНМ и ВНГ-30, железную вату. При практически одинаковых показателях войлок марки ВНГ-30 имеет более высокую (на порядок) электрическую проводимость по сравнению с КНМ [5]. Материал анода – графит. Для разделения катодных

и анодных пространств электролизера использовали анионообменную мембрану МА-40.

Концентрацию металлов в исходных и конечных растворах определяли атомно-эмиссионным методом (спектрометр с индуктивно связанной плазмой IRIS Intrepid II XSP, фирмы Thermo Fisher Scientific, США). Ошибка определения металлов составляла 0.03–1.5 %. Для экспрессного определения меди и цинка в ходе электролиза использовали вольтамперометрию на графитовом обновляемом электроде [6]. Электролиз техногенных растворов проводили в циркуляционном режиме при фиксированной объемной скорости потока 18 л/ч, объем обрабатываемой порции раствора был равен 1 л. Все значения потенциалов приведены относительно хлор-серебряного электрода сравнения.

Исследования возможности сорбционного извлечения ИТМ и мышьяка из техногенных растворов сложного состава проводили с использованием природного и термически модифицированного брусита. Ранее сообщалось [7] о высоких сорбционных свойствах брусита по отношению к ИТМ. Брусит – минерал класса гидроксидов, имеет слоистую структуру, химическая формула $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Сорбционная способность минерала по отношению

ТАБЛИЦА 1

Исходный и конечный составы раствора БЦЗ при различных условиях электролиза

Металлы	Концентрация металлов, мг/л					
	Исходный р-р	Растворы после электролиза				
		1	2	3	4	5
Cu	750	30	1.2	9.0	0.3	0.3
Zn	400	150	19.6	173	8.8	9.8
Pb	5	4	1.3	3.0	0.4	0.4
Mn	24	16	4.7	23	13.0	6.0
Al	15	14	0	8.0	0	0
Ni	5	5	0.5	4.0	0.7	0.7
Cd	3	3	0.4	0.9	0.4	0.3
Fe	2	2	0	780	0	0
Co	1	1	0.26	1.6	0.3	0.2
pH	4.3	1.3	7.0	2.1	8.0	7.1

Примечание. Условия электролиза: растворы № 1, 2: пористый катод из металлизированного синтепона; $I = 3 \text{ А}$, $\tau = 60 \text{ мин}$, электролиз без разделения (р-р № 1) и с разделением (р-р № 2) электродных пространств; р-ры № 3, 4: пористый катод из железной ваты; $I = 2 \text{ А}$, $\tau = 60 \text{ мин}$, электролиз без разделения (р-р № 3) и с разделением (р-р № 4) электродных пространств, $\phi = -1.5 \text{ В}$, $\tau = 60 \text{ мин}$; р-р № 5: пористый катод из углеродного войлока КНМ, разделение электродных пространств, $\phi = -1.6 \text{ В}$, $\tau = 60 \text{ мин}$.

к металлам в монорастворах и при их совместном присутствии варьирует от 900 до 115 мг/г и уменьшается в следующем ряду: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Mn}$. Термическая обработка брусита приводит к образованию модифицированных форм минерала с “дефектной” кристаллической структурой и развитой удельной поверхностью, которые по сорбционной емкости существенно отличаются от природных образцов [8].

Эксперименты по сорбции проводили в статических условиях методом переменных концентраций, для чего брусит с размером зерен 10–50 мкм добавляли в раствор, перемешивали его на магнитной мешалке в течение 30 мин и отделяли твердую фазу фильтрованием. Кинетика процесса сорбции в статическом режиме увеличивается в 30–50 раз, если перемешивание раствора с бруситом проводить с помощью ультразвукового диспергатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Переработка техногенных растворов Беловского цинкового завода

Более детальные данные о составах исходного раствора БЦЗ и конечных растворов после электролиза при различных условиях экспериментов приведены в табл. 1. Видно, что основные макрокомпоненты растворов БЦЗ – медь и цинк, содержание которых равно 400 и 750 мг/л соответственно. Содержание остальных металлов в растворе значительно ниже и находится на уровне 1–20 мг/л.

Катодная поляризационная кривая исходного раствора БЦЗ приведена на рис. 2 (кривая 1). Методом добавок установлено, что на катодных поляризационных кривых в области потенциалов менее 0.1 В выделяется медь, при $\varphi < -1.2$ В – цинк, а при φ отрицательнее -1.4 В начинается интенсивное выделение H_2 . Приведенные здесь же катодные поляризационные кривые для различных моментов времени отражают динамику извлечения меди и цинка на катод из металлизированного синтепона, отделенного от анода ионообменной мембраной.

Из данных табл. 1 также следует, что эффективность электрохимического извлечения Cu и Zn существенно зависит от разделения электродных пространств. При электролизе без разделения катодной и анодной камер

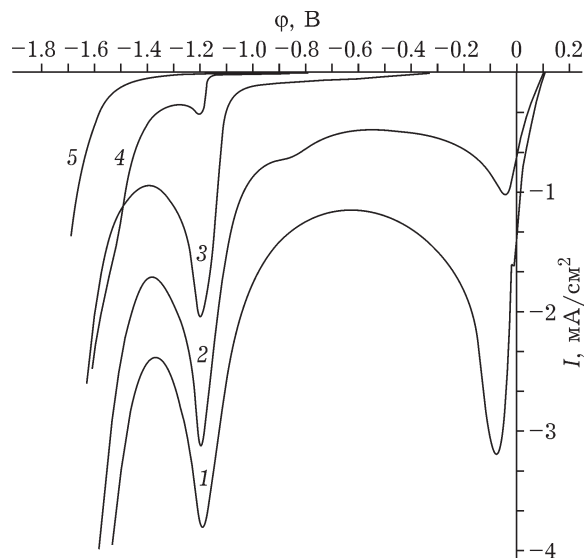


Рис. 2. Извлечение Cu и Zn из техногенного раствора БЦЗ на катод из металлизированного синтепона (электролиз с разделением электродных пространств, гальванический режим, $I = 3$ А): 1 – исходный раствор, 2–5 – раствор через 15 (2), 30 (3), 45 (4) и 60 мин (5) обработки.

процесс сопровождается подкислением раствора до pH 1.3 за счет выделения O_2 на аноде и образования ионов H^+ . Это облегчает выделение водорода на катоде, способствует снижению катодного выхода по току и резкому уменьшению степени извлечения Cu и Zn независимо от природы катода. Остаточное содержание меди составляет 9–30 мг/л, а цинка – 150–173 мг/л. При использовании в качестве проточного катода железной ваты наблюдается значительное растворение железа в кислой среде (его концентрация возрастает с 2 до 780 мг/л), что указывает на бесперспективность данного материала для электрохимической обработки этих растворов без разделения электродных пространств.

Разделение электродных камер анионообменной мембраной устраняет источник подкисления растворов вблизи анода и за счет параллельного выделения водорода на катоде приводит к подщелачиванию католита до pH 10–10.5 и существенно повышает степень извлечения металлов. Так, медь при этом извлекается до 0.3–1 мг/л, а остаточная концентрация цинка снижается до 19 мг/л, что значительно меньше по сравнению с кислыми растворами. Сравнивая между собой различные пористые катоды, следует отметить,

ТАБЛИЦА 2

Влияние pH на эффективность извлечения металлов из техногенного раствора БЦЗ реагентным способом

Металлы	Содержание металлов, мг/л				
	Исходное		Остаточное		
	pH раствора				
	4.1	7.0	8.0	9.0	10.5
Al	15	0	0	0.01	0.07
Cd	3	2.32	1.18	0.01	0.03
Co	1	0.77	0.32	0.004	0.05
Cu	750	15.5	4.5	0.06	2.10
Fe	2	0	0	0	0.01
Mn	24	7.9	3.8	0.01	0.08
Ni	5	2.85	0.20	0.002	0.016
Pb	5	0.07	0.04	0.02	0.01
Zn	400	99.2	17.5	0.06	1.21

что в условиях разделения электродных пространств все они обеспечивают близкие показатели извлечения металлов. Однако наиболее низкие остаточные концентрации наблюдаются в случае использования КНМ. Скорее всего, это связано с более высокой удельной поверхностью КНМ и ростом его проводимости по мере осаждения металла. Наряду с улучшением условий работы пористого катода за счет смещения в катодную область потенциала выделения H_2 из-за подщелачивания раствора повышение степени извлечения может быть частично связано с химическим осаждением металлов в виде гидроксидов. Это подтверждают результаты реагентной очистки растворов

БЦЗ, полученные при различных значениях pH, что корректируется добавлением к ним раствора щелочи NaOH (табл. 2).

Видно, что уже при pH 7.0 практически полностью осаждаются Al и Fe, а также 98 % Cu, 75 % Zn и около 50 % остальных металлов. При увеличении кислотности раствора до pH 8.0 степень извлечения меди возрастает до 99.4 %, Zn – до 96 %, Cd – до 66 %, Co – до 73 %, Mn – до 86 %, Ni – до 84 %. При pH 9.0 происходит практически полное извлечение из техногенного раствора всех металлов. Дальнейшее увеличение кислотности до pH 10.5 приводит к снижению показателей извлечения из-за частичного растворения гидроксидов металлов. В этой связи оптимальная величина pH раствора при реагентной очистке составляет pH 9.

Из данных табл. 1 следует, что при всех испытанных вариантах электрохимического извлечения остаточные концентрации ИТМ в растворах после электролиза превышают ПДК на сброс в канализацию Новосибирска (табл. 3). Следовательно, необходимо проводить дополнительную очистку этих стоков. Предложенный авторами сорбционно-электрохимический метод предполагает использование сорбционной очистки на брусите. С этой целью растворы № 3, 4 (см. табл. 1) были объединены, затем в отдельные порции этого раствора (объемом 1 л) добавили 2 г/л природного брусита или 1 г/л – модифицированного брусита. Результаты анализа раствора до и после сорбции приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Изменение химического состава техногенного раствора БЦЗ после электролиза и сорбционной доочистки на природном и модифицированном брусите

Металлы	Содержание металлов, мг/л			ПДК, мг/л
	Очищенный р-р после электролиза	Природный брусит	Модифицированный брусит	
Cd	0.35	0.004	0.009	0.1
Co	0.23	0.04	0.0007	0.1
Cu	0.75	0	0.01	0.1
Fe	0	0	0	1.0
Mn	5.9	1.6	0.0008	0.3
Ni	1.45	0.1	0.003	0.1
Pb	0.85	0.03	0.06	0.1
Zn	15.1	0.02	0.0086	0.1

ТАБЛИЦА 4

Состав исходного раствора и растворов после удаления мышьяка, при электролизном извлечении ИТМ и после сорбционной доочистки на брусите. Электролиз с проточным катодом из углеволокнистого войлока марки ВНГ-30, $\varphi = -0.9$ В

Металлы	Содержание металлов, мг/л		Продолжительность электролиза, ч				Сорбционная очистка			
	Исходный р-р	После удаления As	1	2	3	4	I	E, %	II	E, %
Al	47	4.2	4.5	4.8	4.7	5.0	0.06	98.8	0.06	98.8
As	50.3	5.8	6.3	5.3	4.0	3.6	0	100	0	100
Cr	20	0.3	0.7	0.7	0.6	0.7	0	100	0	100
Cu	1139	926	496	129	64	3.2	0.13	95.9	0.05	98.4
Fe	419	94	67	66	68	77	0	100	0	100
Mn	16	2.2	1.8	1.8	1.6	1.6	1.6	0	1.6	0
Ni	20.8	0.9	6.1	6.6	6.8	7.6	0	100	0	100
Pb	4.9	2.9	2.7	2.0	1.0	0.7	0.02	97.1	0.02	97.1
pH	1.1	1.0	0.9	0.8	0.8	0.7	4.9	–	4.9	–

Примечание. I – природный брусит (2 г/л), II – модифицированный брусит (1 г/л); E – степень сорбционного извлечения металла.

Видно, что сорбционная доочистка растворов модифицированным бруситом проходит очень эффективно, позволяет извлечь макрокомпоненты (Cu и Zn) до уровня ПДК и существенно снизить концентрации других вредных примесей (Cd, Co, Mn, Ni, Pb). Таким образом, использование модифицированного брусита позволяет получить более чистые сточные воды при вдвое меньшем расходе сорбента.

Переработка техногенных растворов сернокислотного производства, содержащих мышьяк

Техногенные растворы сернокислотного производства отличаются сложным ионным составом, высокой концентрацией меди (≥ 1000 мг/л), серной кислоты (pH ≈ 1) и мышьяка (до 50 мг/л) (табл. 4).

В процессе очистки таких стоков в первую очередь ставится задача выделить

мышьяк из раствора в виде труднорастворимого соединения, пригодного для захоронения. Известно, что соединения мышьяка с магнием относятся к классу труднорастворимых соединений ($IP_{Mg_3(AsO_4)_3} = 2.1 \cdot 10^{-20}$) [9]. Данные [10] подтверждают устойчивость в водной среде соединений, образующихся в результате сорбции мышьяка на брусите. Кроме того, следует отметить высокие щелочные свойства брусита, благодаря которым его можно использовать для нейтрализации кислых растворов.

В результате проведенных исследований определены условия, при которых добавление брусита в раствор, содержащий As и ИТМ, позволяет выделить мышьяк в труднорастворимые соединения с магнием, железом ($IP_{FeAsO_4} = 5.8 \cdot 10^{-21}$) [9] и минимальным содержанием других металлов. В табл. 4 приведен химический состав техногенного раствора после выделения мышьяка, а в табл. 5 – состав полученных осадков. Остаточные кон-

ТАБЛИЦА 5

Состав осадков с мышьяком, полученных при сорбционной очистке с использованием природного и модифицированного брусита

Брусит	Расход сорбента, г/л	Состав осадка, %						
		As	Mg	Fe	Cu	Pb	Zn	Mn
Природный	3.5	1.63	6.61	27.43	12.25	9.54	0.18	0.01
Модифицированный	2.0	4.21	16.63	18.86	3.23	6.62	0.25	0.03

центрации мышьяка в данном примере составляют 5,8 мг/л; в зависимости от состава раствора и расхода брусита они могут изменяться от следовых концентраций до 4–6 мг/л (при ПДК = 0,05 мг/л). Содержание меди уменьшилось на 19 %, железа – на 98 %.

После извлечения основной массы мышьяка и железа бруситом растворы становятся слабокислыми (рН 4–5). Это снижает эффективность электролизной очистки этих растворов от ИТМ из-за блокирования рабочей поверхности пористого электрода хлопьями гидроксидов и заиливания пор катода. В этой связи для исключения гидратообразования растворы после удаления мышьяка подкисляли до рН ≈ 1. Скорость извлечения Си из таких растворов значительно выше, и за 4 ч концентрация меди снижается с 955 до 3 мг/л (см. табл. 4). Здесь же представлена динамика извлечения и других металлов на катод из углеродного войлока марки ВНГ-30. Поскольку остаточная концентрация ИТМ превышает ПДК, необходимо проводить дополнительную сорбционную очистку бруситом. Как видно из данных табл. 4, сорбционная доочистка растворов бруситом обеспечивает высокую степень извлечения ИТМ: до уровня ПДК, установленного для растворов, сбрасываемых в канализацию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на примере переработки техногенных растворов Беловского цинково-

го завода и сернокислотного цеха металлургического завода Уральской горно-обогатительной компании показана возможность комбинированного использования сорбционной и электрохимической стадий для эффективного извлечения ИТМ и мышьяка, вплоть до норм ПДК при сбросе растворов в канализацию. Это позволит существенно снизить опасность техногенных растворов, улучшить экологическую обстановку предприятий и уменьшить потери металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Бочкарев Г. Р., Пушкарева Г. И., Маслий А. И., Белобаба А. Г. // Цв. металлы. 2008. № 1. С. 19.
- 2 Маслий А. И., Белобаба А. Г., Пушкарева Г. И., Бобылева С. А. // ФТПРПИ. 2004. № 6. С. 98.
- 3 Белобаба А. Г., Маслий А. И., Бочкарев Г. Р., Пушкарева Г. И. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2004. № 3. С. 25.
- 4 Пат. 2178017 РФ, 2002.
- 5 Варенцов В. К., Жеребилов А. Ф., Малей М. Д. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. Вып. 17. С. 120.
- 6 Клетенник Ю. Б., Полякин Л. Ю., Тарасова В. А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1985. Вып. 5. С. 63.
- 7 Г. Р. Бочкарев, Пушкарева Г. И. // ФТПРПИ. 1998. № 4. С. 72.
- 8 Пушкарева Г. И., Бобылева С. А. // ФТПРПИ. 2003. № 6. С. 45.
- 9 Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии: Справ. изд. 6-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1989.
- 10 Бочкарев Г. Р., Пушкарева Г. И., Коваленко К. А. // ФТПРПИ. 2010. № 2. С. 102.