



СОЧНЫЕ РУДЫ

Комплексный подход к очистке сточных вод

Процесс образования зелей гидроксида железа можно рассматривать состоящим из трех взаимосвязанных стадий: гидролиза, возникновения зародышей твердой фазы, роста зародышей и превращения их в частицы, образующие микрогетерогенную систему коагуляцией первичных частиц. В первой стадии гидролиза при координации молекул воды ионами металла образуются гидросокомплексы вида $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6 \text{OH}^{2+}$. Для гидроокисей тяжелых металлов характерной формой в присутствии сульфат-ионов являются соединения типа $\text{MeSO}_4 \cdot n \text{Me}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В разбавленных растворах равновесие сдвигается в сторону образования простых гидратов. В результате коагуляционных процессов образуются сверхмицеллярные структуры гидратированных гидроксидов железа, обладающие огромной активной поверхностью, на которой могут сорбироваться различные загрязняющие воду вещества. Образующиеся флоккулы отличаются чрезвычайно развитой поверхностью и состоят из пространственных ячеек, внутри которых заключена вода, что определяет скорость их осаждения. Образование гидроокисей железа является сложным многофакторным процессом, зависящим от условий его протекания. В присутствии посторонних катионов металлов в структуру гидроокисей, помимо сорбированных элементов, может входить и катион металла, образуя общий металло-железо-гидроксидный комплекс вида $\text{Me}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Таким образом, частицы возникающих зелей имеют вид глобул с аморфным строением, со временем приобретающих кристаллическую структуру, что подтверждено электронно-микроскопическими, рентгенофазовыми исследованиями, а также ИК-спектроскопией.

Целью данной работы является оптимизация условий образования флокул при очистке сточных вод от ионов цветных металлов до значений ПДК, вывод их из систем флотацией и утилизация получаемого пенного продукта с применением экстракции.

МЕТОДЫ

Анализ методов теоретического расчета условий коагуляции показал, что использование их возможно в определенных системах при существенном ряде ограничений, что резко снижает их практическую применимость для реальных систем. Поэтому для упрощения задачи оптимальное значение pH установлено экспериментально и равно 10,0 - 10,5, что удовлетворяет условиям гидролиза и коагуляции железа, а также ионов цвет-

Метод очистки сточных вод коагуляцией загрязняющих примесей с последующим удалением образующихся флокул является одним из основных вследствие дешевизны, сравнительной простоты аппаратного оформления, возможности эффективного удаления получаемых труднорастворимых соединений с их утилизацией. В работе в качестве основного коагулянта использовался железный купорос, имеющий целый ряд преимуществ по сравнению с сульфатом алюминия. Одним из основных преимуществ его использования является возможность применения $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в широком диапазоне значений pH.

ных металлов. Оптимальные значения - коагуляции и осаждения для железа находятся в области pH более 8, для ионов меди осаждение происходит в интервале pH= 6,5 - 11,0, для никеля и кобальта - pH= 8 - 12. В целом pH процесса зависит от природы металлов, концентрации их в растворе, наличия посторонних примесей и целого ряда физико-химических параметров. При значении pH 10 -10,5 мы наблюдали наиболее полное осаждение гидроксидов тяжелых металлов.

Эксперименты проводились в лабораторных условиях на водопроводной воде и растворах солей $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с концентрациями, соответственно по ионам металлов 5, 2 и 1 мг/л. В качестве коагулянта использовали железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и для усиления его действия применяли известковое молоко, приготовленное из окиси кальция. При проведении исследований отработаны условия, сочетающие оптимальные дозы коагулянтов, режим перемешивания, порядок подачи реагентов и обеспечивающие крупную хлопьеобразную структуру осадков с максимальной скоростью осаждения и выведением тяжелых металлов из раствора. Для наиболее полного представления процессов коагуляции при различных условиях ее проведения была использована схема, соединяющая фотокалориметр при прямой подаче компонентов в кювету и самописец. Экспериментально были подобраны длины волн 364 нм и 400 нм, относящиеся к ближней ультрафиолетовой области. При этих значениях длины волны цвет осаждающихся частиц не вносит ошибки в измерения. Для эффективного выделения образующихся флокул применена флотация, что позволило выделить Cu-Co-Ni продукт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

При наличии в растворе только коагулянта и щелочи при образовании осадка определяющее значение имеют только межионные взаимодействия в системе гидроксид-щелочь (рис. 1). Благодаря электрокинетиче-

ским свойствам окиси кальция образуются осадки с хорошими технологическими свойствами - с большой скоростью оседания, меньшим объемом технологического осадка. Причем, при оптимальных концентрациях солей железа и кальция определяющим становится соотношение железа и кальция, что связано с образованием кальциево-железо-гидроксидных комплексов регулярной структуры. Исследуя зависимость параметров процесса коагуляции от последовательности подачи реагентов в раствор, установлено (рис. 2), что наиболее оптимальным является одновременная подача солей железа и кальция в раствор, что снижает порог коагуляции до 10 секунд. Введение поверхностно-активных веществ (ПАВ) в очищаемую воду значительно увеличивает сорбционную способность образуемых флокул. Причем, и в этом случае наблюдается значительное влияние на порог коагуляции порядка подачи реагентов в раствор (рис. 3). Применение ПАВ помимо их влияния на коагуляционные процессы дает возможность использовать флотацию при осветлении оборотных вод и облегчает решение поставленной задачи - извлечения полезных компонентов из них. С этой целью процесс осветления оборотных вод был разбит на две стадии. Целью первой стадии было получение гидроксильных комплексов, содержащих ионы тяжелых металлов с максимальным их извлечением. Вторая стадия служила для достижения ПДК по содержанию ионов тяжелых металлов в очищаемой воде. Для чего здесь специально вводилась тонкодисперсная минеральная или органическая фазы. В этом случае определение порога коагуляции выходило за рамки возможностей эксперимента ($t_{\text{коаг.}} \leftrightarrow 1 \text{ сек.}$). В качестве таких фаз использовались тонкодисперсные апатит-нефелиновая руда, хвосты апатитового передела, шламы вермикулитовой руды, тонкоизмельченный вермикулитовый концентрат (сырой и обожженный), цеолит, шунгизит, зола тепловых



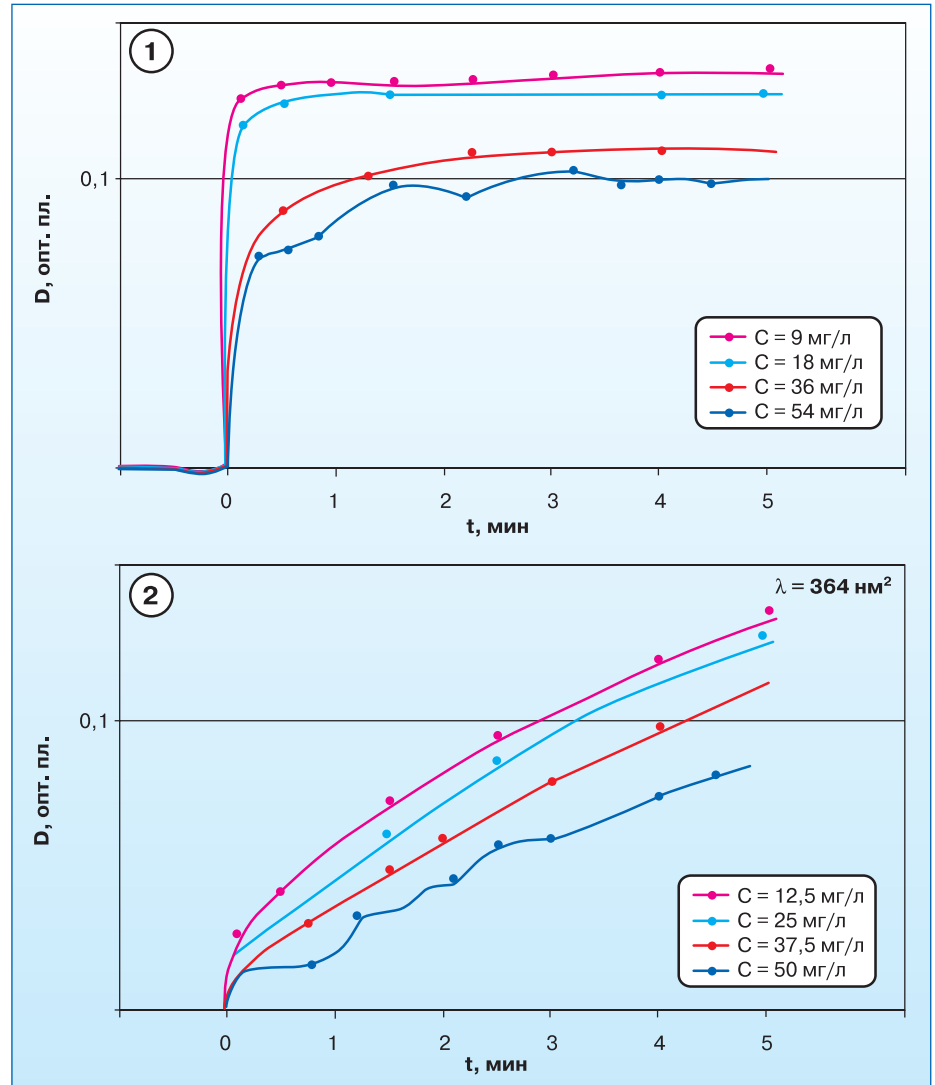
электростанций и т.д. Данные этих опытов приведены в таблице 1, а технологическая схема очистки сточных вод на рисунке 4.

Остаточная концентрация ионов кальция и наличие тонкодисперсной искусственной фазы во второй стадии значительно снижает необходимые концентрации коагулянта и щелочи при заметном улучшении результатов очистки. Адсорбция, поликонденсация на поверхности шламов, агрегация дисперсных комплексов - далеко не весь перечень процессов, происходящих при введении в систему такой фазы. Применение шламов позволило без труда достигнуть ПДК по содержанию ионов цветных металлов в очищенной воде.

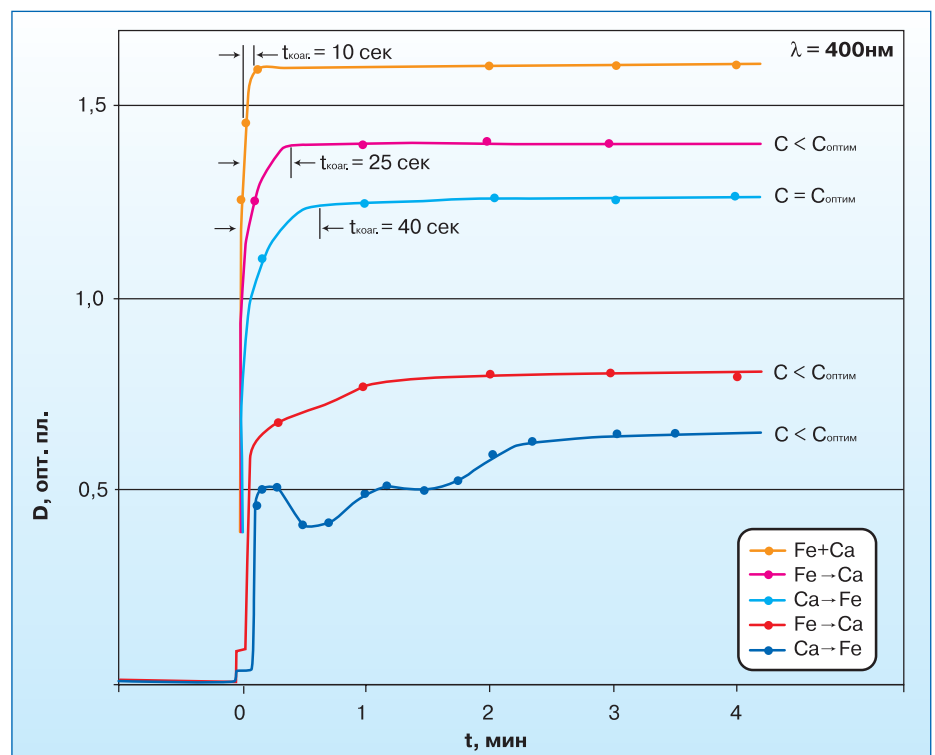
Полученный кобальт-медно-никелевый концентрат, перешедший в пенный продукт первой стадии очистки вместе с гидроокисью железа, подвергался экстракционной очистке. Процессы разделения кобальта, никеля, меди, марганца и других элементов в природных материалах или искусственных концентратах широко используются на практике и решаются различными способами. Помимо пирометаллургических методов для этой цели используются и гидрометаллургические, а именно методы селективного осаждения элементов и экстракционные. Экстракционные методы являются перспективными и могут использоваться применительно к растворам различного состава по концентрациям и соотношениям элементов. Для разделения кобальта (II), никеля (II), марганца (II) и железа (III) можно использовать экстракцию фосфорорганическими кислотами из слабокислых растворов. Эффективность извлечения и разделения элементов здесь улучшается при применении многоступенчатой экстракции, а также промывки металлсодержащих экстрактов специально подобранными составами водных растворов. Экстракцией удалось выделить из таких продуктов до 98% железа при введении процесса при pH равном 2, и 98,4% Mn (II), 91,4% Co (II), 83,1% Ni (II) и 52,8% Fe (III) при pH = 6. Полученные данные служат демонстрацией возможностей экстракционного метода, хотя и не являются оптимальными.

Известны и другие экстрагенты, используемые для извлечения и разделения цветных металлов и железа: карбоновые кислоты, гидразиды карбоновых и нафтеновых кислот, смеси органических соединений и т.д. Основными факторами, влияющими на эффективность процесса экстракции, являются величина равновесного значения pH раствора и соотношение объема водной и органической фаз. В ряде случаев отмечена зависимость разделения металлов от их соотношения в исходном растворе.

■ Рис. 1. Зависимость оптической плотности от концентрации Fe^{2+} (1), Ca^{2+} (2)



■ Рис. 2. Зависимость оптической плотности от порядка подачи реагентов





■ Таблица 1. Показатели очистки воды предлагаемым способом

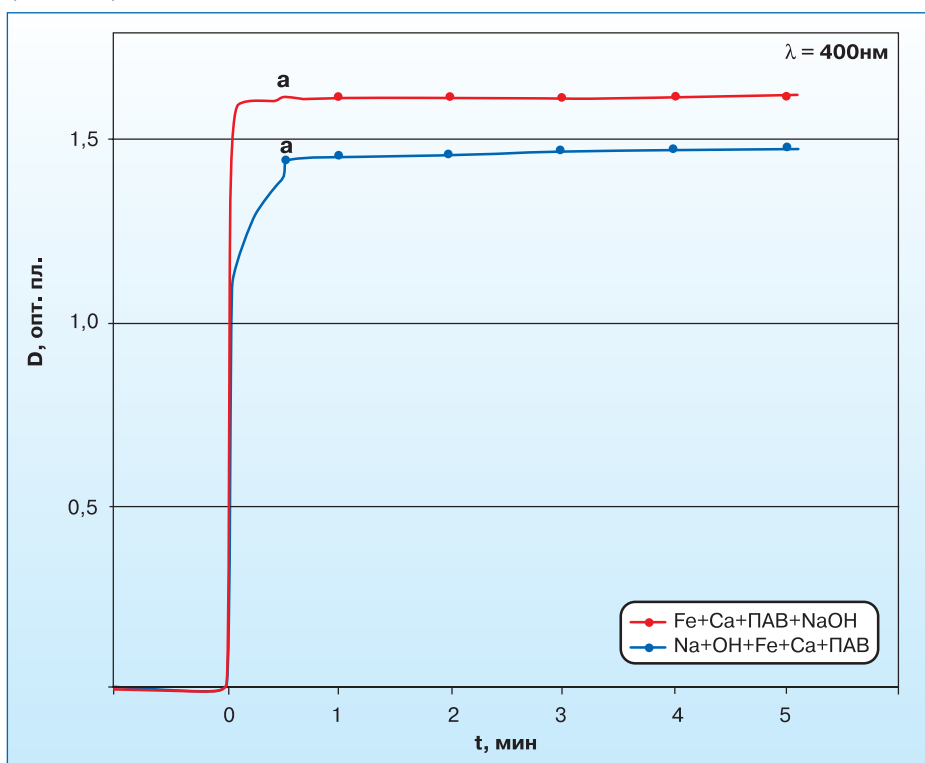
1 - я стадия								2 - я стадия									
Расход реагентов, мг/л			pH	Время коагуляции, сек.	Состав воды, мг/л			Минеральная взвесь реагентов, мг/л			Расходы		pH	Время коагуляции, сек.	Состав воды, мг/л		
FeSO ₄	CaO	ПАВ			Cu	Ni	Co	Наименование	Расход, мг/л	Крупность, мкм	FeSO ₄	ПАВ			Cu	Ni	Co
25	50	100	9,1	1	0,30	0,420	0,080	апатито-нефелин. руда	500	74	100	100	9,2	5	0,017	0,012	0,016
25	50	100	9,1	1	0,30	0,420	0,080	хвосты апатитового передела	200	100	50	70	9,3	10	0,010	0,013	0,024
50	50	70	9,6	2	0,83	0,300	0,036	шламы вермикулитовой руды	200	40	70	50	9,6	5	0,010	0,012	0,014
50	40	50	10,8	2	0,07	0,047	0,053	- « -	200	40	70	50	9,6	5	0,006	0,013	0,010
50	40	50	10,4	2	0,08	0,056	0,062	вермикулит. конц.	200	74	70	70	9,7	5	0,008	0,009	0,010
50	50	70	10,6	1	0,09	0,073	0,071	цеолит	70	40	70	70	9,6	3	0,010	0,012	0,010
50	50	70	10,6	1	0,09	0,073	0,071	шунгизит	50	40	70	70	9,8	3	0,010	0,009	0,010
50	50	70	10,6	1	0,09	0,07	0,071	вермикулит. конц. после обжига	100	40	70	70	10,0	2	0,006	0,008	0,010
50	50	70	10,6	1	0,09	0,07	0,071	зола тепловых электростанций	100	40	80	70	9,5	5	0,009	0,014	0,010
50	50	70	10,6	1	0,09	0,07	0,071	- « -	200	40	80	70	9,8	5	0,007	0,008	0,007

В практике применения экстракции известно, что из солянокислых растворов нейтральными кислородсодержащими экстрагентами Fe (III) экстрагируется значительно лучше, чем кобальт (II), никель (II) и медь (II), что может быть использовано при отделении железа от остальных элементов. Однако, здесь возникает проблема с оборотом раствора HCl и выделения концентрата цветных металлов и солянокислых металлов с высокой концентрацией свободной HCl ($\leftrightarrow 4$ M).

Сублаты, выделенные на первой стадии флотационной переработки сточных вод медноникелевого производства, содержали соединения Fe (III), Co (II), Cu (II) и Ni (II), легко растворимые в серной кислоте. Поэтому для изучения условий разделения элементов был приготовлен искусственный раствор H₂SO₄ состава (г/л): Co - 1,1; Ni - 4,24; Cu - 10,56; Fe - 63,12, моделирующий пенный продукт первой стадии, где соотношение этих элементов было равным 1:2:5:30.

При экстракции Ni (II) и Co (II) ранее было показано, что нейтрализация их аммиачной водой (25% NH₃) до

■ Рис. 3. Зависимость порядка подачи реагентов в технологии коагуляции (I стадия)





Чем Вам запомнился 2008 год? Чего Вы ждете от 2009 года?



**Генеральный директор МУП «Уфаводоканал»
Вячеслав ГОРДИЕНКО**

2008 год останется в истории Уфимского водоканала как год рекордного освоения инвестиций в капитальное строительство сооружений и сетей. За последние 10 месяцев освоено инвестиций в объеме 1 млрд. 240 млн. рублей с ростом в 2,5 раза к предыдущему году. Главный итог инвестиционной деятельности - это пуск в работу комплекса обработки осадка сточных вод на немецком оборудовании «Klein» и «Westfalia Separator» с уменьшением объема осадка в 70 раз.

Новый 2009 год приближает нас к осуществлению того, к чему мы готовились долгие годы. Во-первых, это запуск третьего блока очистных сооружений канализации, который позволит прекратить сброс неочищенных сточных вод в водоем. А во-вторых, начало строительства четвертого блока биологической очистки сточных вод с реальным источником финансирования. Реализация этих проектов позволит перейти от количественных факторов по очистке сточных вод к качественным показателям, и значительно сократить платежи за негативное воздействие на окружающую природную среду.

Хочу от всей души поздравить российских коллег с наступающим Новым годом и пожелать им успехов в предстоящем нелегком 2009 году.



**Директор
МУП «Горводоканал» г. Саров
(Нижегородская область)
Сергей ДЫДЫКИН**

Основная задача МУП «Горводоканал» - повышение качества услуг и увеличение надежности систем водоподготовки, водоснабжения и очистки сточных вод. В русле решения этой задачи в 2008 году введен в эксплуатацию преобразователь частоты тока, установлены устройства плавного пуска насосных агрегатов на насосной станции 2-го подъема, установлен менее энергоемкий насосный агрегат прежней производительности. Проведена реконструкция цеха обезвоживания осадка с переходом от технологии обезвоживания осадка на центрифугах на обезвоживание осадка с применением фильтр-прессов. Впервые в городе МУП «Горводоканал» начал устанавливать коммерческие приборы учета на сточную воду по промышленным предприятиям. За счет этого снизился уровень потерь воды в сетях, уменьшилась аварийность систем водоснабжения и водоотведения. В 2008 году Водоканал был награжден почетной грамотой министерства ЖКХ Нижегородской области за победу в областном конкурсе на «Лучшее предприятие, организация сферы ЖКХ по эффективности работы в новых экономических условиях по итогам работы за 2007 год».

В 2009 году будет продолжена работа по капитальному ремонту и реконструкции сетей с внедрением технологии бестраншейной замены труб с разрушением старой трубы. Планируется внедрение программы по гидравлическому моделированию работ водопроводных сетей. Будет реализован проект мониторинга состояния подземных вод на участке канализационных очистных сооружений города.

Поздравляю участников Российской ассоциации водоснабжения и водоотведения, а также всех наших коллег водоканальцев с наступающим Новым 2009 годом и Рождеством!

Пусть Новый год с собой несет
Удачу, счастье, процветание.
Пусть во всем всегда везет
И исполняются желанья!

**Председатель совета директоров
ЗАО «Фирма СИБИКО Интернэшнл»
Владимир РУБИН**



Для нас 2008 год - это, прежде всего, год ЭКВАТЭК. Масштабы выставки стали для нашей компании поистине новым вызовом, произошло значительное расширение программы сопутствующих мероприятий. ЭКВАТЭК - это уже не только выставка, но и конгресс, и три отдельные международные конференции. В принципе, мы справились, накопили бесценный опыт и готовимся к штурму новых вершин. В наступающем году в наших планах реализация двух не менее масштабных проектов: выставка и конгресс по управлению отходами и природоохранным технологиям «ВэйстТэк-2009», где значительное место будет уделено вопросам очистки сточных вод и управлению осадком, а также выставка и конференция «СитиПайп-2009» - «Трубопроводные системы коммунальной инфраструктуры: строительство, ремонт, диагностика, эксплуатация». Несмотря на кризис, надеемся на их успешное проведение и приглашаем всех в конце мая 2009 года в Москву на эти мероприятия. Желаем всем удачи, успехов и хорошего настроения в наступающем году!

**Директор МУП «Североморскводоканал»
Владимир КОЗИНСКИЙ**

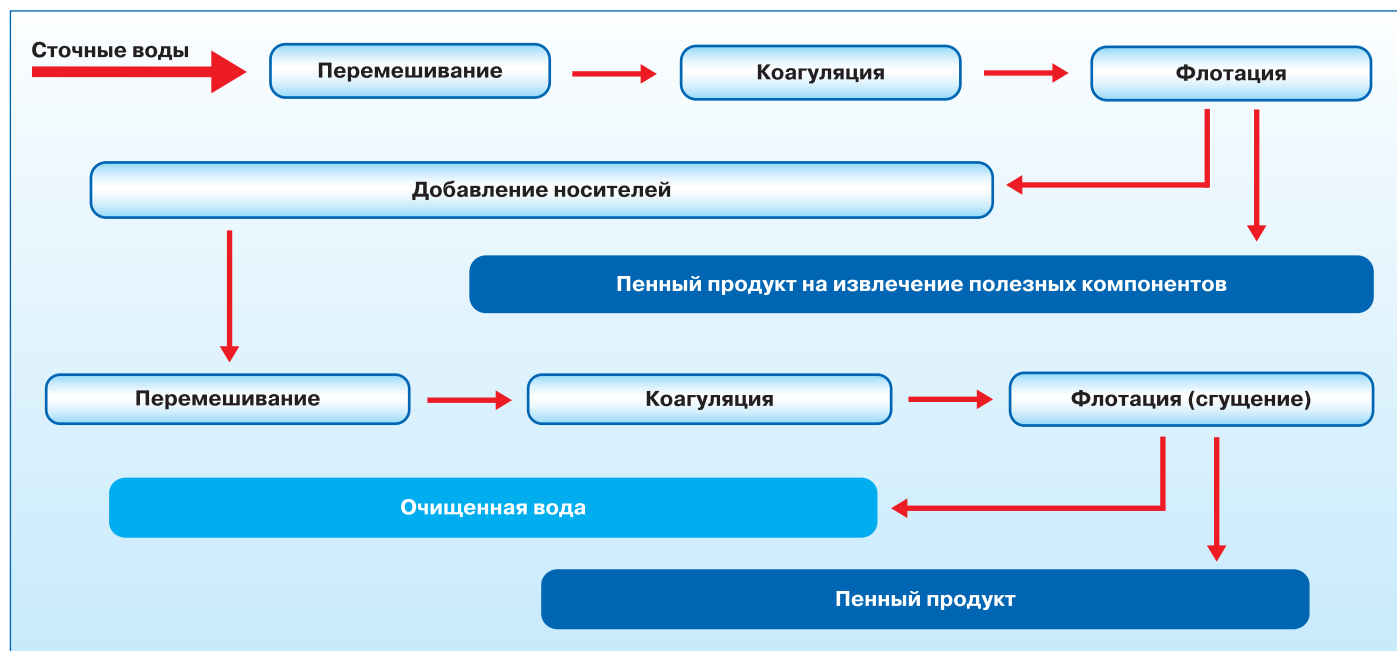
2008 год прошел под знаком 20-летия МУП «Североморскводоканал», хотя всей системе водоснабжения Североморска около 60 лет: более 40 лет эти вопросы решал Северный флот. Уходящий год был для нас трудным, был заполнен напряженной работой по поддержанию систем водоснабжения, водоотведения в рабочем состоянии. Построенные в 50-70-х годах водопроводы, канализационные системы изношены на 70-80%. И это в условиях Заполярья. Вот уже три года тарифы по водоснабжению и водоотведению ограничиваются Правительством РФ и субъектом федерации. В

то же время никаких дотаций на разницу между тарифами и реальными расходами водоканала местное самоуправление выделить не может. Поэтому у нас на повестке дня стоит вопрос о подготовке к акционированию предприятия.

Хотелось бы пожелать всем коллегам, как и своему предприятию, в 2009 году улучшить финансовое положение.



■ Рис. 4. Принципиальная схема очистки сточных вод



■ Таблица 2. Разделение Co(II), Ni(II), Cu(II) и Fe(III) из сернокислых растворов осаднением в присутствии аммонийных соединений (состав исходного раствора (г/л): Co - 2,1, Ni - 4,24, Cu - 10,56, Fe - 63,12 (объем - 95 мл)

[H ₂ SO ₄], г/л, в исходном растворе	Осадитель	pH _{равн}	Степень осаждения, %			
			Fe	Cu	Ni	Co
200	(NH ₄) ₂ SO ₄ - 100 г/л	- 0,7	65,9	21,1	44,2	24,6
200	(NH ₄) ₂ SO ₄ - 300 г/л	- 0,6*	88,6	81,7	99,8	93,8
100	NH ₄ OH - 18,5 мл	0,14	56,1	19,7	70,7	35,3
200	NH ₄ OH - 28,5 мл	1,34	29,6	53,5	64,0	71,6
200	NH ₄ OH - 32,5 мл	1,74	5,5	45,0	96,8	68,9
200	NH ₄ OH - 34,0 мл	2,0	< 1	40,5	95,5	69,4
50	NH ₄ OH - 19,0 мл	2,0	0,7	25,9	77,6	43,6
50	NH ₄ OH - 20,9 мл	2,7**	28,3	45,4	91,5	65,3

*) Большая масса кристаллического осадка за счет выпадения основной части Fe в осадок в виде железо-аммонийных квасцов.

**) Через 20 часов pH_{равн} 3,2 образуется желеобразная смесь раствора с осадком. Добавлением разбавленной H₂SO₄ значение pH довели до 2,7, при котором осадок отделяется от раствора.

pH = 2 приводит к селективному выделению в осадок кобальта и никеля, при этом состав осадка по данным химического и кристаллооптического анализов соответствует формуле (NH₄)₂Co(SO₄)₂ · 6 H₂O. Никель образует соль аналогичного состава. С учетом состава аммонийной соли кобальта и никеля можно было предположить, что при добавлении достаточного количества аммонийного иона, например, в виде сульфата аммония, в кислый раствор кобальта и никеля, также возможно образование подобного осадка. Однако, введение в сернокислый раствор кобальта, никеля, меди и железа (H₂SO₄ - 200 г/л) кристаллического сульфата аммония до концентраций 100 и 300 г/л не позволяет разделять элементы. Основа образующегося при этом осадка - железо-аммонийные квасцы (NH₄)₂SO₄ ·

Fe₂(SO₄)₃ · 24H₂O. Полученные данные показывают возможность отделения основного количества никеля и кобальта от железа, которое остается в растворе. При исходном соотношении элементов Co:Ni:Cu:Fe = 1:2:5:30 удалось выделить осадки с соотношением Co:Ni:Cu:Fe = 1:2,7:2,9:2,1, т.е. сконцентрировать цветные металлы в осадке. Данный концентрат может быть использован в основном процессе или для выделения чистых соединений кобальта, никеля и меди экстракционным методом.

Снижение концентрации H₂SO₄ с 200 до 50 г/л, достигаемое растворением сублатов в более разбавленной кислоте, позволит сократить расход аммиачной воды в 1,5 - 2,0 раза при сохранении высокой эффективности отделения концентрата цветных металлов от Fe(III).

Проведение флотационного выделения цветных металлов с использованием смеси железного купороса и известкового молока позволит уже на первой стадии процесса уменьшить содержание железа в сублате и получить на финише более богатые концентраты по кобальту, никелю и меди.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, очистка сточных вод в две стадии с использованием железного купороса и известкового молока позволяет в первой стадии выделять более 90% катионов цветных металлов с применением флотации. Вторая стадия служит для доведения их концентрации до ПДК и ниже, и здесь могут использоваться тонкодисперсные материалы наряду с коагулянтами. Из пенного продукта первой стадии экстракционными и осадительными методами можно выделить концентраты цветных металлов, представляющие практический интерес. Оптимизация условий разделительного процесса позволит выделить чистые соединения цветных металлов.

Александр Гершенкоп,
профессор, доктор
технических наук,
заместитель директора
по научной работе,
Владимир Скороходов,
доктор технических наук,
заведующий лабораторией
новых технологических
процессов и аппаратов,
Горный институт
Кольского научного центра
(КНЦ) РАН,
Анатолий Николаев,
член-корр. РАН,
заместитель директора
Института химии
и технологии редких элементов
и минерального сырья, КНЦ РАН,
Апатиты, Мурманская область