ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

Научный доклад:

РОЛЬ МЕЖФАЗНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ИНТЕНСИФИКАЦИИ И ПОВЫШЕНИИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦВЕТНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Зав. кафедрой ТНВ и ЭП **д.т.н., проф. Колесников В.А.**

ПРОБЛЕМА:
ЖИДКИЕ ТЕХНОГЕННЫЕ ОТХОДЫ В ПРОЦЕССЕ ОБРАБОТКИ СОВРЕМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ВОДА

Растворимые соли металлов
Ионы тяжёлых металлов: Cu, Ni, Zn, Cr, Fe, Al, Cd, Pb, Bi, Se, Te и др.
Дисперсные соединения: $Me(OH)_2$, $MeCO_3$, $Me_3(PO_4)_2$, MeO_X, MeS
Вода, pH = 3-11

ОТРАБОТАННЫЕ ТЕХНОЛОГИЧСКИЕ РАСТВОРЫ

Минеральные кислоты (щёлочи)
Растворимые соли
Ионы тяжёлых металлов: Cu, Ni, Zn, Cr, Fe, Al, Cd, Pb, Bi, Se, Te, ПАВ, масло, нефтепродукты, СОЖ

СТОЧНЫЕ ВОДЫ ПРОЦЕССА

Растворы + техническая вода
Объём 10-100 м³/ч
Токсические соединения ИТМ (5-20 компонентов, 10-1000 мг/л)
ПАВ, масла, СОЖ, нефтепродукты

Объекты исследования.

H_2O - (эл-т) - Газ (H_2, O_2) - Твёрдое (МХ) – Эмульсия

Системы:

1. Растворимые в воде соединения тяжёлых цветных металлов (Cu, Ni, Zn, Cd, Cr, Sn, Pb, Bi, Te, Sb, Cd)
2. Коллоидно-дисперсные системы неорганических соединений в воде ($Me(OH)_2$, $MeCO_3$, $Me_3(PO_4)_2$, MeS, $Me(OH)_{2X}*A_X$)
3. Органические компоненты: эмульсии, масла, ПАВ, нефтепродукты, полимеры
4. Электролиты: сульфаты, хлориды, карбонаты, фосфаты, сульфиды 1-100 г/л
5. Многокомпонентные системы: дисперсная фаза-эммульсия, дисперсная фаза-ПАВ Σме = 5 - 10

Физико-химические стадии электофлотационного процесса

Образование газовых пузырьков (O_2, H_2)

↓

Дисперсная фаза ИТМ

↓

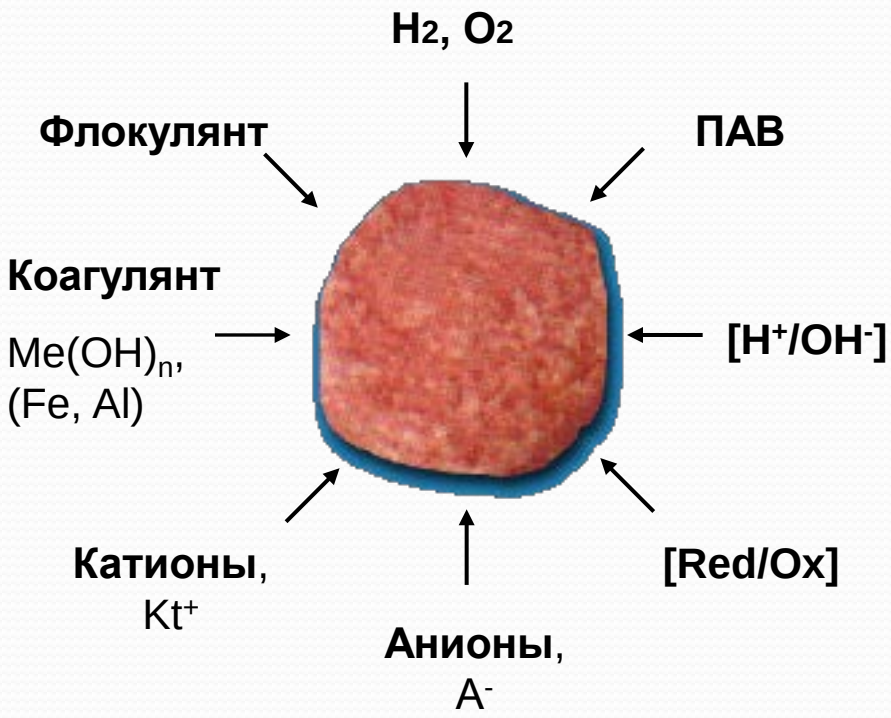
Флотокомплекс
«частица – пузырьки (O_2, H_2)»

↓

Всплытие флотокомплекса на поверхность

Основная цель:
извлечение коллоидно-дисперсной фазы, эмульсий ПАВ из водных сред

УПРАВЛЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЕМ ДИСПЕРСНОЙ ЧАСТИЦЫ:



- **Природа частицы** (Me^{+2}, MeA, $Me(OH)_{2-x}A_x$)
- **Поверхностные свойства частицы:**
- **Заряд частицы**
- **Размер частицы (∅ 1-1000 мкм)**
- **Соосаждение и коагуляция**

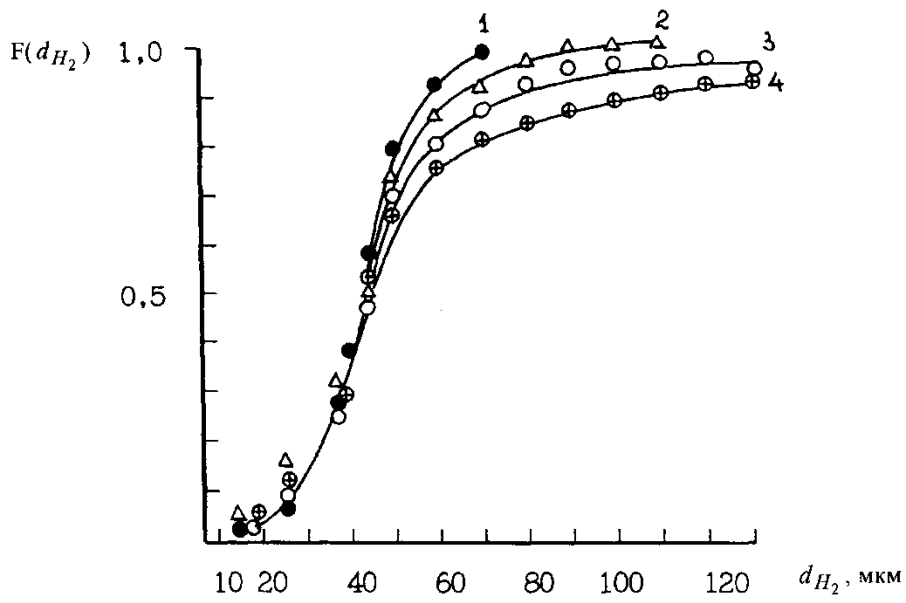
ЧАСТИЦА С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

УПРАВЛЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЕМ ПУЗЫРЬКА

Диаметр пузырька зависит от:

- Материала электрода (катод – Ni, Zn; анод – Pt, Co_3O_4 и др)
- токовой нагрузки (плотности тока);
- состава среды (ПАВ, концентрация, примеси, pH среды и др.);
- коалесценции в объёме раствора;
- расстояния от электрода

$\varnothing(H_2)$=10-40 мкм; $\varnothing(O_2)$=20-100 мкм



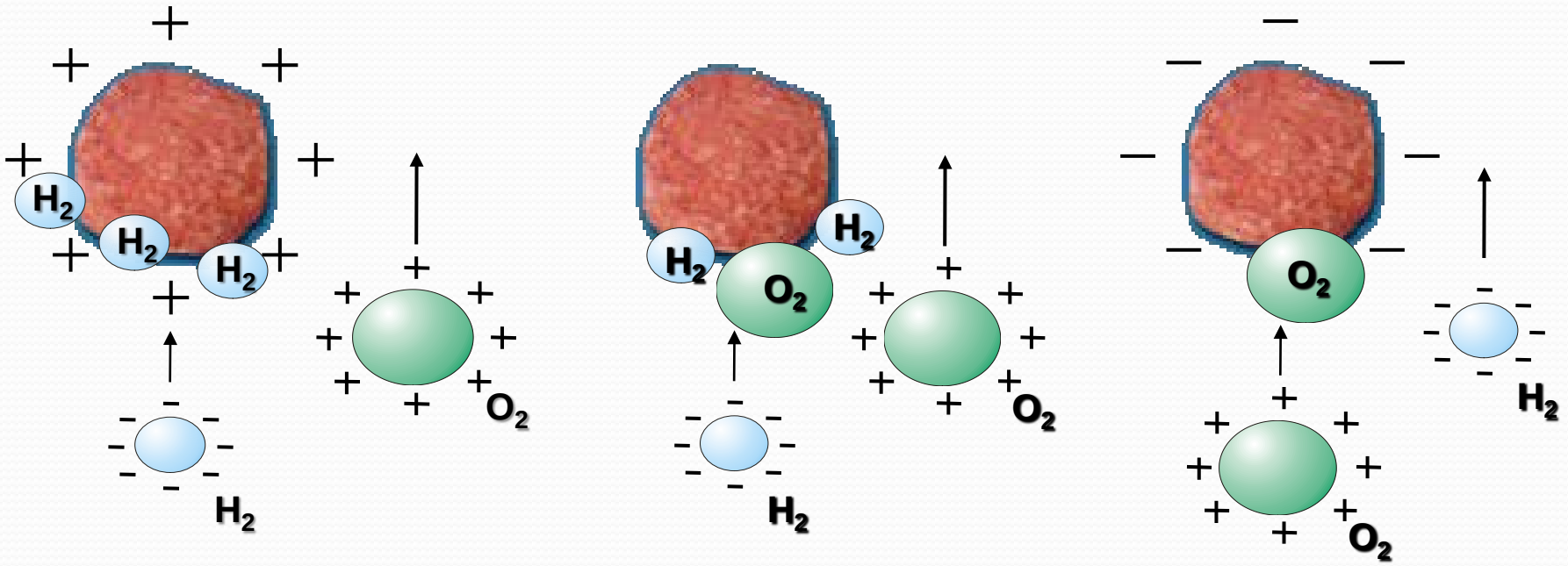
Интегральная функция распределения F пузырьков водорода по их диаметрам на никелевом катоде

УПРАВЛЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЕМ ФЛОТОКОМПЛЕКСА

(частица-пузырёк электролитического газа)

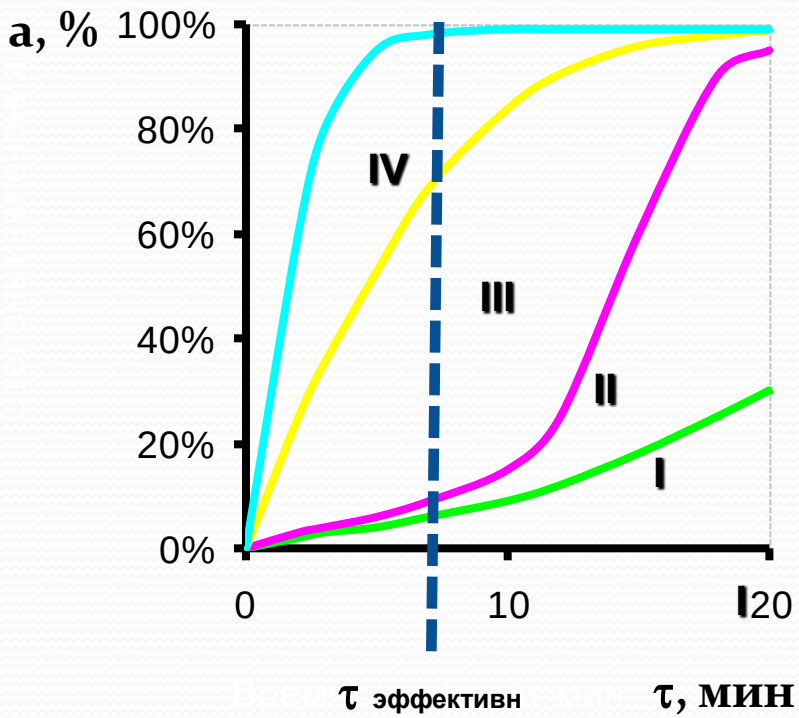
ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ЧАСТИЦЫ:

1) ζ> 0 **2) ζ = 0** **3) ζ < 0**



Влияние размера и заряда частицы

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА



I. Низкая эффективность электрофлотации

II. Торможение процесса на I этапе

III. Эффективный процесс

IV. Процесс в присутствии флокулянтов

$$\alpha = 1 - e^{-K\tau}$$

где:

$$K = \frac{0{,}15 \times I_v \times R_{частицы}}{R_{пузырька}}$$

τ - продолжительность процесса

I_v - объёмная плотность тока

$R_{пузырька}$ – размер пузырька

$R_{частицы}$ – размер частицы

$$\alpha = \frac{C_{исх} - C_{кон}}{C_{исх}} \cdot 100\,\%$$

α —> max Wэл —> min

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ (БЕЗ ФЛОКУЛЯНТОВ, pH = 9 - 11)

Me^{+n}	$Me(OH)_n$	$Me_x(CO_3)_x$	$Me_x(PO_4)_x$	Me_xS_x
$d_{ср}$, мкм	50 – 55	35 – 50	25 – 35	<1 – 50
< 10 мкм, %	1 – 4	2,5 – 6	6 – 11	4 – 100
ζ, мВ	+5 – -10	-5 – -15	-25 – -45	-25 – -55
Zn^{+2}	очень высокая	высокая	средняя	средняя
Cd^{+2}	очень высокая	высокая	средняя	-
Fe^{+3}	очень высокая	средняя	средняя	-
Cu^{+2}	высокая	высокая	средняя	не извлекается
Ni^{+2}	высокая	средняя	средняя	низкая
Al^{+3}	высокая	средняя	средняя	-
Cr^{+3}	низкая	низкая	низкая	-

I – очень высокая	$\alpha > 95$ %	$\tau < 5$ мин
II – высокая	$\alpha = 85\text{-}95$ %	$\tau < 10$ мин
III – средняя	$\alpha = 50\text{-}85$ %	$\tau > 30$ мин
IV – низкая	$\alpha < 50$ %	$\tau < 60$ мин
V – не извлекается	$\alpha < 10$ %	$\tau > 60$ мин

Подходы к интенсификации и повышению эффективности физико-химических методов обработки и обезвреживания жидких отходов

Направление исследований:

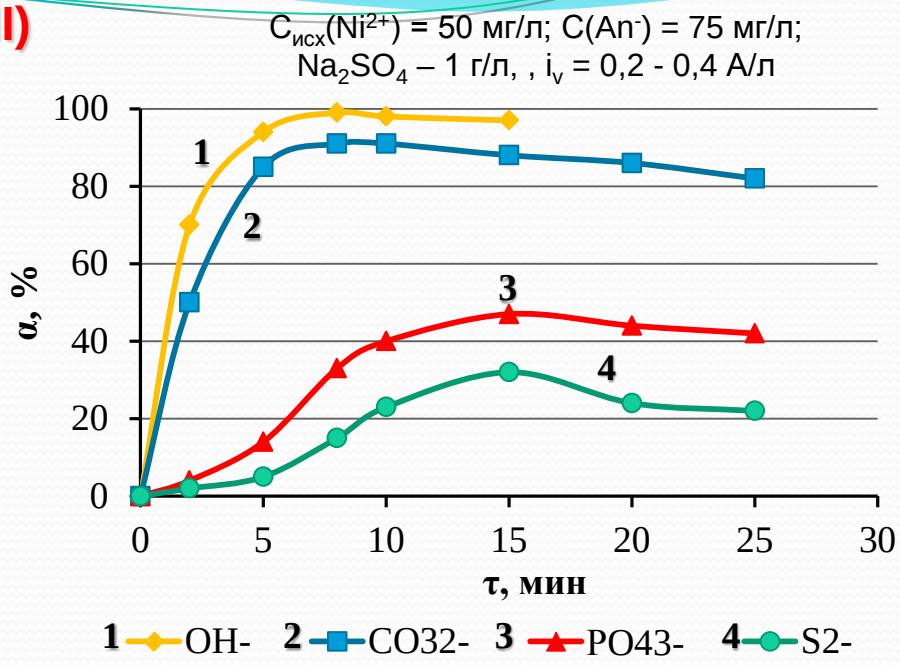
1. Исследование межфазных явлений на границе раздела «частица дисперсной фазы – раствор»:
- определение факторов, оказывающих влияние на дисперсные характеристики труднорастворимых частиц (средний гидродинамический диаметр частиц $d_{ср}$ и содержание мелкодисперсной фазы);
-определение факторов, оказывающих влияние на формирование электрокинетического потенциала (ζ-потенциала) частиц;

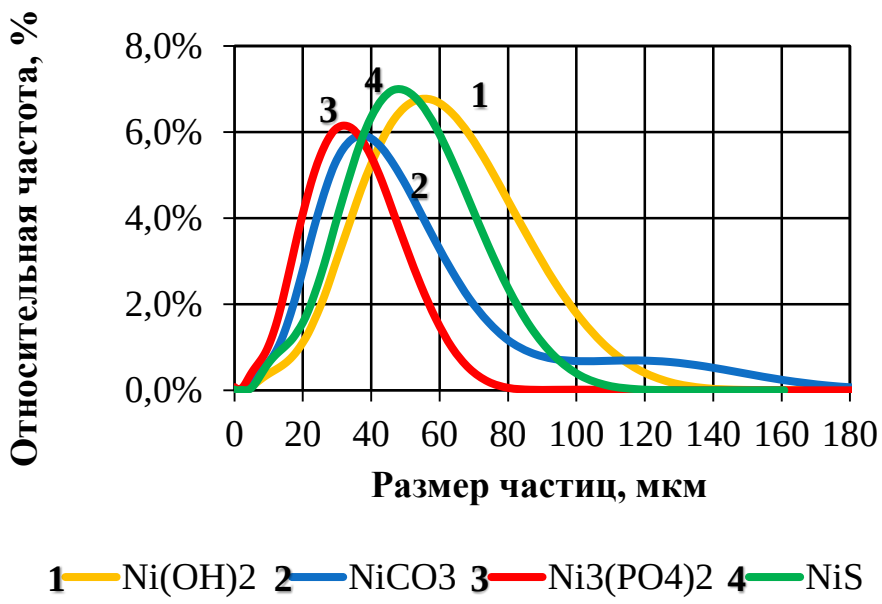
2. Определение влияния поверхностных характеристик частиц дисперсной фазы (ζ, $d_{ср}$) на эффективность их электрофлотационного извлечения.

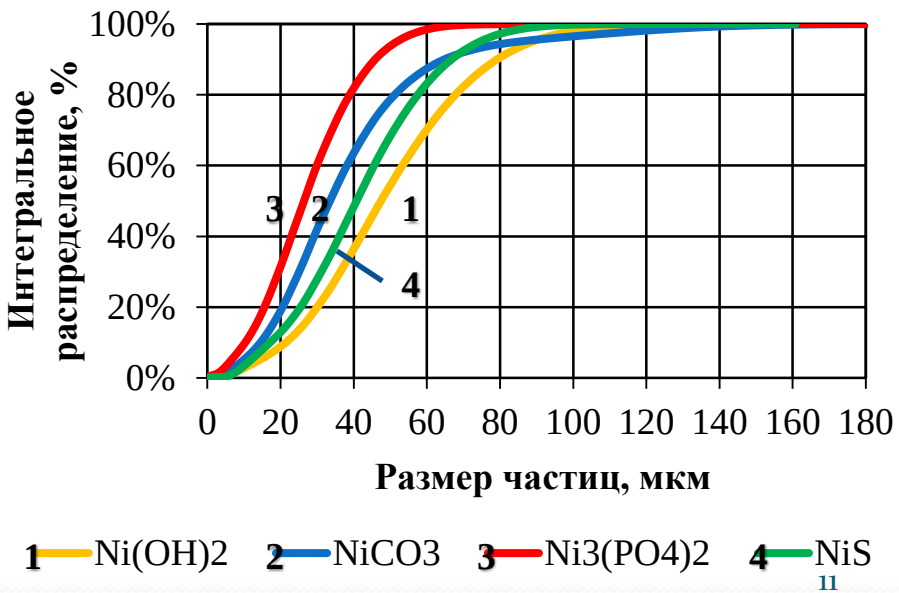
3. Определение роли межфазных явлений в интенсификации и повышении эффективности электрофлотационного процесса очистки сточных вод гальванохимических производств.

Влияние природы иона-осадителя на дисперсные характеристики, заряд (ζ -потенциал) и электрофлотационную активность труднорастворимых соединений Ni (II)

Ni^{2+}	Ион-осадитель			
	OH^-	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}	S^{2-}
pH	9 – 10			
$d_{ср}$, мкм	55	34	27	43
< 10 мкм, %	3,4	5,9	10,6	4,0
< 1 мкм, %	0,1	0,2	0,7	0,2
ζ, мВ	-1	-7	-25	-41
α, % (τ 2 мин)	70	25	4	2
α, % (τ= 10 мин)	98	91	40	23







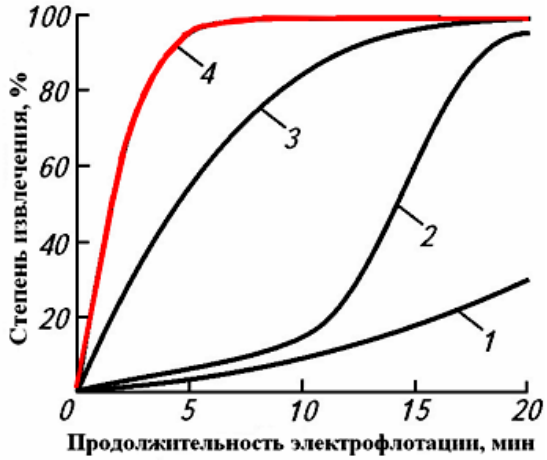
Влияние природы флокулянта на размер, заряд (ζ-потенциал) и электрофлотационную активность (α) частиц дисперсной фазы никеля

Ni^{2+}	Параметр	Природа флокулянта			
		Без флокулянта	Анионный Superfloc A-137	Катионный Superfloc C-496	Неионный Superfloc N-300
OH^-	$d_{ср}$, мкм ζ, мВ α, % (τ = 2 мин) $α_{макс}$, %	50 -1 70 98	75 -30 88 96	80 -1 92 98	73 -3 93 99
CO_3^{2-}	$d_{ср}$, мкм ζ, мВ α, % (τ = 2 мин) $α_{макс}$, %	34 -14 50 91	85 -32 60 93	77 -6 87 95	81 -8 22 50
PO_4^{3-}	$d_{ср}$, мкм ζ, мВ α, % (τ = 2 мин) $α_{макс}$, %	27 -33 4 47	80 -39 55 86	69 -25 73 98	59 -23 7 22

$C_{исх}(Ni^{2+})$ = 50 мг/л, $C(An^{n-})$ = 75 мг/л, Na_2SO_4 1 г/л, i_v = 0,2-0,4 А/л

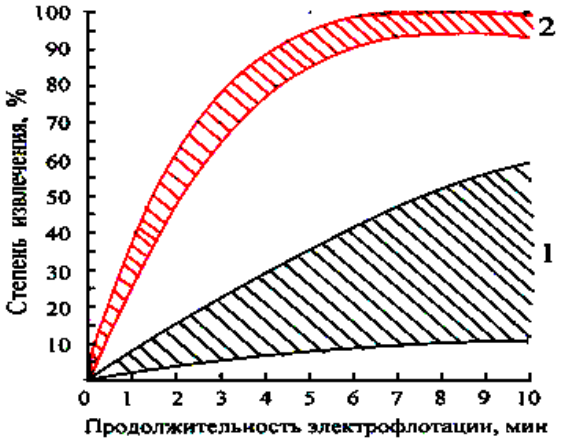
ЭФФЕКТЫ, ДОСТИГНУТЫЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ФЛОКУЛЯНТОВ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

1 Интенсификация процесса в 1,5–5 раз



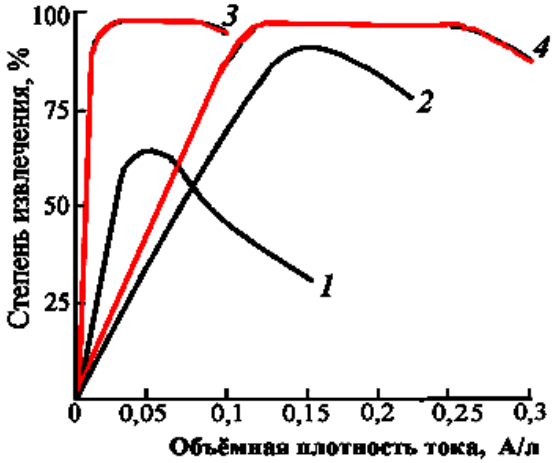
1-3 – без флокулянта
4 – с флокулянтом

2 Повышение степени извлечения частиц до 90 – 99 %



1 – без флокулянта
2 – с флокулянтом

3 Расширение интервала значений плотностей тока



1-2 – без флокулянта
3-4 – с флокулянтом

4 Увеличение исходных концентраций извлекаемых соединений с 200–300 до 1000–1500 мг/л

5 Снижение остаточной концентрации ионов металлов, находящихся в очищаемой воде наряду с частицами дисперсной фазой этих же металлов, с 1,0 до 0,1 мг/л

6 Снижение рабочих плотностей тока на 15–25 %

7 Снижение удельных энергозатрат на 35–65 %

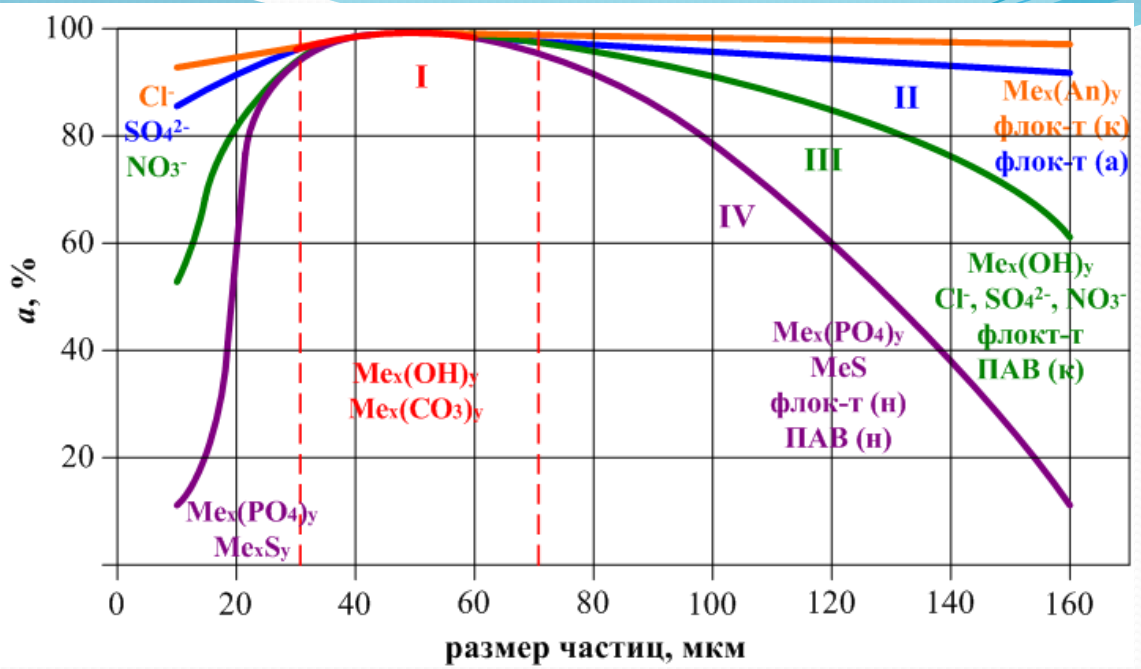
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПАВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, А ТАК ЖЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЕЁ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ

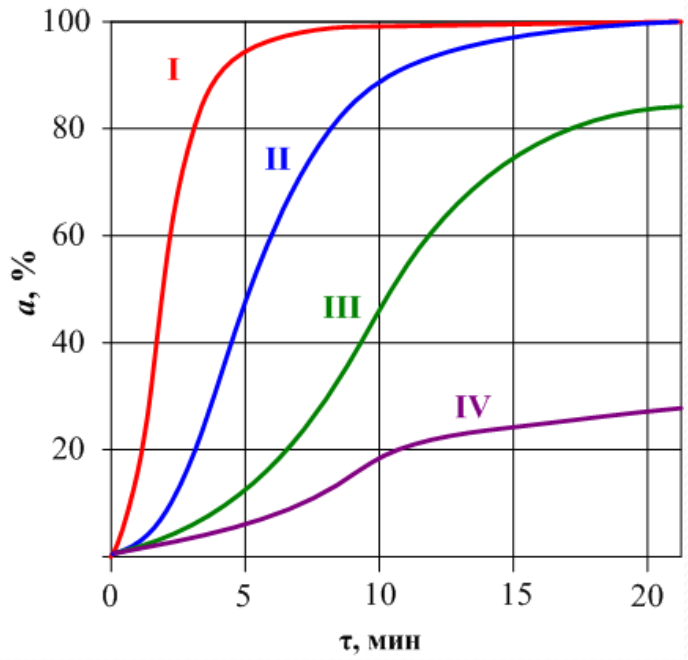
Объект	*Пара-метр*	*Без ПАВ*	*Ан. ПАВ*	*Кат. ПАВ*	*Неион. ПАВ ОС-20*	*Неионог. ПЭО - 1500*
$Ni(OH)_2$	α_5, %	45	74	50	21	24
	$\alpha_{30,\%}$	92	95	95	63	80
	$d_{ср}$, мкм	50	110	35	125	100
	ζ, мВ	-18	-34	-4	-18	-20
$Cu(OH)_2$	α_5, %	70	72	95	90	75
	$\alpha_{30,\%}$	98	99	98	98	96
	$d_{ср}$, мкм	60	50	175	85	70
	ζ, мВ	-20	-37	-10	-20	-26
$Zn(OH)_2$	α_5, %	77	92	92	90	7
	$\alpha_{30,}$%	97	97	98	98	64
	$d_{ср}$, мкм	180	100	170	150	170
	ζ, мВ	-12	-25	-3	-12	-14

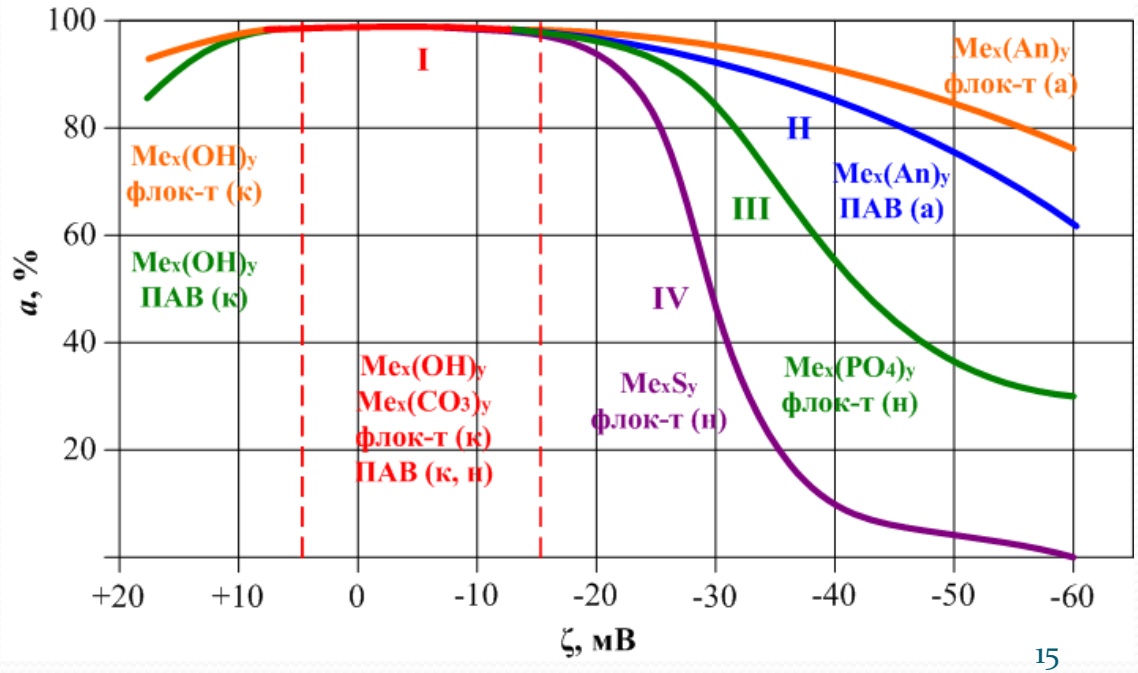
Условия эксперимента: С ме – 50 мг/л, С Na_2SO_4 – 1 г/л, С ПАВ – 50мг/л
Jv – 0,2 - 0,4 А/л, т – 30 минут, pH Fe – 7, pH Ni – 10,5, pH Cu– 9,5

Сравнительная оценка влияния природы дисперсной фазы, флокулянтов, ПАВ и электролитов на размер, заряд и эффективность электрофлотационного процесса

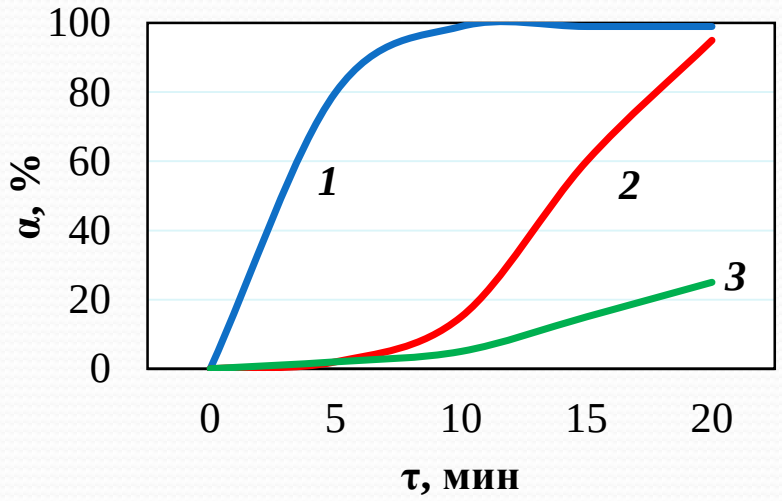
I – $\alpha > 95$ % $\tau < 5$ мин
II – $\alpha = 85$-95 % $\tau < 10$ мин
III – $\alpha = 50$-85 % $\tau > 30$ мин
IV – $\alpha < 50$ % $\tau < 60$ мин







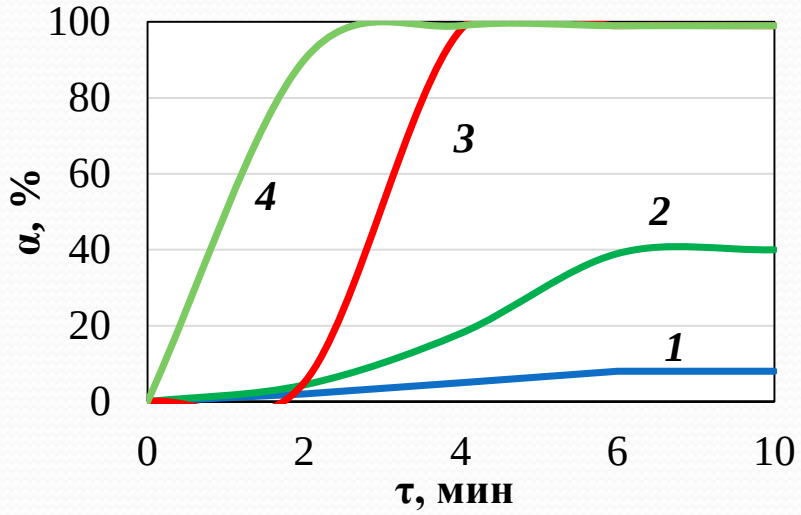
ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ И ОКИСЛИТЕЛЕЙ



1 – $H_2O + CuSO_4$

2 – $H_2O + [Cu(CN)_6] + NaCl$ (1 г/л)

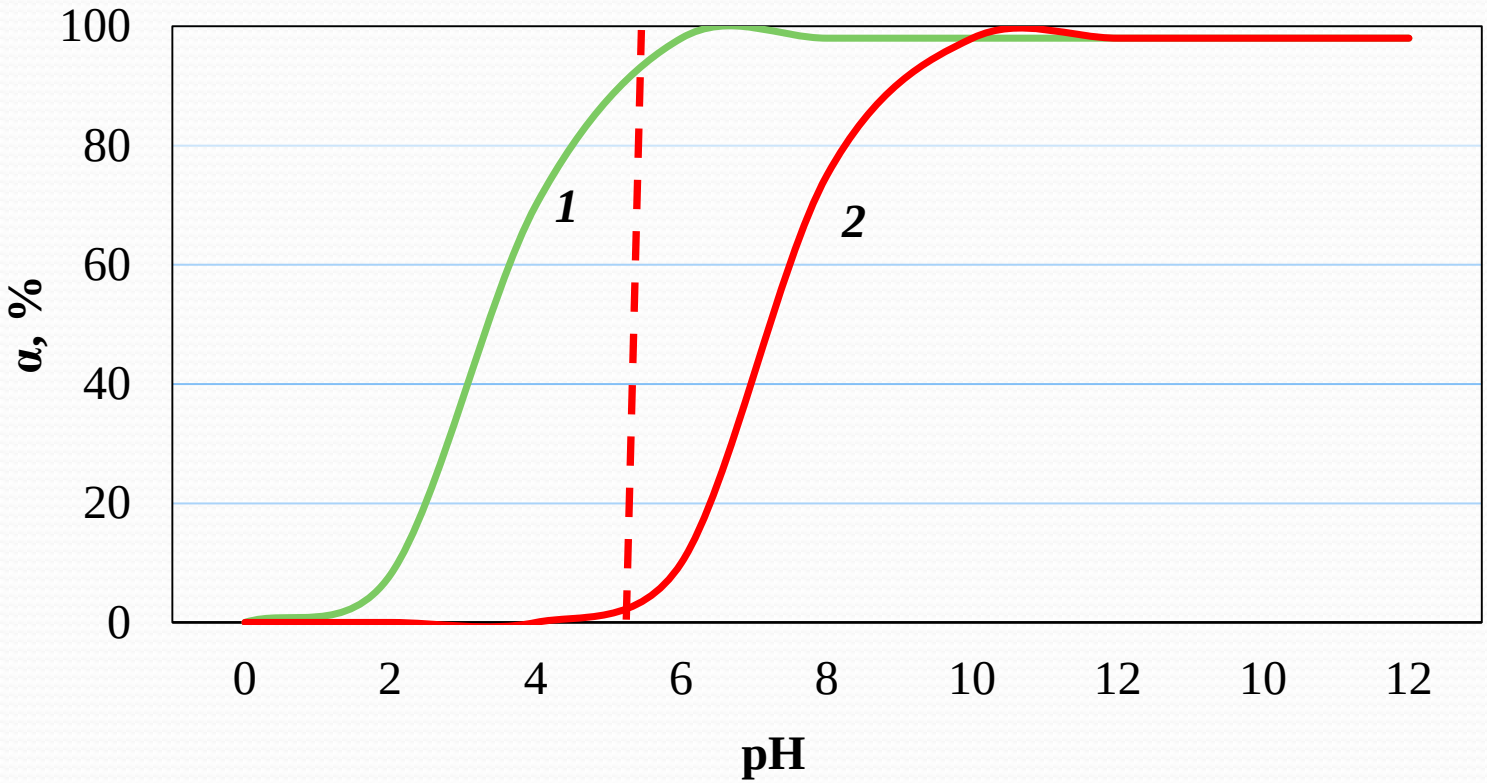
3 – $H_2O + [Cu(CN)_6]^{4-}$



1. $FeSO_4$,
2. $FeCl_2$,
3. $FeCl_2 + NaCl$ (1 г/л),
4. $FeCl_2 + NaCl$ (10 г/л),

pH=6,0

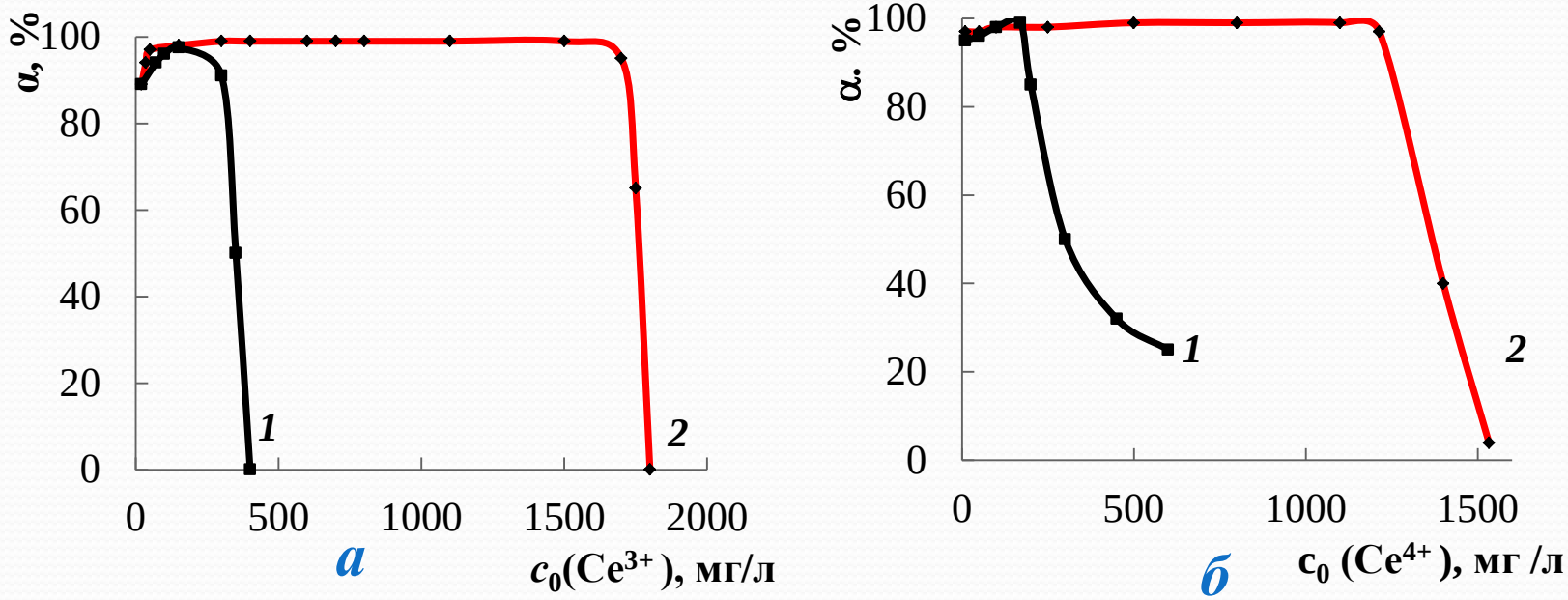
ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ



Зависимость степени извлечения дисперсной фазы церия (IV) и лантана (III) от pH Раствора

1 – Ce (IV); 2 – La (III)

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

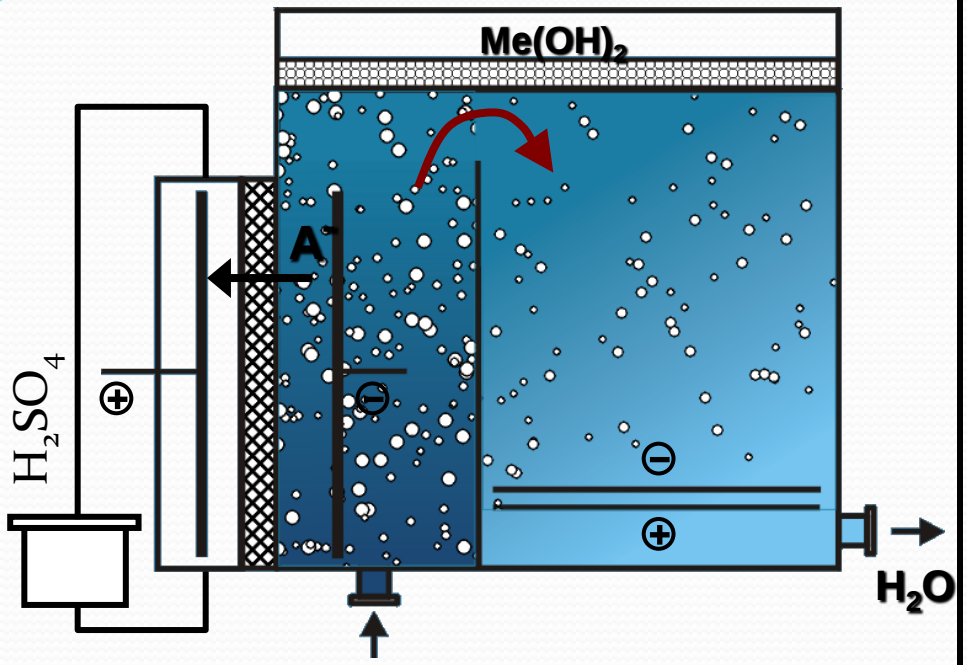


Зависимость степени извлечения дисперсной фазы исследуемых металлов от начальной концентрации ионов

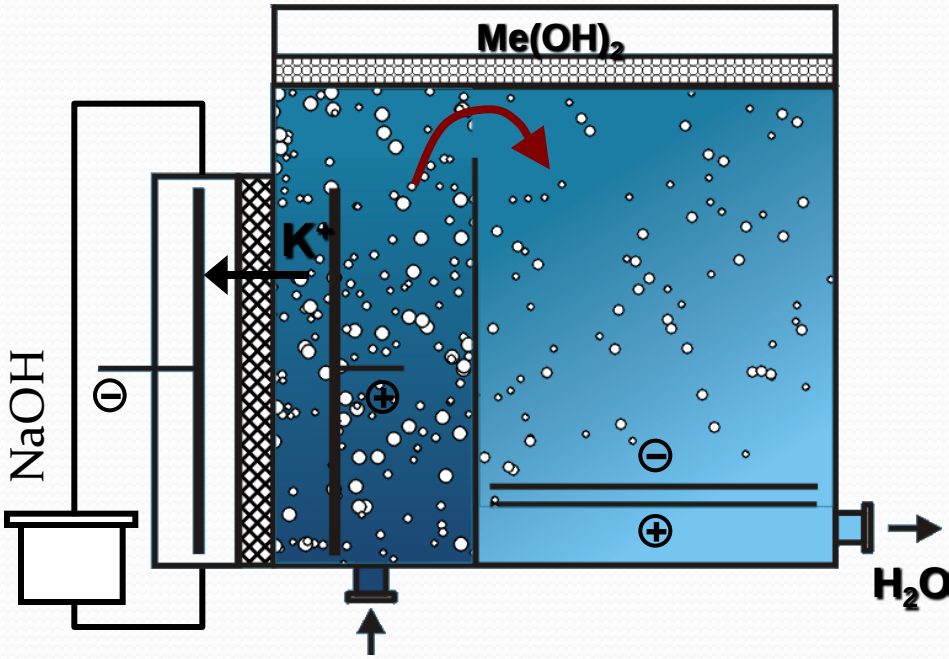
а – Ce (III); б – Ce (IV) в растворе:

1 – без флокулянта; 2 – 1 мг/л катионного флокулянта С-496; i = 0,4 А/л; τ = 10 мин.

ЭЛЕКТРОФЛОТОМЕМБРАННЫЙ ПРОЦЕСС



H_2O – H_2SO_4 – ИТМ (Me) (**pH = 2 – 7**)



H_2O – NaOH – ИТМ (Me) (**pH = 7 – 12**)

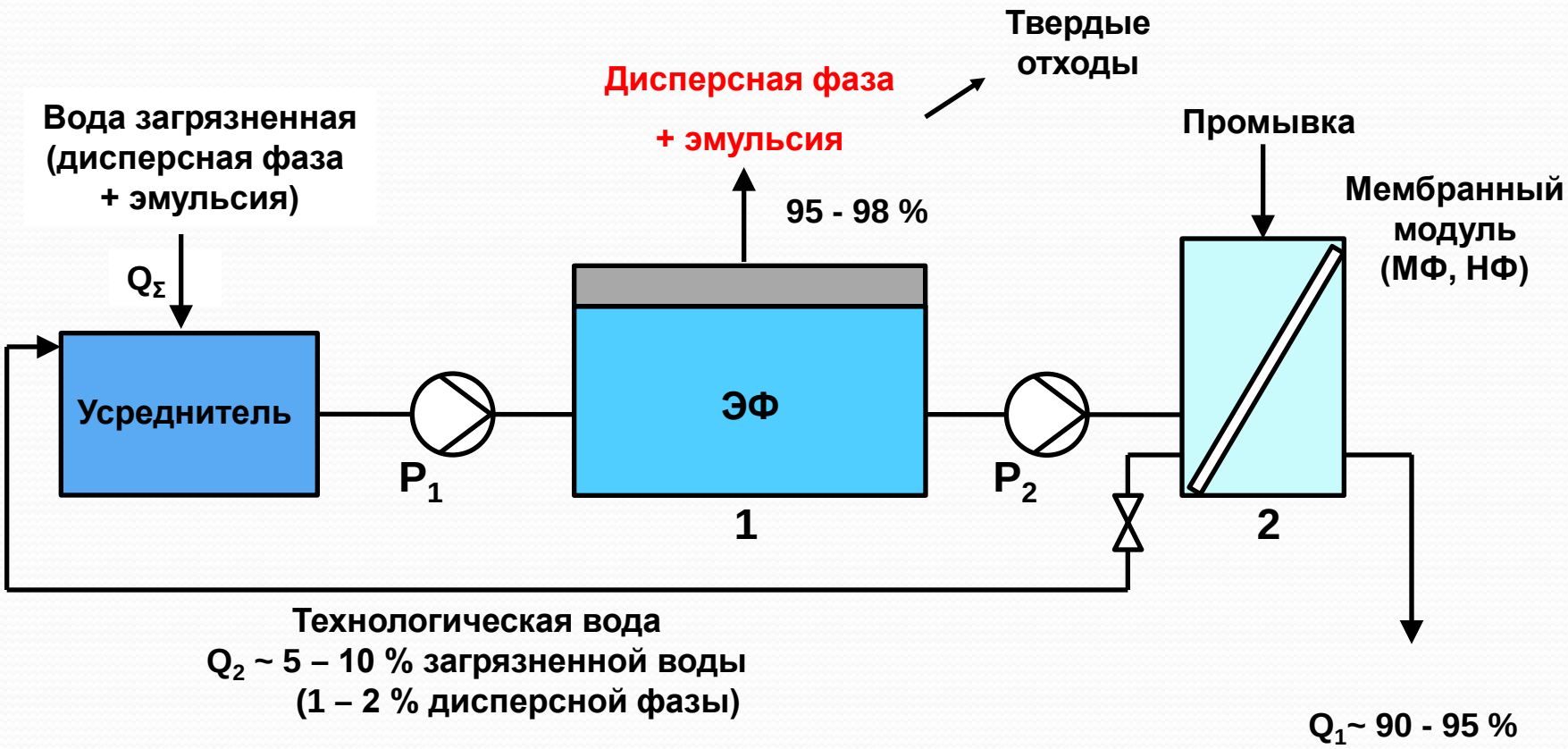
- **Изменение pH**
- **Формирование флото-комплексов Me(OH)$_2$-H$_2$**
- **Электрофлотационное извлечение**

- **Обессоливание воды**
- **Рекуперация кислоты, щелочи, солей металлов**

2 патента РФ

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ЭЛЕКТРОФЛОТОМЕМБРАННОГО ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ СТОЧНОЙ ВОДЫ

(Q_Σ до 20 м^3/час)



НЕРАСТВОРИМЫЕ АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ЭФМ-АППАРАТАХ

$Ti\cdot(TiO_2\cdot IrO_2) - Me_IO_X$

Me_I = Mn, Sn, Pb – кислые растворы

$Ti\cdot(TiO_2\cdot RuO_2) - Me_{II}O_X$

Me_{II} = Co, Ni, Fe – щелочные растворы

3 ПАТЕНТА РФ

УПРАВЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ПРОЦЕССА:

ЗАРЯД
ζ +/-

РАЗМЕР
d, мкм

Технологические параметры:

1. Продолжительность процесса
2. Расход электроэнергии
3. Расход реагентов
4. Степень извлечения

- **Электрофлотация**
- **Напорная флотация**
- **Фильтрация**
- **Седиментация**

1. Выбор технологического режима процесса ($\tau_{эф}$, $i_{об}$);
2. Выбор оптимальных параметров процесса (pH, $C(Me^{n+})$, $C(An^{m-})$, C(флок-т));
3. Выбор флокулянта (анионный, катионный неионный);
4. Адаптация к температурному режиму процесса (20 – 90 ºC);
5. Подбор мембранного фильтра с оптимальными характеристиками.

- ***ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ***
- ***МАКСИМАЛЬНАЯ ПОЛНОТА ИЗВЛЕЧЕНИЯ***

ЭФФЕКТИВНОСТЬ УДАЛЕНИЯ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ГИДРОКСИДОВ Cu, Ni, Fe ИЗ СИСТЕМЫ H_2O – МАСЛО – ПАВ – Me(OH)n

Система	Осаждение (отстаивание)	Микрофильтрация (∅=0,1-1 мкм)	Электрофлотация
H_2O – МАСЛО – ПАВ – $Cu(OH)_2$	Cu: 22 % Орг.: 45-50 %	Затруднена (2, 3 цикл)	Cu: 92 % Орг.: 87 %
H_2O – МАСЛО – ПАВ – $Ni(OH)_2$	Ni: 30 % Орг.: 60-70 %	Затруднена (2, 3 цикл)	Ni: 96 % Орг.: 92 %
H_2O – МАСЛО – ПАВ – $Fe(OH)_3$	Fe: 34 % Орг.: 40-45 %	Затруднена (2, 3 цикл)	Fe: 80 % Орг.: 90 %

Условия: масло – 1 мг/л

ПАВ – 50 мг/л

C_{Me} = 50 мг/л

pH = 9

$\tau_{отс}$ = 120 мин

$\tau_{эф}$ = 10 мин

Конструкции электрофлотационных аппаратов

Материал корпуса – нержавеющая сталь

Материал корпуса – полипропилен

Электрофлотатор с вытяжным зонтом

Электрофлотатор четырёхкамерный

Электрофлотатор с устройством сбора и обезвоживания шлама

Передвижная электрофлотационная установка

ПРИМЕРЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОФЛОТОЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Завод «Северный Пресс» Санкт-Петербург, 2010 г.

Завод «Салют», Москва, 2010 г.

Завод «Рубин», Москва, 2011 г.

ПРИМЕРЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОФЛОТОЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Щит управления очистными сооружениями

Завод «Рубин», 2011 г.

Фильтры механические

Электрофлотатор 10 м^3/ч

Электро-флотатор 5 м^3/ч

ОБЪЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ:

жидкие техногенные отходы электрохимических и смежных производств

ЦЕХА, УЧАСТКИ, ЛИНИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕНИЙ ИЗ МЕТАЛЛА (ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ)

ЦЕХА, УЧАСТКИ, ЛИНИИ ЭЛЕКТРОХИМИ-ЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКИ

ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ ТЯЖЁЛЫМИ И ЦВЕТНЫМИ МЕТАЛЛАМИ:

Cu, Ni, Zn, Cr, Pb, Cd, Sn, Al, Fe, Mn, Ti, Co, Se, Te, Bi, Sb, ...

ПРОИЗВОДСТВА ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

ПРОИЗВОДСТВА ПОЛУПРОВОДНИКО-ВЫХ МАТЕРИАЛОВ

ПРОИЗВОДСТВА ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ЭФМ-ПРОЦЕССОВ

коллоидно-дисперсные частицы
∅ 5-100 мкм α=95-99 %
∅ 0,1-5 мкм (в присутствии флокулянта) α=95-99,9 %

дисперсная фаза Al-Si-Fe + ПАВ (катионные, анионные, неионогенные) α=40-90 %

дисперсная фаза Al-Si-Fe + эмульсия (нефтепродукты, масла) α=40-90 %

Электрофлотационный процесс

Электрофлотационный процесс

Электрофлотомембранный процесс

Электрофлотомембранный процесс

ионы тяжёлых и цветных металлов → гидроксиды
α=97-99 %

гидрофобные частицы
∅ 100-500 мкм

реагенты-собиратели
α=90-95 %
∅ 30-100 мкм

флотация (механическая)

флотация (напорная)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

Зав. кафедрой ТНВ и ЭП **д.т.н., проф. Колесников В.А.**