



Д.х.н. Л.А. Воропанова,  
СК ГМИ

# Способ осаждения ионов тяжелых металлов из водных растворов

П.А. Воропанова

Способ реагентного осаждения сточных вод, предусматривающий перевод ионов металлов в труднорастворимые соединения при обработке сточных вод щелочными реагентами с последующим выделением образующихся соединений в осадок отстаиванием, не обеспечивает степень очистки от ионов тяжелых металлов, удовлетворяющую современным требованиям водохозяйственных органов. Кроме того, применение реагентных методов приводит к вторичному загрязнению воды, повышению ее соленосодержания, что препятствует повторному использованию очищенной воды в производстве. В ряде случаев после реагентной обработки необходима глубокая доочистка сточных вод от соединений тяжелых металлов.

Замечено, что повторное использование осадка для осаждения ионов тяжелых металлов по эффективности почти не уступает впервые используемым осадителям, причем вторичный осадок более плотный, таким образом сокращается расход реагента и уменьшается объем отходов.

Установлена возможность повторного использования осадка добавлением его в зону действия коагулянта. Это приводит к ускоренному осаждению хлопьев и экономии коагулянта. Регенерация коагулянта осуществляется путем кислой или щелочной обработки осадка.

Известен способ очистки шахтных вод [1] путем деления потока обрабатываемой воды на две части, получения разноименно заряженных зелей с их последующей взаимной коагуляцией, причем разноименно заряженные золи получают введением щелочного реагента в одну часть потока до pH = 4,0–6,5, а в другую – до pH = 9,5–12,0.

В результате взаимной коагуляции получается гидрофильный, влагоемкий и рыхлый осадок, увлекающий за собой значительное количество щелочного реагента, что увеличивает его расход и увеличивает шламовые площади, к тому же технологическая схема предусматривает по крайней мере три точки контроля величины pH: в двух частях потока и на выходе после соединения потоков для их последующей взаимной коагуляции.

Проведены исследования по созданию оптимальных условий извлечения ионов тяжелых металлов из водоемких стоков с соленосодержанием, способствующим образованию коллоидных, мелкодисперсных систем с трудноосаждаемыми взвесями.

Разработан способ осаждения ионов тяжелых металлов из промышленных сточных вод, включающий введение щелочного реагента, перемешивание и отстаивание с получением осадка, который многократно подвергают контакту со следующими порциями исходного раствора с одновременной нейтрализацией раствора до значений pH, оптимальных для осаждения ионов тяжелых металлов [2].

В качестве исходного раствора использовали сточную воду промышленного предприятия (ОАО «Электроцинк», г. Владикавказ, РСО-А), состав которой по основным компонентам приведен в табл. 1.

Исходный раствор пропускали через тщательно отмытый кварцевый песок для удаления взвешенных веществ.

В соответствии с технологической схемой процесса, изображенной на рис. 1, при непрерывном перемешивании проводили нейтрализацию 200 см<sup>3</sup> исходного раствора 10 % раствором щелочи NaOH до оптимальной величины pH осаждения ионов тя-

Таблица 1.

Характеристика сточной воды по основным компонентам

pH	Содержание, мг/дм <sup>3</sup>										
	Zn	Co	Mn	Ni	Fe	Cu	Cd	Ca	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Взвешенные вещества
6,55	133,30	1,80	24,00	0,10	2,00	3,00	6,00	70,00	410,00	12,00	89,50

желых металлов, для данного раствора  $\text{pH} = 9,5\text{--}10,5$ . За время перемешивания 10 мин, отстаивания – 15 мин возникала граница раздела между раствором и осадком. Объем осадка оценивали в процентах ко всему объему системы. Осветленную водную фазу отделяли от осадка декантацией, к осадку приливали новую порцию исходного раствора до объема  $200\text{ см}^3$ , проводили нейтрализацию до  $\text{pH} = 9,5\text{--}10,5$  при непрерывном перемешивании и последующем отстаивании. Подобную процедуру повторяли несколько ( $n$ ) раз. При этом всякий раз измеряли объемы осадка и осветленной водной фазы, в последней определяли концентрацию ионов тяжелых металлов. На всех этапах проведения экспериментов контролировали величину  $\text{pH}$  с помощью  $\text{pH}$ -метра и расход нейтрализатора.

Из экспериментальных данных следует, что при нейтрализации исходного раствора щелочью осадки, полученные в предыдущих стадиях нейтрализации, способствуют нейтрализации новых порций исходного раствора, а многократный контакт с новыми порциями очищаемого раствора повышает величину  $\text{pH}$  раствора, что способствует глубокому удалению примесей (до норм ПДК) и сокращает расход реагентов. Объем осадка растет с ростом числа контактов исходного раствора с осадком. Следующие эксперименты проводили аналогично предыдущим, но в качестве нейтрализатора использовали более дешевый по сравнению со щелочью реагент – гашеную известь  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в виде известкового раствора с концентрацией  $1,496\text{ г/дм}^3$  в расчете на  $\text{CaO}$ .

Из данных опытов можно сделать выводы, аналогичные тем, которые получены при анализе опытов с использованием  $\text{NaOH}$ . Кроме того, установлено, что наиболее плотные осадки получаются при втором и третьем контактах исходного раствора с осадком. Образование более плотных осадков способствует сокращению времени и повышению степени осветления раствора.

В табл. 2 проведено сравнение результатов очистки по предлагаемому способу [2] с многократным ( $n = 4$ ) контактом осадка и исходного раствора и однократным осаждением по известному способу [1]. Предлагаемый способ по сравнению с известным снижает расход реагента и повышает извлечение ионов тяжелых металлов из растворов, особенно, если в качестве нейтрализатора используется известь.

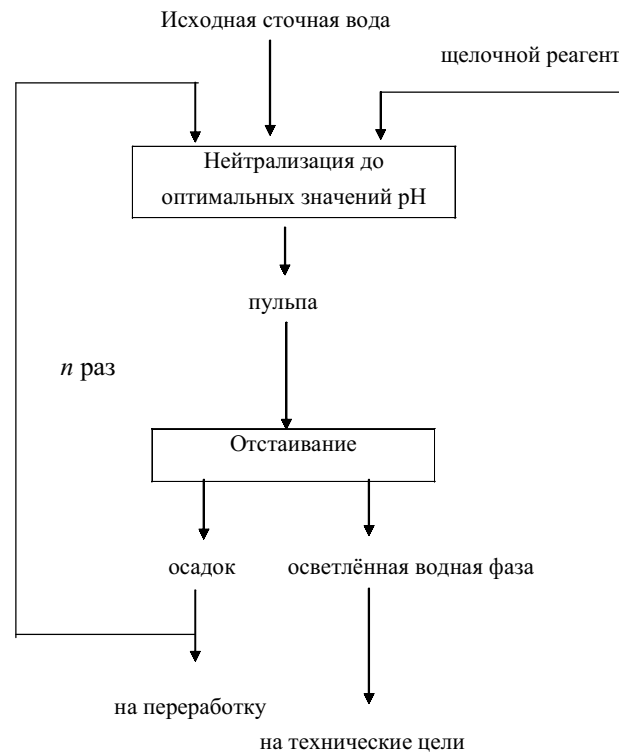


Рис. 1. Технологическая схема очистки сточных вод при многократном ( $n$  раз) контакте осадка с новыми порциями исходного раствора

При 10-кратном контакте осадка с новыми порциями исходного раствора при нейтрализации известью за время отстаивания не более 30 мин объем осадка не превышал 35 %, а при отстаивании в течение суток – 25 % от объема системы, причем увеличение кратности контакта сокращает время отстаивания, увеличивает степень осветления раствора. Количество контактов определяется составом и объемом очищаемого раствора.

Осветленная водная фаза, очищенная до норм ПДК по содержанию ионов цветных металлов, может быть использована в технологических целях, а осадки различными способами можно переработать в полезные продукты.

В технологической схеме (рис. 1) полученный в предыдущих операциях нейтрализации осадок вводят на стадии перемешивания и нейтрализации новой порции исходного раствора, после чего нейтрализатором доводят величину  $\text{pH}$  раствора до оптимальных значений, обеспечивающих необходимую глубину осаждения ионов тяжелых метал-

Таблица 2.

Сравнительные данные результата очистки по предлагаемому ( $n = 4$ ) и известному способам

Нейтрализатор	Расход реагента, $\text{г/м}^3$		Извлечение цинка, %	
	Предлагаемый способ	Известный способ	Предлагаемый способ	Известный способ
$\text{NaOH}$	357	363	94,35	92,46
$\text{CaO}$	161	212	94,97	93,23

лов. Операцию повторного использования осадка можно осуществлять многократно ( $n$  раз) до тех пор, пока обеспечивается необходимая степень очистки, оптимально используются объемы оборудования и обеспечивается необходимое количество осадка.

На рис. 2 показана зависимость объема осадка от числа циклов повторного осаждения.

После четырехкратного осаждения достигается примерно тот же объем осадка, что и при первичном осаждении гидроксидом кальция. При этом получен в 3,6 раза больший объем очищенной воды при осаждении гидроксидом кальция и в 5,1 раза больший объем очищенной воды при осаждении щелочью, т.е. скорость осаждения возрастает в такое же количество раз. Таким образом, при данном объеме оборудования производительность очистных сооружений возрастает в 3,6–5,1 раза, или при данной производительности резко сокращается объем используемого оборудования. Особенно резко сокращается объем осадка при втором контакте исходного раствора с осадком и использовании в качестве осадителя  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Образование более плотных осадков при их многократном контакте с новыми порциями исходного раствора можно объяснить следующими причинами:

1. Взаимной коагуляцией разноименно заряженных золь.
2. Коагулирующим действием ионов тяжелых металлов исходного раствора на коллоидные частицы ранее выпавшего осадка.
3. Растворением корки труднорастворимых гидроксидов тяжелых металлов, сульфата и карбоната кальция, обволакивающих частицы гидроксида кальция, при контакте осадка со слабокислыми исходными растворами, при этом сокращается расход гидроксида кальция.

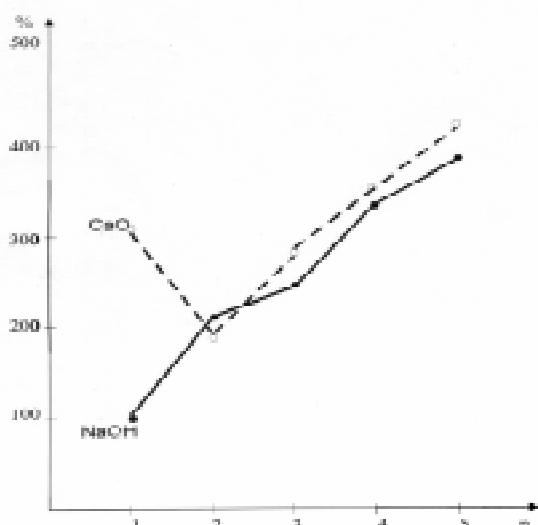


Рис. 2. Зависимость объема осадка (в % от объема первично осаждемого гидроксидом натрия) от числа циклов повторного осаждения  $n$

4. Изменением механизма процесса осаждения: от коагуляционного к кристаллизационному; в последнем случае образуются более плотные осадки [3]. При высокой скорости образования зародышей и низкой скорости их роста получается много мелких частиц, малая растворимость осаждаемого вещества и малый градиент концентрации приводит к образованию высокодисперсной системы.

5. Осадок действует в качестве «затравки», обеспечивая благоприятные условия образования зародыша новой фазы.

6. Условия осаждения близки к реализации контактной коагуляции, обеспечивающей контакт коагулирующих в объеме воды примесей с зернистой поверхностью загрузки, что позволяет при малом содержании примесей существенно экономить реагенты и коагулянты.

Реализация данного способа при комнатной температуре для очистки кислого отработанного раствора электролита после электролиза сульфата никеля ОАО «ГМК «Норильский никель» оказалась затруднительной из-за образования пересыщенного раствора сульфата натрия, а также больших количеств поваренной соли и избытка соды при ее использовании для нейтрализации кислоты и осаждения карбоната, гидроксида, основных и двойных солей сульфатов и карбонатов никеля.

Для растворов с высоким содержанием солей сульфата натрия и низким содержанием ионов никеля при нейтрализации их щелочным реагентом-осадителем и последующем отстаивании при комнатной температуре в осадок увлекаются, наряду с никелем, значительное количество щелочного реагента-осадителя, растворителя (воды) и солей натрия, полученных при нейтрализации раствора щелочным реагентом, что увеличивает его расход.

Гидрофильные и объемные осадки занимают значительные площади шламовых площадок.

В то же время применение разбавленного способа повторного использования осадка при повышенных температурах (30–100 °С) приводит к полному осаждению никеля в составе преимущественно гидроксида и получению осветленной водной фазы, практически не содержащей соединений никеля. В последующих стадиях отстаивания осадка при повышенных температурах он уплотняется, занимает значительно меньший объем по сравнению с отстаиванием при комнатной температуре.

В условиях высокого солесодержания и больших значений ионной силы раствора следует учесть свойства таких солей, как сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и его кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – глауберовой соли, а также карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и его кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , содержание этих солей в исходном растворе значительно.

По справочным данным [4] растворимость солей, в мас. %, при температурах °С, приведена в табл. 3.

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – хорошо растворимы в воде.

Безводный сульфат натрия кристаллизуется из водного раствора при температуре выше  $32,4^\circ\text{C}$ , ниже этой температуры выделяется кристаллогидрат  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , который именно при  $32,4^\circ\text{C}$  плавится и одновременно теряет воду. Наибольшая растворимость соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  получена при  $32,4^\circ\text{C}$  и составила 49,8 мас. %. Аналогично  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  плавится при  $32,5^\circ\text{C}$ .

Таким образом, целесообразно разработанную методику осаждения соединений никеля с повторным использованием осадка применить при температуре около  $32,4 - 32,5^\circ\text{C}$ . Учитывая высокую растворимость солей  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  при  $30-100^\circ\text{C}$ , можно получить хорошие результаты использования метода и в этом интервале температур.

Для исследований приготовили раствор солевого состава, мг/дм<sup>3</sup>: 476,03  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 103570,83  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 41154,93  $\text{NaCl}$ ; 2500  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и pH= 9, нагретый до  $85-90^\circ\text{C}$ .

Горячий исходный раствор объемом  $500\text{ см}^3$  помещали в цилиндр I и оставляли на сутки при  $51^\circ\text{C}$ . Из раствора в процессе его отстаивания выделялся осадок сложного состава, содержащий смесь гидроксидов и кристаллогидратов солей никеля и натрия. Через сутки отстоя осветленную водную фазу из цилиндра I сливали в цилиндр II, цилиндр I с осадком дополняли горячим исходным раствором до прежнего объема  $500\text{ см}^3$  и оставляли на сутки при  $51^\circ\text{C}$ , а цилиндр II с раствором охлаждался до комнатной температуры, при этом из растворов двух цилиндров продолжалось выпадение осадков. Через сутки отстоя осветленную водную фазу из цилиндра I сливали в цилиндр III, цилиндр I с осадком дополняли горячим исходным раствором объемом  $500\text{ см}^3$  и оставляли на сутки при  $51^\circ\text{C}$ , а цилиндры II и III с растворами охлаждали до комнатной температуры, из растворов трех цилиндров продолжалось выпадение осадков. Еще через сутки отстоя осветленную водную фазу из цилиндра I сливали в цилиндр IV, осадок анализировали на содержание никеля, а цилиндры II, III и IV с растворами в течение 7–10 суток выдерживали при комнатной температуре. Осадки и осветленные водные фазы цилиндров II, III и IV анализировали на содержание в них никеля.

В объемах осветленной водной фазы, декантируемых из цилиндра I через первые, вторые и тре-

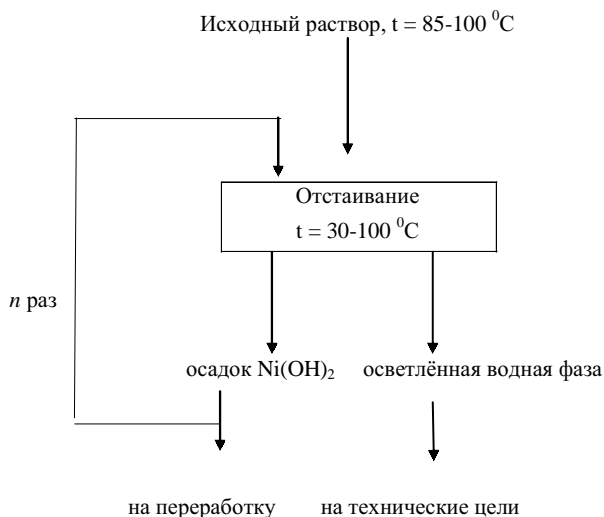


Рис. 3. Технологическая схема очистки сточных вод, полученных при нейтрализации отработанного никелевого электролита ОАО «ГМК «Норильский никель».

ти сутки, практически не содержится никель. Весь никель, в основном, находится в осадках цилиндра I преимущественно в виде гидроксида, в незначительной степени – в осадке цилиндра II и в еще меньшей степени – в осадках цилиндров III и IV. В осветленной водной фазе цилиндра IV никель не обнаружен.

В цилиндре I первичное осаждение никеля происходит за 6 часов, при повторном использовании осадка – за 4 часа и при третьем контакте осадка с исходным раствором – за 2,5 часа. Таким образом, по мере концентрирования никеля за счет повторного использования осадка скорость осаждения соединений никеля и осветления раствора возрастает. При отстаивании происходит уплотнение осадка: вначале осадок рыхлый, легко пептизируется, в дальнейшем в пределах суток отстаивания становится настолько плотным, что осветленная водная фаза в полном объеме может быть отделена от осадка декантацией без использования трудоемкой и энергоемкой операции фильтрации.

Указанный метод повторного использования осадка, применяемый при  $30-100^\circ\text{C}$ , дает высокие показатели осаждения никеля преимущественно в виде гидроксида. Повышенная температура способствует разложению кристаллогидратов и гидролизу солей никеля (карбонатов, хлоридов и суль-

Таблица 3

Температура, °C	0	10	20	25	30	32,38	40	60	80	100
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	4,5	9,6	19,2	27,9	40,8	49,8	48,4	45,3	43,3	42,3
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	7,0	12,2	21,8	29,4	39,7	-	48,8	46,4	45,1	44,7

**Таблица 4.** Характеристика используемых ионитов

Марка ионита	Удельный объём, см <sup>3</sup> /г	Полная обменная ёмкость ПОЕ, мг-экв/г	
		(NaOH)=0,1М	(Ni <sup>2+</sup> )=0,1М
КБ-2-3	3,11	10,3	9,50
КБ-4П-2	3,09	10,2	8,61

фатов, в том числе двойных и основных солей). Заметно выделение пузырьков газа при отстаивании системы, предположительно CO<sub>2</sub>, полученного в результате гидролиза карбонатов.

Технологическая схема процесса очистки стока карбонатного передела цеха электролиза никеля ОАО «ГМК «Норильский никель» показана на рис. 3.

Основной стадией является отстаивание раствора при 30–100 °С с выделением из раствора гидроксида никеля. Степень очистки раствора от ионов никеля вплоть до уровня ПДК для рыбохозяйственных водоемов определяется в значительной мере числом циклов повторного контакта осадка с новыми порциями исходного раствора. С увеличением числа циклов увеличивается концентрация никеля, что способствует его глубокому извлечению из очищаемого раствора за счет перехода от коагуляционного к кристаллизационному механизму осаждения.

Этот способ можно рекомендовать и для отработанного кислого раствора электролита для осаждения из него соединений никеля щелочным реагентом.

Поддержание повышенной температуры в пределах 30–100 °С возможно с использованием в том числе тепла исходного очищаемого раствора, имеющего температуру 85–90 °С, что удешевляет процесс очистки. Разработанный метод [5] позво-

ляет реализовать безотходную технологию с получением товарных продуктов: гидроксида никеля и очищенной воды, которая может быть применена для технических целей.

Для большей надежности предложенный способ можно дополнить последующей сорбцией. Для коррекции величины pH раствора в процессе сорбции в качестве кислого раствора можно использовать отработанный электролит цеха электролиза ОАО «ГМК «Норильский никель». Для извлечения никеля из раствора, содержащего в качестве макрокомпонентов соли натрия, целесообразно использовать комплексообразующие сорбенты, содержащие карбоксильные группы марки КБ-4П-2 и КБ-2-3 в Na-форме [3].

В табл. 4 даны основные характеристики сорбентов.

В табл. 5 приведены величины полной обменной емкости ионитов по никелю в зависимости от разбавления раствора (pH = 6,2). Из данных табл. 5 следует, что при разбавлении раствора процесс сорбции может идти эффективно.

Способ повторного использования осадка опробован также на растворах, содержащих другие ионы цветных металлов. Установлено, что он эффективен, если в процессе повторных циклов осаждения состав осадков не изменяется.

**Таблица 5.****Полная обменная емкость по Ni<sup>2+</sup> в зависимости от разбавления раствора**

Марка ионита	Полная обменная ёмкость ПОЕ (Ni <sup>2+</sup> ), мг-экв/г		
	Без разбавления	Разбавление в 2 раза	Разбавление в 3 раза
КБ-2-3	0,25	6,7	7,3
КБ-4П-2	0,30	6,5	7,0

## Выводы

1. Многократный контакт осадка с новыми порциями исходного раствора повышает извлечение ионов тяжелых металлов, снижает расход реагентов, способствует образованию более плотных осадков, увеличивает скорость осаждения. Концентрация ионов тяжелых металлов в осадке может достигнуть величины, достаточной для рентабельной переработки осадка.

2. Очистка загрязненных производственных растворов разработанным способом экологически безвредна и экономически выгодна.

3. Способ позволяет реализовать безотходную технологию с переработкой осадка в полезные продукты и возвратом очищенной осветленной водной фазы в технологический процесс.

## Литература

1. Плеханов Ю.В., Хмаро В.В., Кулаев Ю.М., Юн Р.Б., Семидалов О.Ю. Системы автоматического контроля и регулирования очистки шахтных стоков // Цветные металлы, 1966. № 1. С. 76–78.

2. Патент 2113519 РФ, 1998, МКИ F 01 N 3/28. Способ осаждения ионов тяжелых металлов из водных растворов / Воропанова Л.А., Кузнецов О.К., Куликова Е.А.

3. Воропанова Л.А., Стасенко Т.В., Каллагова О.В., Хазель М.Ю. Очистка сточных вод гидрометаллургических

производств от ионов цветных металлов // Отчет по х/д теме № 106–3 между ОАО ВЦНТ и ОАО «ГМК «Норильский никель». – Владикавказ, 2001. 95 с.

4. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. Равделя А.А. и Пономаревой А.М. – Л.: Химия, 1983. 230 с.

5. Патент № 2221883, 2004, МКИ C 22 B 3/44. Воропанова Л.А., Каллагова О.В. Способ извлечения ионов никеля из промышленных сточных вод.