

Резюме проекта, выполняемого

в рамках ФЦП

«Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы»

по этапу № 2

Номер Соглашения Электронного бюджета: 075-02-2018-1075, Внутренний номер соглашения 14.574.21.0169

Тема: «Разработка технических решений для предотвращения сброса жидких техногенных отходов на предприятиях, использующих гальванохимические процессы обработки поверхности»

Приоритетное направление: Рациональное природопользование (РП)

Критическая технология: Технологии мониторинга и прогнозирования состояния окружающей среды, предотвращения и ликвидации ее загрязнения

Период выполнения: 26.09.2017 - 30.06.2020

Плановое финансирование проекта: 123.00 млн. руб.

Бюджетные средства 60.00 млн. руб.,

Внебюджетные средства 63.00 млн. руб.

Получатель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева"

Индустриальный партнер: Общество с ограниченной ответственностью "Иплана"

Ключевые слова: Техногенные отходы, сточные воды, тяжёлые металлы, ПАВ, экология, водоочистка, гальваника, электрофлотация, обратный осмос, фильтрация, водооборот.

1. Цель проекта

Цель работы разработка и апробация технических решений для предотвращения сброса жидких техногенных отходов на предприятиях, использующих гальванохимические процессы обработки поверхности с использованием современных методов очистки сточных вод от неорганических и органических загрязнений:

- электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений цветных металлов Cu, Ni, Zn, Al, Fe, Cr в присутствии комплексообразователей, ПАВ, эмульсий, композиций VIGON SC-200, Zestron FA+ и других органических добавок
- сорбционного извлечения органических компонентов на гидроксидах металлов Al, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr, а также, активированных углей – БАУ и ОУ-Б.
- мембранных методов доизвлечения взвешенных веществ (микрофильтрация), эмульсий (ультрафильтрация),
- мембранное концентрирование солевых компонентов и возврата воды в технологический процесс.

2. Основные результаты проекта

Проведены лабораторные исследования, направленные на разработку технических решений для предотвращения сброса жидких техногенных отходов на предприятиях, использующих гальванохимические процессы обработки поверхности. Найдены научно-обоснованные решения повышения эффективности извлечения флотокомплексов гидроксидов металлов (Cu, Ni, Zn, Fe, Cr, Al) из разбавленных водных сред (сточная вода) и концентрированных (технологические растворы).

Высокая эффективность электрофлотационного извлечения связана с влиянием следующих факторов: изменения поверхностных свойств дисперсной фазы, размера и заряда частицы, изменений условий газонасыщения и снижения влияния конкурирующего процесса седиментации дисперсной фазы в аппарате. Определены технические решения по очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов в условиях сложного состава в присутствии различных композиций (ПАВ, растворители, лиганды, Pb, Sn и др.).

В первую очередь для композиций, формирующих комплекс Cu-лиганд, что резко усложняет применения методов отделения дисперсной фазы (седиментация, флотация, микрофильтрация).

Предложены технические решения по обезвреживанию технологических растворов и возможность рецикла ценных компонентов. NaCl на регенерацию ионообменной установки подготовки воды Na₂SO₄, H₂SO₄, NaOH на процессы анодного оксидирования алюминия.

Разработаны новые программы и методики лабораторных исследований: - по очистке сточных вод от взвешенных веществ,

гидроксидов меди, алюминия, олова, свинца, методом электрофлотации, в присутствии композиций, используемых в производстве печатных плат; - процессов утилизации водных растворов, образующихся в результате обработки поверхности алюминиевых (Д16, В95) и титановых (ВТ 1-00) сплавов, а также производства печатных плат от ИТМ.

Проведены лабораторные исследования. Определены условия протекания электрофлотационного процесса с высокой степенью извлечения 95-98% и факторы, подавляющие ЭФ процесс извлечения.

Разработаны новые программы и методики лабораторных исследований по обезвреживанию технологически растворов, содержащие солевой компонент – NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄ и ионы тяжелых и цветных металлов: Cu, Ni, Zn, Cr, Fe, Cd, Mg. Проведены лабораторные исследования по обезвреживанию технологических растворов от ИТМ методом электрофлотации и микрофильтрации гидроксидных осадков в составе многокомпонентной системы. Установлены факторы обеспечивающие высокую эффективность процесса (степень извлечения 96-99%), а именно флокулянты и поверхностно-активные вещества, приводящие к гидрофобизации поверхности, увеличению размера частиц и формированию заряда частиц поверхности в диапазоне $\zeta = +5 - -5$ мВ.

Проведены исследования по эффективности очистки сточных вод от ионов меди моделирующие сточные воды производства печатных плат в присутствии зарубежных и отечественных композиций TS Delta, TS Omega, Vigon (УМС-1), Zestron (УМС-2). Установлено, что композиции, содержащие в составе неорганические компоненты (NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Fe²⁺, Sn²⁺, Bb²⁺, NH₄Cl) не оказывают существенного влияния на степень извлечения меди. Органические компоненты, а именно лиганды для комплексообразования меди (тарترات, этилендиамин, моноэтанолламин, диэтанолламин) снижают эффективность процессов ЭФ, фильтрации и седиментации при высоких концентрациях композиций (более 1мл/л воды). В реальных системах потери электролита на промывных операциях 0, 1мл/л. В этом случае степень извлечения снижается на 5-10%.

Установлено влияние межфазных характеристик: средний размер частиц (R), электрокинетический потенциал (ζ) на эффективность извлечения Cu, Al, ИТМ. Знак и величина ζ дисперсной фазы, а также размер частиц зависит от pH среды, природы электролита (Na₂CO₃, Na₂SO₄), наличие ПАВ и флокулянта. Наиболее высокая степень извлечения в процессах электрофлотации и микрофильтрации наблюдается для частиц размером 20-100 мкм с величиной ζ потенциала от +10 до 0 мВ или от 0 до -5 мВ. Управление размером и зарядом частиц происходит через величину pH, концентрацию и природу ПАВ, флокулянтов добавленных в систему.

Исследованы процессы электрохимической деструкции органических компонентов (ПАВ, красители, спирты) на анодах Ti-TiO₂-RuO₂; Ti-PbO₂ и алмазных электродах, допированных бором (BDD). Установлена возможность деструкции всех исследованных объектов. Наиболее эффективно протекает процесс на анодах BDD и Ti-PbO₂. Степень деструкции зависит от природы и концентрации вещества, объемной плотности тока, потенциала электролита (кислота, щелочь). Высокая степень деструкции связана с большими затратами электроэнергии (5-10кВт/кг продукта).

Разработана технология обезвреживания элюатов и концентрата от ионного обмена и обратного осмоса, в частности для растворов Na₂SO₄ с использованием 3^x камерного мембранного электролизера с рекуперацией NaOH и H₂SO₄ и возвратом их в технологический процесс анодного оксидирования алюминия.

Разработана программа и методика проведения исследования по комплексной оценке качества подготовки поверхности алюминия под технологический процесс.

Изучена возможность глубокой доочистки сточных вод от гидроксидов цветных металлов, комплексообразователей и органических примесей с применением сорбции на новых российских высокоэффективных сорбентах на основе углерода.

Разработан режим регенерации элюатов ионного обмена (NaCl), образующихся в процессах ионообменной подготовки воды для промывки изделий из алюминия. Наиболее эффективным методом является электрофлотация и микрофильтрация, степень регенерации NaCl = 95-98%.

Разработана эскизная конструкторская документация на образцы пилотных модулей, производительностью 1,5 и 10 м³/час для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод и технологических растворов. Изготовлены образцы пилотных модулей 1 м³/час. Разработаны программы и методики испытаний. Проведены испытания пилотных модулей на 1 м³/час на модельных системах имитирующие сточные воды и технологические растворы, загрязненные ионами тяжелых металлов (Cu, Ni, Zn, Cr, Fe), а также ПАВ и нефтепродуктами. Проведены испытания пилотных модулей производительностью 1 м³/час.

Определены перспективные реагенты для очистки сточных вод, а именно: Mg(OH)₂ как замена NaOH и Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, BaCO₃ – как реагент для удаления ионов SO₄²⁻ (в стоках, превышающие ПДК в 5-10 раз) и активированный уголь ОУ (отход при производстве угля БАУ) для удаления растворимых органических соединений.

Разработаны рекомендации по повышению эффективности извлечения гидроксидов алюминия методом ЭФ и микрофильтрации за счет введения в систему добавки 5 мг/л анионного ПАВ (NaDDS или NaDBS), степень извлечения повышается с 60 % до 96-98%. Установлена возможность совместного извлечения гидроксидов Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, BaSO₄ и гидроксиды алюминия, что приводит к снижению содержания сульфат ионов с 1-0,5 г/л до 30-50 мг/л (нормы ПДК).

Разработан и изготовлен модуль глубокого обессоливания воды на базе обратного осмоса, производительностью 1 м³/час. Проведены испытания модуля глубокого обессоливания от электролитов Na₂SO₄, NaCl с целью возврата воды на операции промывки в гальванохимическом производстве. Проведена технико-экономическая оценка мембранного метода обессоливания воды.

Проведены анализы контроля качества воды, используемой в гальванохимическом производстве и сбрасываемой со сточной водой на объектах интересующего промышленного партнера АО «ЕВРОЭКОПЛАСТ», где ведутся работы по модернизации очистных сооружений, а именно: Филиал ПАО «Компания «СУХОЙ» «ОКБ СУХОГО» г. Москва и АО «НПО АВТОМАТИКИ» г. Екатеринбург. Установлено, что наряду с ионами тяжелых металлов сточные воды содержат достаточное количество органических загрязнений, запрещенных к сбросу в г. Москве (анилин, дибутилфталат, хлорорганические загрязнения, а также ионы кадмия).

Разработан комплекс мероприятий по рациональному водопотреблению для линии анодного оксидирования алюминия, экономия воды в 3-5 раз за счет каскадной противоточной промывки деталей.

Определены перспективные решения по утилизации гальваношламов (твердых отходов гальванического производства) а именно: термическая обработка с получением осадков Fe, Cu, Ni, Zn, Cr для пигментов, глазурных эмалей, керамики. Наиболее интересным коммерческим предложением использования гальваношламов является предложение фирмы Ostec и Ineco.

3. Охраноспособные результаты интеллектуальной деятельности (РИД), полученные в рамках прикладного научного исследования и экспериментальной разработки

Изобретение, заявка № 2018118965 от 23.05.2018 г. "Способ электрофлотационного извлечения высокодисперсных углеродных материалов из водных растворов в присутствии поверхностно-активных веществ", РФ

Изобретение, заявка № 2018135364 от 08.10.2018 г. "Способ регенерации хроматного раствора пассивирования цинка", РФ

4. Назначение и область применения результатов проекта

Результаты проекта могут быть востребованы широким спектром промышленных, например, машиностроительных предприятий, предприятий гальванохимической отрасли, в том числе производствами, имеющими цеха размерной и электрохимической обработки, производствами печатных плат и электротехники и другими, в результате деятельности которых, образуются технологические отходы, содержащие большое количество токсичных тяжёлых металлов, нефтепродукты и поверхностно-активные вещества.

5. Эффекты от внедрения результатов проекта

Разработанные методы и технические решения должны обеспечить интенсификацию и повышение эффективности процессов водоподготовки и водоочистки за счёт применения современных физико-химических методов, технологических приёмов и аппаратов очистки сточных вод.

6. Формы и объёмы коммерциализации результатов проекта

Коммерциализация разрабатываемых технических решений (методы, подходы, приёмы, технологии, установки) для предотвращения сброса жидких техногенных отходов, использующих гальванохимические процессы обработки поверхности, будет осуществлена путём заключения лицензионного договора с Индустриальным партнёром проекта АО "Евроэкопласт" в объёме патентов и "ноу-хау."

7. Наличие соисполнителей

Соисполнители не предусмотрены.

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева"

Ректор

(должность)

Мажуга А.Г.

(подпись)

(фамилия, имя, отчество)

Руководитель работ по проекту

заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

(должность)

Колесников В.А.

(подпись)

(фамилия, имя, отчество)

М.П.