



УДК 628.34

С.М. ЭПОЯН, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой

Харьковский государственный технический университет строительства и архитектуры (ХГТУСА), г. Харьков

А.Б. ЕФРЕМОВ, к.т.н., заведующий лабораторией, С.И. ЭПШТЕЙН, к.т.н., с.н.с., ведущий научный сотрудник

Украинский государственный научно-технический центр «Энергосталь» (УкрГНТЦ «Энергосталь»), г. Харьков

МЕТОДЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ С ЦЕЛЬЮ ИХ ПОВТОРНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ И ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ СБРОСА В ВОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ

Разработаны методы интенсификации реагентной очистки сточных вод гальванических производств, которые позволяют сократить количество используемых реагентов, уменьшить объем образующихся осадков и снизить остаточные концентрации загрязняющих веществ до ПДК, позволяющих сброс этих вод в водоемы.

гальванические сточные воды, реагентный метод, рециркуляция осадка, тонкослойное отстаивание, известь, сернокислое железо

Гальванические цеха и отделения относятся к одному из наиболее опасных с экологической точки зрения производств. Образующиеся в результате технологических операций отработанные травильные растворы (OTP) и промывные воды при сбрасывании без должной степени очистки наносят непоправимый вред окружающей среде и, в первую очередь, водным объектам.

Большинство существующих технологий очистки сточных вод гальванических производств, применяемых на отечественных и зарубежных машиностроительных предприятиях, основаны на использовании реагентного метода очистки и реализованы в виде станций нейтрализации [1, 2]. Другие технологии очистки гальванических сточных вод, основанные на использовании электрохимических, сорбционных, мембранных и других способов очистки, используются гораздо реже.

Основными достоинствами реагентного метода очистки являются:

- возможность эффективной нейтрализации сточных вод с широким интервалом начальных концентраций ионов тяжелых металлов;
- универсальность;
- простота эксплуатации оборудования;
- отсутствие необходимости в разделении промывных вод и концентратов, чем и обусловлено его широкое применение.

Вместе с тем, применение этого метода затруднено без дополнительной доочистки сточных вод до предельно допустимых концентраций (ПДК), позволяющих сбрасывать эти воды в рыбохозяйственные водоемы, или до допустимых вредных показателей (ДВП) загрязняющих

веществ для сброса в городскую канализацию, поскольку требования, предъявляемые к очищенным сточным водам, в последнее время существенно повысились.

Кроме того, традиционной технологии нейтрализации гальванических сточных вод реагентным методом присущи такие недостатки:

- громоздкость оборудования;
- значительный расход реагентов;
- дополнительное загрязнение сточных вод продуктами нейтрализации;
- сложность возврата в обратный цикл очищенной воды из-за повышенного солесодержания.

Образующиеся в результате реагентной очистки осадки представляют собой рыхлые, сильно обводненные и плохо обезвоживаемые шламы. Это усложняет и удорожает их дальнейшую обработку и утилизацию.

В связи с этим возникает необходимость разработки и применения новых технологических методов, направленных на усовершенствование реагентного метода с целью достижения необходимого эффекта очистки сточных вод, уменьшения доз реагентов, используемых при очистке, и уменьшения количества образующихся осадков, что представляет собой значительный практический интерес.

Процесс очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов при реагентной очистке можно разделить на несколько стадий:

- перевод тяжелых металлов из токсичных форм в нетоксичные;
- перевод ионов металлов в нерастворимые и трудно растворимые соединения, т.е. образование твердой фазы (нейтрализация);

- отстаивание, т.е. отделение образовавшейся твердой фазы от жидкости под действием сил тяжести.

Процесс перевода различных ионов тяжелых металлов в нерастворимые соединения зависит от pH среды и от реагента осадителя. Величина pH раствора влияет не только на выпадение металла из раствора в осадок, но и на физические и химические свойства осадка.

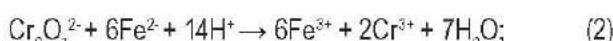
В качестве реагента-осадителя ионов тяжелых металлов наиболее широкое применение получили гидроксид натрия (NaOH), а также гидроксид кальция (раствор извести – известковое молоко $\text{Ca}(\text{OH})_2$) [3, 4]. В результате такой обработки образуется гидроксид металла, выпадающий в осадок



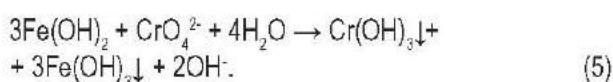
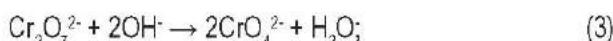
При очистке сточных вод гальванических отделений очень часто возникает необходимость перевода токсичного шестивалентного хрома (Cr^{6+}) в значительно менее токсичный трехвалентный хром (Cr^{3+}). Для этого используют различные железосодержащие реагенты.

Реакцию восстановления Cr^{6+} в Cr^{3+} можно проводить как в кислой, так и в щелочной средах в зависимости от исходной концентрации Cr^{6+} , величины pH, температуры и восстановителя.

При использовании железного купороса (FeSO_4) восстановление Cr^{6+} протекает как в кислой, так и щелочной средах по следующим реакциям [5] в кислой среде:



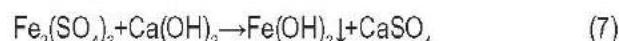
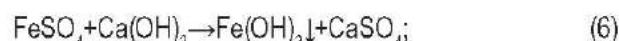
в щелочной среде:



В большинстве случаев восстановление Cr^{6+} в Cr^{3+} проводят в кислой среде. Однако восстановление Cr^{6+} в щелочной среде более целесообразно с точки зрения сокращения расхода реагентов и уменьшения количества реакторов. Поэтому в данной работе было выбрано направление исследований восстановления Cr^{6+} в Cr^{3+} в щелочной среде.

Введение FeSO_4 осуществляют непосредственно в реактор, в который поступают подщелоченные сточные воды. Если в качестве щелочного агента использу-

ется известковое молоко, то сульфаты железа реагируют с гидроксидом кальция, образуя малорастворимый сульфат кальция [4]



Поэтому при полном прохождении процесса нейтрализации гидроксидом кальция солесодержание сточных вод ограничено пределом растворимости сульфата кальция. Объем шлама, полученного при использовании гидроксида кальция, значительно меньше, чем при использовании гидроксида или карбоната натрия.

При подщелачивании стоков в осадок, кроме железа, выпадают в соответствии с реакцией (1) и другие тяжелые металлы.

Известно, что для уплотнения и уменьшения объема осадка, образующегося при такой реагентной обработке сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, целесообразно для повышения степени очистки использовать рециркуляцию осадка [3, 6, 7].

Поэтому была поставлена задача испытать метод очистки, включающий нейтрализацию отработанных промывных вод и рециркуляцию осадка, на сточных водах действующих гальванических производств с целью получения технологических параметров и разработки технологической схемы очистки сточных вод и возврата их в производство.

В ходе решения этой задачи были проведены лабораторные и промышленные исследования на машиностроительных предприятиях г. Харькова.

Исследования в лабораторных условиях проводили на реальных сточных водах гальванических производств двух предприятий – Харьковского государственного авиационного промышленного предприятия, на локальных очистных сооружениях которого реагентным методом очищаются гальванические сточные воды этого предприятия, и Государственного предприятия «Харьковский машиностроительный завод «ФЭД». При этом в первую очередь изучалась эффективность предложенной технологии в части очистки гальванических сточных вод от ионов шестивалентного хрома.

Эксперименты проводились в стандартных цилиндрах емкостью 1 дм³ с использованием раствора извести и сернокислого железа для перевода Cr^{6+} в Cr^{3+} в щелочной среде.

В результате лабораторных исследований были получены данные, отражающие влияние соотношения дозы добавляемого сернокислого железа и концентрации Cr^{6+} в исходной воде на остаточную концентрацию Cr^{6+} .



Было установлено, что при рекомендуемом усовершенствованном реагентном методе очистки сточных вод гальванических производств от Cr^{6+} доза FeSO_4 меньше, чем требуется по соотношениям стехиометрии (три моля FeSO_4 на один моль Cr^{6+}). Предположительно, это объясняется сорбцией ионов Cr^{6+} на осадке и образованием нерастворимых соединений, содержащих железо и хром, например, FeCr_2O_4 и $\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3$. Это обстоятельство позволяет значительно снизить дозу железного купороса по сравнению со стехиометрической.

Вторым положительным эффектом, достигаемым в результате рециркуляции осадка, является значительное снижение остаточной концентрации Cr^{6+} по сравнению с теми методами обработки, при которых рециркуляция не производится.

Полученные результаты приведены на рис. 1.

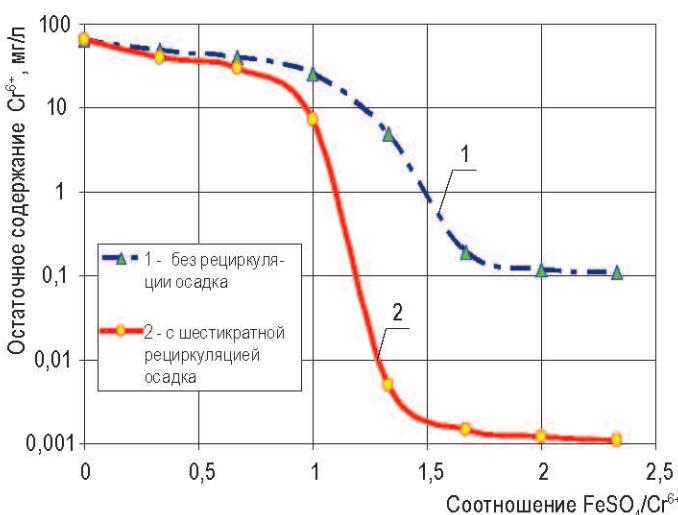


Рисунок 1 – Зависимость остаточной концентрации Cr^{6+} от соотношения $\text{FeSO}_4/\text{Cr}^{6+}$

Приведенные на рис. 1 кривые показывают, что при отсутствии рециркуляции остаточная концентрация хрома с увеличением соотношения $\text{FeSO}_4/\text{Cr}^{6+}$ снижается и после достижения соотношения $\text{FeSO}_4/\text{Cr}^{6+} = 2,33$ составляет 0,1 мг/дм³. При добавлении к сточной воде (перед подщелачиванием) ранее выпавшего осадка и введением сернокислого железа до соотношения $\text{FeSO}_4/\text{Cr}^{6+} = 0,7$ кривая 1 практически совпадает с кривой 2, но при увеличении соотношения $\text{FeSO}_4/\text{Cr}^{6+}$ введение осадка оказывает значительное влияние на остаточную концентрацию Cr^{6+} . Остаточная концентрация $\text{Cr}^{6+} = 0,1$ мг/дм³ (без рециркуляции осадка – при соотношении $\text{FeSO}_4/\text{Cr}^{6+} = 2,33$; при введении ранее образовавшегося осадка – при соотношении $\text{FeSO}_4/\text{Cr}^{6+} = 1,2$), т.е. доза сернокислого железа уменьшается более чем в 1,5 раза, а необходимый эффект очистки достигается при соотношении $\text{FeSO}_4/\text{Cr}^{6+} = 1,33$.

Из приведенных данных следует, что при соотношении $\text{FeSO}_4/\text{Cr}^{6+} \geq 2$ происходит стабилизация остаточной концентрации Cr^{6+} (т.е. она уже не уменьшается с увеличением дозы FeSO_4), однако, при рециркуляции осадка такая стабилизация происходит на уровне остаточных концентраций <0,004–0,0015 мг/дм³, а без добавления ранее выпавшего осадка – на уровне 0,1–0,05 мг/дм³, т.е. возврат ранее выпавшего осадка в реакционную зону позволяет снизить остаточную концентрацию Cr^{6+} в 25–35 раз.

На основе экспериментальных исследований были получены эмпирические зависимости, позволяющие рассчитать значение остаточной концентрации хрома $C(\text{Cr}^{6+})$ в зависимости от количества циклов n и соотношения $\text{FeSO}_4/\text{Cr}^{6+}$. Согласно рис. 1, зависимость $C(\text{Cr}^{6+}) = f(\text{FeSO}_4/\text{Cr}^{6+})$ удобно аппроксимировать в виде

$$-\ln \frac{C(\text{Cr}^{6+})}{C(\text{Cr}^{6+})_{\text{нач}}} = (a_1 \cdot \text{FeSO}_4 / \text{Cr}^{6+} + a_2)^{\frac{1}{3}} + a_3, \quad (8)$$

где: $C(\text{Cr}^{6+})_{\text{нач}}$ – начальная концентрация хрома, мг/л; a_1, a_2, a_3 – эмпирические коэффициенты, зависящие от количества циклов n , (т. е. $a = f(n)$).

Зависимость $a = f(n)$ можно представить в виде линейной функции

$$a = b_1 \cdot n + b_2, \quad (9)$$

где b_1, b_2 – эмпирические коэффициенты, значения которых определялись с помощью метода наименьших квадратов.

Значения эмпирических коэффициентов представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Значения эмпирических коэффициентов b_1 и b_2

Значения коэффициентов	b_1	b_2
a_1	40,0	24,4
a_2	-51,6	-40,7
a_3	0,654	3,67

(Пример расчета: $a_1 = 40n + 24,4$).

Эмпирическая зависимость (8) может быть использована при количестве циклов $n=0$ –8 и соотношении $\text{FeSO}_4/\text{Cr}^{6+} = 0,33$ –2,0.

На рис. 2 представлены экспериментальные и рассчитанные по формулам (8) и (9) зависимости, из которых следует, что с увеличением количества циклов рециркуляции осадка уменьшается остаточная концентрация ионов Cr^{6+} , т.е. эффект очистки гальванических сточных вод от ионов шестивалентного хрома повышается.

Таким образом, в результате проведенных лабораторных исследований было установлено, что рецирку-

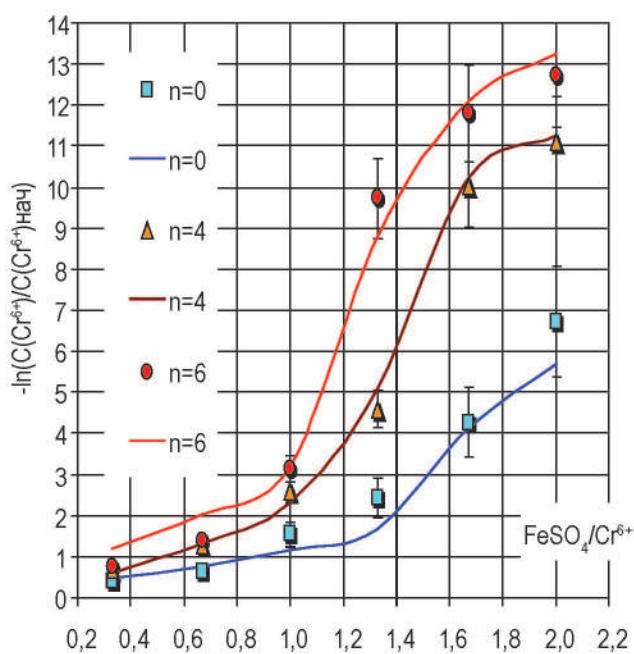


Рисунок 2 – Зависимость остаточной концентрации хрома от соотношения $\text{FeSO}_4/\text{Cr}^{6+}$ и количества циклов n :

- — экспериментальные данные;
- — зависимости, рассчитанные по формулам (8) и (9)

ляция выпавшего осадка обеспечивает необходимый эффект очистки гальванических сточных вод от ионов Cr^{6+} при минимальном использовании реагентов, начиная с 6-го цикла, и тем самым повышает эффективность очистки.

На основании результатов лабораторных исследований была запроектирована и построена экспериментальная промышленная установка производительностью 150 дм³/час.

Исследования в промышленных условиях проводили на сточных водах гальванического цеха Государственного предприятия «Харьковский электромеханический завод» (ГП «ХЭМЗ»). На рис. 3 приведен общий вид экспериментальной промышленной установки.

Согласно технологической схеме работы установки, сточные воды 1 (рис. 3) поступают в камеру реакции 3, куда также подается рециркулирующий осадок и раствор извести для доведения величины pH сточных вод до значения 9,5–10,0. Далее через полупогружную перегородку сточные воды поступают во вторую камеру 7, где подвергаются обработке раствором железного купороса 6 для перевода шестивалентного хрома в трехвалентный. После этого обработанные сточные воды поступают в зону 8 – успокоения потока (камеру хлопьеобразования), где происходит укрупнение хлопьев, т.е. образование флокул. После зоны успокоения потока сточные воды поступают в зону распределения потока 9 (зону взвешенного слоя). Значительная концентрация взвешенных

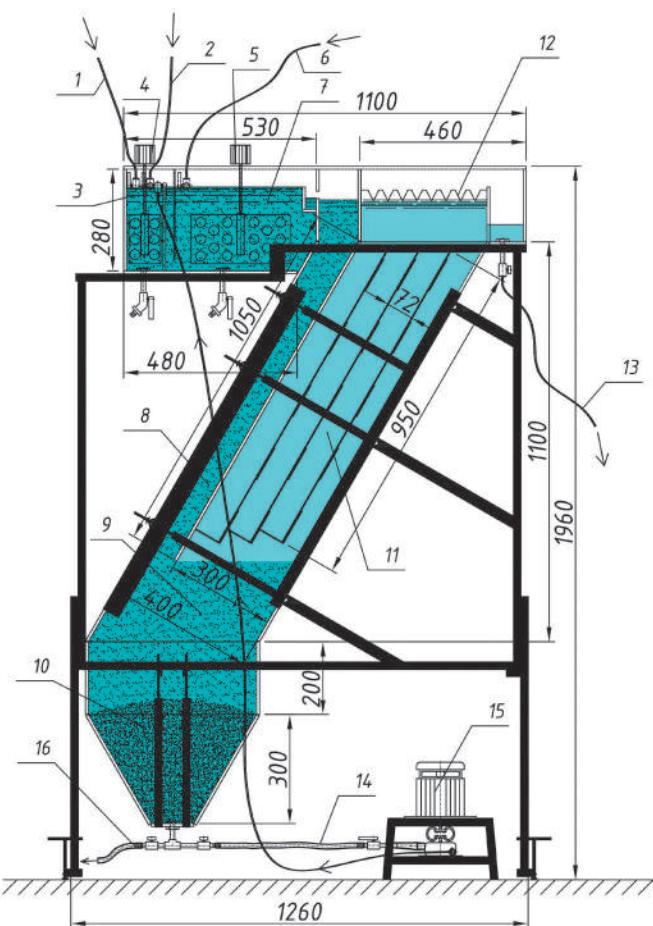


Рисунок 3 – Общий вид экспериментальной промышленной установки:

1 – подача гальванических сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, в т.ч. ионы шестивалентного хрома; 2 – подача раствора извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 3 – камера реакции № 1; 4 – мешалка; 5 – мешалка; 6 – подача железного купороса FeSO_4 ; 7 – камера реакции № 2; 8 – зона успокоения потока(камера хлопьеобразования); 9 – зона распределения потока (взвешенного слоя осадка); 10 – бункер осадка; 11 – камера тонкослойного отстаивания; 12 – зубчатый водослив; 13 – отвод очищенной сточной воды; 14 – осадок на рециркуляцию; 15 – насос подачи рециркулирующего осадка; 16 – избыточный осадок на утилизацию

частиц позволяет создать в камере хлопьеобразования и в зоне распределения потоков на границе с камерой тонкослойного отстаивания взвешенный слой, через который происходит фильтрование обработанной сточной воды. Взвешенный слой также оказывает положительное влияние на процесс равномерного распределения сточных вод при восходящем движении потока перед камерой тонкослойного отстаивания 11. Расчетным путем были определены количество каналов и длина пластин камеры тонкослойного отстаивания, а экспериментально – угол наклона пластин разработанной установки. Тонкослойная камера 11 предназначена для дальнейше-



Таблица 2 – Средние остаточные концентрации загрязняющих веществ при реагентной очистке сточных вод в промышленных условиях по традиционной технологии и с применением рециркуляции осадка

Показатели	Ед. изм.	До очистки	После традиционной реагентной очистки	После очистки с применением рециркуляции осадка	ДВП концентрации загрязняющих веществ при сбросе в горканилизацию	ПДК на сброс сточных вод в водоемы рыбохозяйственного назначения	Вода для промывки в гальванических производствах
Цинк Zn ²⁺	мг/дм ³	2,2–5,1	0,15	<0,002	0,075	0,01	1,5
Кадмий Cd ²⁺	мг/дм ³	0,2–2,2	0,09	0,002	0,026	0,005	–
Железо Fe _{общ}	мг/дм ³	2,8–7,2	0,19	0,003	0,7	0,1	0,1
Никель Ni ²⁺	мг/дм ³	0,3–5,1	0,12	0,003	0,038	0,01	1,0
Медь Cu ²⁺	мг/дм ³	0,3–4,3	0,11	0,002	0,09	0,005	0,3
Хром Cr ⁶⁺	мг/дм ³	1,1–4,5	1,09	<0,001	0,004	0,001	0,5
pH		5,3–6,7	9,1	8,8	6,5–9,0	–	6,0–9,0

го отстаивания взвешенных частиц, не задержавшихся во взвешенном слое осадка. Очищенная вода сбрасывается в городскую канализацию. Частицы во взвешенном слое, продолжая укрупняться, осаждаются в бункер осадка 10, откуда затем снова поступают в реакционную зону установки 3 и 7. Избыточный осадок 16 периодически выводится из бункера осадка.

На экспериментальной установке проводилась очистка гальванических сточных вод от ионов тяжелых металлов, в т.ч. ионов шестивалентного хрома как по традиционной схеме – без рециркуляции осадка, так и с рециркуляцией осадка, т.е. по усовершенствованной технологии.

Результаты промышленных исследований приведены в табл. 2.

Остаточные концентрации ионов тяжелых металлов (табл. 2) после очистки сточных вод по традиционной реагентной технологии очистки не удовлетворяют требованиям сброса, а с применением рециркуляции качества очищенных сточных вод удовлетворяет не только требованиям сброса в городскую канализацию г. Харькова, но и ПДК сброса в водоемы рыбохозяйственного назначения, а также требованиям к воде, используемой для операций промывки в гальванических производствах [8–10].

В процессе проведения работы были выполнены комплексные исследования физико-химических свойств осадков, образующихся при традиционной реагентной очистке и при очистке с рециркуляцией осадка. Они показали, что осадок, образующийся при его рециркуляции, обладает лучшими фильтрационными и седиментационными свойствами [11].

Усовершенствованная технология очистки позволяет реконструировать существующие локальные очистные сооружения и уменьшить эксплуатационные расходы за счет уменьшения расхода используемых реагентов и сокращения объемов образующихся осадков. При этом для реконструкции существующих традиционных локальных очистных сооружений потребуется только включение

в процесс очистки реакторов и насоса подачи рециркулирующего осадка из зоны отстаивания в первый по ходу воды реактор, а также установка тонкослойного модуля в вертикальном отстойнике для эффективного процесса отстаивания образующихся взвешенных веществ.

Технологическая схема реконструкции локальных очистных сооружений сточных вод гальванических производств с использованием рециркуляции осадка представлена на рис. 4.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных лабораторных и экспериментальных промышленных исследований разработан метод усовершенствованной технологии реагентной очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов, в т.ч. ионов шестивалентного хрома, с использованием рециркуляции осадка, позволяющий достичь необходимой степени очистки до нормативных требований сброса в городскую канализацию и водные объекты. Это позволяет улучшить экологическое состояние региона и предотвратить загрязнение водоемов сточными водами гальванических производств.

Разработана схема реконструкции локальных очистных сооружений сточных вод гальванических производств ГП «ХЭМЗ», позволяющая эффективно очистить стоки, поступающие в городскую канализацию, от ионов тяжелых металлов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Виноградов, С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / С.С. Виноградов. – М. : Глобус, 1998. – 302 с.
2. Костюк, В.И. Очистка сточных вод машиностроительных предприятий / В.И. Костюк, Г.С. Карнаух – К. : Техника, 1990. – 120 с.

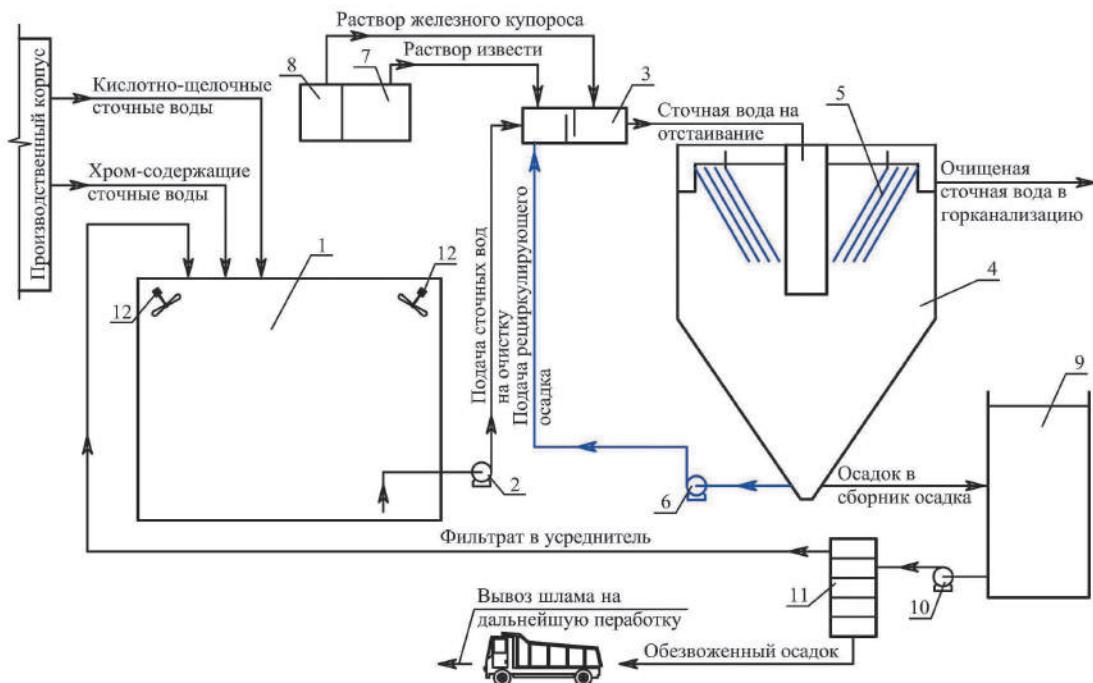


Рисунок 4 – Принципиальная технологическая схема реконструкции локальных очистных сооружений сточных вод гальванических производств реагентным методом с использованием рециркуляции осадка:

1 – усреднитель сточных вод; 2 – насос подачи сточных вод на очистку; 3 – смеситель; 4 – вертикальный отстойник; 5 – тонкослойные блоки; 6 – насос подачи рециркулирующего осадка; 7 – станция приготовления раствора извести; 8 – станция приготовления раствора железного купороса; 9 – сборник осадка; 10 – насос подачи осадка на обезвоживание; 11 – камерный фильтр-пресс; 12 – мешалки

3. Вайнштейн, И.А. Очистка сточных вод гальванического производства от цинка. / И.А. Вайнштейн, А.И. Бабина, Г.А. Куденко, И.М. Шабельник // Водоснабжение и санитарная техника. – 1994. – № 7. – С. 35–37.
4. Мацнев, А.И. Водоотведение на промышленных предприятиях / А.И. Мацнев. – Л.: Вища шк. Изд-во при Львов. ун-те, 1986. – 200 с.
5. Запольский, А.К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. / А.К. Запольский, В.В. Образцов. – К. : Техника, 1989. – 199 с.
6. Пантелят, Г.С. Интенсификация очистки сточных вод гальванического отделения машиностроительного завода / Г.С. Пантелят, А.Б Ефремов, С.М. Эпоян // Науковий вісник будівництва. – Х. : ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 2006. – Вип. 36. – С. 118–122.
7. Эпоян, С.М. Исследование влияния рециркуляции осадка при очистке хромсодержащих сточных вод железным купоросом // Наук. техн. зб. «Проблеми водопостачання,

водовідведення та гідраліки». – К.: КНУБА, 2008. – Вип. 10. – С. 68–72.

8. Правила прийняття стічних вод абонентів у каналізаційну мережу м. Харкова. – Х.: УкркомунНДІпрогрес, 2003. – 21 с.
9. Обобщенный перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. – М. : ВНИЭРХ, 1990. – 44 с.
10. ГОСТ 9.314-90 Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования.
11. Эпоян, С.М. Исследование физических и физико-химических свойств осадков гальванических сточных вод. Збірн. матер. Міжнар. наук. семін. «Методи підвищення ресурсу міських інженерних інфраструктур» / С.М. Эпоян, А.Б. Ефремов, Т.С. Айрапетян // Науковий вісник будівництва. – Х. : ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 2008 – Вип. 49 – С. 305–310.

Розроблено методи інтенсифікації реагентної очистки стічних вод гальваничних виробництв, що надають можливість скоротити кількість використовуваних реагентів, зменшити об'єм утворюваних осадів та знизити залишкові концентрації забруднюючих речовин до ГДК, які дозволяють скид цих вод у водойми.

Intensification methods of reagent cleaning of effluents from galvanizing plants, which allow reducing quantity of used reagents, decreasing formation of sediment and lowering residual concentration of pollutants up to maximum concentration limit at dumping into water objects were developed.