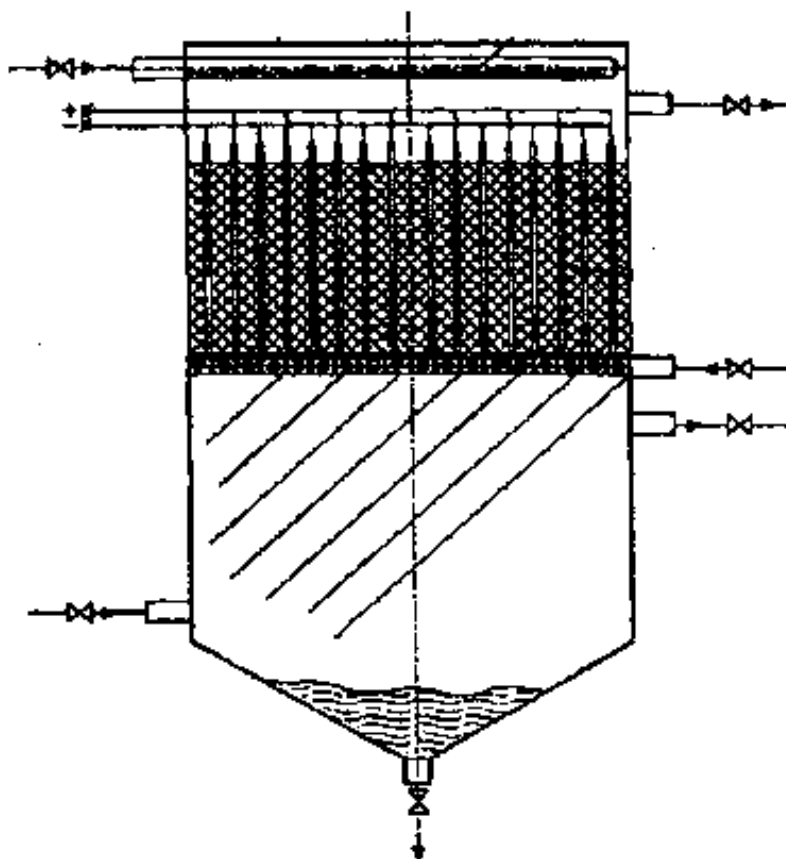


Л.Ф. Долина

**Современная техника и
технологии для очистки
сточных вод от солей
тяжелых металлов**



Днепропетровск
2008

УДК 628.543(075.8
ББК 38.761.2
Д64

Книга рекомендована к печати научно-методической комиссией направлению „Водные ресурсы” при Министерстве транспорта и связи Украины.

Рецензенты:

Рожко В.Ф. доктор технических наук, профессор Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры;

Савин Л.С. доктор технических наук, профессор Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры;

Беляев Н.Н. доктор технических наук, профессор Днепропетровского национального университета железнодорожного транспорта имени академика В. Лазаряна.

Д64. **Долина Л.Ф.** Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: Монография. – Дн-вск.: Континент, 2008. 254 с.
ISBN 966-8737-53-7

В монографии рассм
отрены современные технологии и перспективные сооружения для очистки сточных вод от различных солей тяжелых металлов.

Для студентов, аспирантов и специалистов, занимающихся вопросами водоотведения, водоснабжения и экологией.

У монографії розглянуті сучасні технології і перспективні споруди з очистки стічних вод від солей важких металів.

Для студентів, аспірантів та фахівців, які займаються водовідведенням, водопостачанням та екологією.

In this book the up-to-date technologies and constructions for waste waters treatment from the heavy metals salts are considered.

This book will be helpful for students, postgraduates and experts working in the field of waste wasters treatments, water supply and ecology.

ISBN 966-8737-53-7

УДК 628.543(075.8

ББК 38.761.2

Д64

© Л.Ф. Долина, 2008

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Предисловие</i>	5
<i>Глава 1</i>	6
<i>Особенности сточных вод, содержащих соли тяжелых металлов, и их воздействие на окружающую среду и очистку вод</i>	6
1.1 Источники образования сточных вод, содержащих тяжелые металлы.	7
1.2 Воздействие солей тяжелых металлов на окружающую среду	22
<i>Глава 2</i>	29
<i>Современные методы очистки и обезвреживания сточных вод, содержащих соли тяжелых металлов</i>	29
2.1. Краткая характеристика основных методов очистки и обезвреживания сточных вод от солей ТМ.....	30
2.1.1. Механические методы	30
2.1.2. Химические методы.....	30
2.1.3. Физико-химические методы	38
2.1.4. Биологические методы	45
2.2. Рациональные технологические схемы очистки металлосодержащих многокомпонентных сточных вод	46
<i>Глава 3</i>	55
<i>Современная технология реагентной очистки сточных вод</i>	55
3.1. Современные коагулянты и флокулянты для очистки сточных вод	73
<i>Глава 4</i>	76
<i>Электрохимическая техника и технология при очистке сточных вод</i>	76
4.1. Гальванокоагуляция – современный метод очистки сточных вод	97
<i>Глава 5</i>	104
<i>Ионообменные материалы для комплексной очистки сточных вод</i>	104
<i>Глава 6</i>	118
<i>Современные сорбенты для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов</i> ...118	
<i>Глава 7</i>	142
<i>Очистка сточных вод, содержащих соединения тяжелых металлов, с помощью комбинированных методов очистки</i>	142
7.1 Обезвреживание промышленных сточных вод термоокислительными методами	169
<i>Глава 8</i>	177
<i>Использование биотехнологии в очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов</i>	177
<i>Глава 9</i>	188
<i>Использование и переработка отходов и осадков, содержащих соли тяжелых металлов</i>	188
<i>Литература</i> *)	197
<i>Приложения 1-6</i>	204



...Я истину понял живую
Вся жизнь из воды происходит,
Вода всё хранит, производит.
Когда б ни скопился туман,
И туч не рождал океан
И дождь не струился ручьями,
И реки, наполнившись, сами
Опять не впадали в моря,
Где были бы горы льдами,
Долины и всё мирозданье?
Вода, из себя всё творя,
Всё зиждет,
Вся жизнь – в океане!

Йоганн Вольфганг Гёте

Предисловие

В настоящее время в числе основных и опасных загрязнителей объектов окружающей среды, в частности водной среды, в крупных промышленных центрах все чаще рассматривают химические элементы с атомной массой более 50 и их соединения – это соли (или ионы) тяжелых металлов. Эти соединения образуют значительную группу токсикантов, которые определяют антропогенное воздействие на экологическую структуру окружающей среды и на самого человека. Это связано со все возрастающими масштабами производства и применения тяжелых металлов, их высокой токсичностью, способностью накапливаться в организме человека, оказывать вредное влияние даже в сравнительно небольших концентрациях.

К тяжелым металлам относят более 40 химических элементов с относительной плотностью более 6 г/см^3 . В настоящее время из них приоритетными загрязнителями признаны ртуть, свинец, кадмий, мышьяк, медь, ванадий, олово, цинк, сурьма, малибден, кобальт, никель и др.

Опасность загрязнения среды тяжелыми металлами объясняется тем, что они вечны, ибо в отличие от органических загрязнителей они не разрушаются, а лишь переходят из одной формы существования в другую, в частности, включаются в состав солей, оксидов, металлоорганических соединений, хелатов и др. [1].

Экологически неблагоприятная обстановка в Украине усиливается тем, что в результате Чернобыльской катастрофы возникла реальная угроза одновременного действия на организм человека радионуклидов, тяжелых металлов, пестицидов и других техногенных загрязнителей окружающей среды. Тяжелые металлы поступают в организм человека и животных в основном с растительной пищей, воздухом и водой.

При недостаточной очистке сточных вод ионы тяжелых металлов, попадая в водоемы и подземные горизонты, отрицательно влияют на обитающие в них организмы и растения, накапливаются в них. Вот почему проблема очистки промышленных стоков и подготовки воды для технических и хозяйственно-питьевых целей с каждым годом приобретает все большее значение. В отечественной и зарубежной технической литературе имеется ряд публикаций по технологии очистки сточных вод от солей тяжелых металлов. Однако большинство из них недоступно для широкого пользования, так как печатаются только в периодической литературе, рекламных буклетах фирм, а многие монографии по данной тематике были изданы 20 и более лет тому назад [3-11, 20,21].

Автором предпринята попытка изложить на современном научном уровне вопросы технологии очистки промышленных сточных вод от солей тяжелых металлов, в дальнейшем с целью сокращения, будем называть тяжелых металлов (ТМ).

Широкий круг читателей найдет в книге полезную и интересную информацию, которую можно использовать не только специалистам и аспирантам, но и студентам при выполнении курсовых и дипломных проектов.

Однако материал книги не претендует на исчерпывающее изложение технологии очистки стоков от тяжелых металлов, так как эти процессы непрерывно совершенствуются как в Украине, так и за рубежом. Поэтому эта информация должна систематически дополняться и углубляться.

Автор выражает благодарность профессорам Рожко В. Ф., Савину Л. С. и Беляеву Н. Н. за труд по рецензированию книги, ценные советы и замечания.

Глава 1

Особенности сточных вод, содержащих соли тяжелых металлов, и их воздействие на окружающую среду и очистку вод.

«Гроші можуть усе. Але вони не заміняють повітря, воду та їжу. Довкілля сьогодні – це система, що перебуває на грані усталеності»

Людмила Чечель – українська журналістка.

«Коли буде зрублене останнє дерево, отруєна остання річка і виловлена остання риба, лише тоді людина зрозуміє, що не можна їсти гроші»

Індійське прислів'я.

В январе 2003 года ООН в который раз провозгласила, что стратегическая экологическая оценка должна быть основой политических и законодательных действий, а неотъемлемой частью этой оценки есть здоровье, и только здоровье человека.

Особенно актуальной для Украины есть проблема антропогенного загрязнения окружающей среды. Так, на каждого жителя Украины приходится 300 кг вредных техногенных веществ, в том числе и тяжелых металлов, которые способны образовывать высокотоксичные металлоорганические соединения. На нашей территории находится 2 млрд тонн отходов, в том числе 13 млн тонн высокотоксичных и опасных для здоровья. 17 млн украинцев испытывают влияние атмосферных загрязнений, а 11 млн живут в условиях опасного для здоровья загрязнения воздушной среды.

Проблема антропогенного загрязнения окружающей среды существует во всем мире. На Давосском экономическом форуме (2002 г.) американские ученые представили рейтинг экологической чистоты 142 стран мира. Эксперты проанализировали данные по набору параметров (состояние окружающей среды, степень подверженности жителей страны экологической угрозе, способность правительства страны противостоять экокатастрофам и др.) и пришли к заключению, что Финляндия самая «чистая» страна в мире. В первую десятку попали Норвегия, Швеция, Канада. Завершают список Италия, Великобритания, Россия и Украина (137-е место).

В 1991 году в Украине впервые число умерших превысило число рожденных, а в 2007 году это разница возросла вдвое.

Общий объем водопотребления Украиной составляет около 30 млрд м³/год; количество сточных вод составляет около 4,3 млрд м³/год. Потребление распределяется следующим образом:

Сельское хозяйство – 36 %

Электроэнергетика – 31 %

Металлургия – 9 %

Другие отрасли промышленности – 14 %

Внутреннее потребление ≈ 10 %

70 % населения снабжается водой из Днепра, 15 % – из других поверхностных водных источников и только 15 % – из подземных источников. Водопотребление в городах, расположенных вдоль Днепра, составляет около 20 млрд м³/год. Около 50% общего объема сточных вод приходится на городские сточные воды. По грубым подсчетам, в 80 крупных городах, небольших городах и поселках очистные сооружения функционируют неудовлетворительно или испытывают перегрузку, что приводит к прямым сбросам неочищенных сточных вод в реки и моря. Железные рудники Кривого Рога дают почти 50 млн м³/год очищенных сточных вод, содержащих не только соль (4 г/л), но и частицы ТМ. Около 800 млн м³ соленой воды из угольных шахт попадают в реки. 100 млн м³ сбрасывается непосредственно в Днепр. Соленость воды составляет, в среднем 4-5 г/л, максимальная – 100 г/л. Согласно Гидромету, загрязнена большая часть Днепра, многие станции регистрируют содержание БПК, нитритов, продуктов нефти, фенола и особенно меди, превышающее соответствующие показатели в стандартах качества воды. Чаще всего нарушаются стандарты на содержание цинка и марганца. Морепродукты, отобранные для анализа в устье Днепра, содержат ртуть в концентрациях превышающих допустимые для продуктов питания. По официальным сведениям, утечка воды составляет 25 % и меньше, однако она может увеличиваться до 35 % вследствие отсутствия рабочих систем мониторинга и контроля потерь.

Особо внимание следует уделить определению предельных концентраций токсичных веществ, особенно ТМ, т. к. от концентрации этих металлов в городских сточных водах непосредственно зависит возможность использования ила в сельском хозяйстве.

1.1 Источники образования сточных вод, содержащих тяжелые металлы.

К «тяжелым» металлам (ТМ) относят более 40 химических элементов периодической системы с атомными массами свыше 50 а.е.м. иногда ТМ называют элементы, которые имеют плотность >7-8 тыс. кг м⁻³ (кроме благородных и редких). Оба определения условны и перечни ТМ по этим формальным признакам не совпадают [11]. И хотя термин «тяжелые металлы»¹ неудачен им приходится пользоваться, так как он прочно вошел в экологическую литературу. Группа элементов, обозначаемых ТМ, активно участвуют в биологических процессах, многие из них входят в состав ферментов. Набор, «тяжелых металлов» во многом совпадает с перечнем «микроэлементов». Под микроэлементами подразумеваются такие химические элементы, облигатные (обязательные) для растительных и живых организмов, содержание которых измеряется величинами порядка $n \cdot 10^{-2} \dots n \cdot 10^{-5} \%$. Также их называют «следовые», «малые», «редкие», «рассеянные» [11]. Большинство микроэлементов выполняет в живых организмах функции инициаторов и активаторов биохимических процессов. В число микроэлементов входят и многие неметаллы.

¹ на Международной бирже в январе 2007 г. 1 т металла стоила в \$: Al – 2850, Cu – 5481, Pb – 1659, Ni – 38650, Sn – 11900, Zn – 3652.

Районы, в которых концентрация химических элементов (соединений) в силу природных причин оказывается выше или ниже оптимального уровня, называют, по Виноградову, **биогеохимическими провинциями**. При загрязнении биосферы происходит образование техногенных аномалий, в которых содержание химических элементов превышает в 10 раз и более так называемое фоновое (или среднестатистическое содержание в незагрязненных ландшафтах). Техногенные геохимические аномалии подразделяют на три типа: глобальные, региональные и локальные.

К числу тяжелых металлов относят хром (Cr), марганец (Mn), железо(Fe), кобальт (Co), никель (Ni), медь (Cu), цинк (Zn), галлий (Ga), германий (Ge), молибден (Mo), кадмий (Cd), олово (Sn), сурьму (Sb), теллур (Te), вольфрам (W), ртуть (Hg), таллий (Tl), свинец (Pb), висмут (Bi).

Употребляемый иногда термин «токсические элементы» неудачен, так как любые элементы и их соединения могут стать токсичными для живых организмов при определенной концентрации и условиях окружающей среды [11]. Великий Т. Парацельс в прошлом сказал:

*„Все есть яд, ничто не лишено ядовитости,
одна лишь доза делает яд незаметным”.*

В средние века европейские и арабские алхимики пытались приготовить эликсиры жизни. В состав некоторых из их смесей входили соли мышьяка, ртути и серы. Кто знает, сколько людей отравилось, принимая такие снадобья.

Главным природным источником ТМ являются породы (магматические и осадочные) и породообразующие минералы.

Поступление ТМ в биосферу вследствие техногенного рассеяния осуществляется разнообразными путями и всеми видами хозяйственной деятельности [32-35]. По преобладанию особо токсичных элементов в загрязнителях, антропогенные источники можно охарактеризовать следующим образом:

- сжигание угля – Se, As, Zn, Hg, V;
- цветная металлургия – Se, As, Sb, Cu, Ag, Sr, Cd, Hg, Al, Sn, Pb, Bi, Mo, W, Co, Ni;
- лакокрасочная промышленность – Cu, Se, Sb, Sr, Zn, Cd, Hg, Al, Sn, Pb, V, Cr, Mo, W, Co;
- гальваническое производство – Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Al, Sn, Pb, Bi, Cr, Ni;
- полиграфия – Se, As, Zn, Hg, Pb, V, Co, Ni;
- производство аккумуляторов – Cu, Ag, Sr, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Bi, Ni, Zi;
- текстильная промышленность – Se, Sb, Al, Sn, Pb, V, Cr, Wi;
- производство стекла – Se, As, Sb, Ag, Zn, Cd, Al, Pb, V, Sr, Co;
- бытовой мусор и хозяйственно-бытовые сточные воды – Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Si, Cr, Mo;
- автотранспорт – Pb, Sn;
- химическая обработка растений – As, Cu, Zn, Pb, Co, Hg, F, B, Sn, Bi;
- фосфорные минеральные удобрения – Sr, F, Pb, Cu, U, As.

Техногенная пыль, которая выбрасывается при высокотемпературных

процессах (черная и цветная металлургия, обжиг цементного сырья, сжигание минерального топлива и др.) также загрязняет биосферу [13-15]. В частности, пыль от предприятий цветной металлургии содержит в среднем 6,72 % Zn, 0,11 % Pb и 0,01 % Cd, а аномалия наблюдается в радиусе 7 км.

Сам же выброс пыли от таких предприятий распространяется в атмосфере в радиусе 10...40 км от источника загрязнения, оседая на растениях, водоемах и почву, проникая вглубь почвы на 10-15 см. Поэтому сельскохозяйственные культуры, произрастающие в промышленных регионах, накапливают ТМ таких выбросов (Ni, Co, Cu, Mo, Pb, Zn) в 1,5-2 раза выше предельно допустимых уровней.

Кроме того, источником загрязнения биоценозов (As, Cd, Co, Cr, Cu, F, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, Zn) могут служить орошение водами с повышенным содержанием ТМ, внесение осадков бытовых сточных вод в почвы [16] в качестве удобрения, вторичное загрязнение вследствие выноса ТМ из отвалов рудников или металлургических предприятий водными или воздушными потоками, поступление больших количеств ТМ при постоянном внесении высоких доз органических, минеральных (табл. 1.1) удобрений и пестицидов, содержащих ТМ.

На гидрохимический режим поверхностных вод Центрального и Западного Донбасса влияют сбросы шахтных вод и отвалы шахтных пород [17]. Так, среднее содержание ТМ в р. Волчьей в мкг/л: Mn – 54; Fe – 134,3; Zn – 62,9; Ni – 28,8; Cr – 12,1; Cu – 14,7; Cd – 16,3; Pb – 51,6; Co – 32,3. Для большинства металлов не наблюдается превышения ПДК, за исключением Pb и Cd. Это обусловлено тем, что значительная часть поступающих в реку ионов ТМ сорбировалась данными отложениями. Однако способность реки к самоочищению ограничена и при дальнейшей техногенной нагрузке, что показали дальнейшие наблюдения, тенденция к увеличению содержания ТМ превысила все допустимые ПДК в 1,5...25 раз. Таким образом, негативное влияние угледобывающей промышленности на качество речных вод выражается в повышении их минерализации и увеличении содержания ТМ.

Источники поступления ТМ в окружающую среду делятся на стационарные и подвижные. Основными стационарными источниками являются предприятия горно-металлургической отрасли, топливно-энергетического и химического комплексов, машиностроение, производство строительных материалов, стекольные предприятия, целлюлозно-бумажная и оборонная промышленность, полигоны твердых бытовых и промышленных отходов. Подвижными источниками являются все виды транспорта, особенно авто и железнодорожный транспорт, авиация, ракетно-космическая техника и др.

Гальваническое производство является одним из крупнейших потребителей воды, а его сточные воды – одним из самых токсичных и вредных.

«Согласно данным ГКНТ СССР в стране наносятся гальванические покрытия в более 6600 цехах, отделениях и участках, сточные воды которых содержат ионы ТМ, в том числе и ионы шестивалентного хрома, обладающие значительной токсичностью» [5].

Таблица 1.1

Среднее содержание токсичных элементов в минеральных удобрениях, г/т

Элемент	Вид удобрений		
	азотные	фосфорные	калийные
Pb	174	200	130
Cu	202	846	186
Zn	186	1000	182
Cd	1.3	7	0.6
Hg	0.43	2.6	0.7
As	-	600	**
Ni	22	22	22
Tl	**	**	500
U	**	150	**
Sr	**	20000	**

** – данные отсутствуют.

Гальванотехника – процесс получения на поверхности изделия или основы (формы) слоев металлов из растворов их солей под действием постоянного электрического тока. Сущность метода заключается в погружении покрываемых изделий в водный раствор электролита, главным компонентом которого являются соли или другие растворимые соединения – металлопокрытия.

Гальваностегия применяется шире, чем гальванопластика; ее цель придать готовым изделиям или полуфабрикатам определенные свойства: повышенную коррозионную стойкость (цинкованием, кадмированием и др.) [34].

Гальваническое производство является одним из крупных потребителей цветных металлов и достаточно дорогих химикатов [18]. Наиболее распространенные процессы – цинкование, никелирование, хромирование, меднение, кадмирование, серебрение, золочение.

Медные покрытия применяются в качестве подслоя при нанесении многослойных защитно-декоративных и многофункциональных покрытий на изделия из стали, цинковых и алюминиевых сплавов во многих отраслях промышленности, в том числе омеднение труб. Никелевые покрытия применяют в промышленности для защиты от коррозии изделий из стали и цветных металлов, для повышения износостойкости трущихся поверхностей.

Нанесение олова применяют для защиты изделий от коррозии в органических кислотах, содержащихся в пищевых продуктах. Серебрение широко применяется в радиоэлектронной промышленности, производстве средств связи и ЭВМ для обеспечения высокой электрической проводимости контактов, покрытия внутренней поверхности волноводов, монтажной проволоки. Цинкование применяют для изготовления труб для пищевых и питьевых целей. Детали из металлов, подлежащие гальванизации, лакировке, эмалированию покрытию другими материалами (окраской, порошковыми красками), необходимо предварительно очистить и обезжирить (от грязи, масел, смазок, пигментных пятен, полировальных и шлифовальных паст, оксидов и пр.). Очистка и обезжиривание поверхности деталей производятся в ваннах или в

специальных ультразвуковых установках. Для этих целей применяют нагретые (50...70 °С) водные моющие растворы (сильно и слабощелочные), содержащие щелочи, синтетические моющие средства (СМС), поверхностно-активные вещества (ПАВ), тринатрифосфат и др. Затем детали и подлежащие другие материалы направляются на промывку от моющих растворов. Технологические растворы (моющие растворы) и промывные воды подлежат очистке и направляются на очистные сооружения. Эти стоки имеют pH от 9 до 11 после ванн обезжиривания, мойки, щелочных гальванопокрытий (например, цинкования), содержат 50...150 м²/дм³ масел и нефтепродуктов. Концентрированные щелочные стоки образуются при смене обезжиривающих растворов и могут иметь следующий состав, г/дм³: NaOH – 20...30; Na₂CO₃ – 10...30; Na₃PO₄ – 20...30; Na₂SiO₃ – 1-2; масел и нефтепродуктов 0,1...1; взвешенных веществ 10-20, а также ПАВ и СМС.

Далее детали направляются в травильные ванны для удаления с их поверхности ржавчины, окислов, окалина и пр. Травление производится в технологических растворах, содержащих в основном смеси серной и соляных кислот, но иногда туда добавляют азотную, фосфорную, плавиковую, угольную, уксусную и другие кислоты. Наибольшая скорость травления достигается при 20...25 %-й концентрации растворов. При этом в отработанных растворах содержится серной кислоты 30...70 г/л, FeSO₄ – 150...300 г/л, хлоридов – 180...900 мг/л (5...30 мг-экв/л), сульфатов 2500...10000 мг/л (50...200 мг-экв/л), окалина, песок и др.

Травильные растворы подлежат регенерации и очистке, а детали после ванн травления подлежат промывке. Таким образом, на очистку производственных сточных вод будут направляться щелочные и кислотные промывные воды. На долю отработанных технологических растворов и электролитов (ОТРЭ) приходится около 6 % от общего объема жидких отходов, с которыми, однако поступает около 80 % массы всех токсичных веществ, содержащихся в сточных водах. Концентрация H₂SO₄ в свежем травильном растворе – 15...20 %, а отработанном – 4-5 % (раствор считается непригодным, когда массовая концентрация сульфата железа достигает 300...400 г/л, для HCl – 12...18 % (свежая) и 2...4 % (отработанная).

Травление сопровождается промывной водой – для удаления с поверхности остатков кислот и продуктов травления. Применяют многованную промывку, что обеспечивает рациональное использование воды.

Таким образом, в любом травильном отделении образуется два вида стоков: концентрированные и разбавленные. При использовании сернокислотного травильного раствора, среднее количество концентрированных стоков достигает 10 м³ на 1 т расходуемой кислоты или 0,3...0,6 м³ на 1 т протравленной стали.

Количество промывных вод в значительной степени зависит от системы промывки и вида заготовок. В обычных условиях количество промывных вод, образуемое на 1 т протравленных стальных заготовок, может быть от 0,4 до 50 м³.

Применение рациональной системы промывки и особенно регенерация

травильных растворов способствует уменьшению концентрированных и разбавленных вод.

В табл. 1.2 и 1.3 даны общие характеристики стоков, не учитывающие различные добавки (например, ингибиторы – замедляющие растворение чистого металла). В последние годы значительно повысился интерес к травлению стали фосфорной кислотой, обеспечивающей, высокое качество протравленной поверхности. Так как стоимость фосфорной кислоты высока – ее регенерируют в замкнутой системе травильной ванны.

Таблица 1.2

Средние показатели сточных вод после травления стали в растворе H_2SO_4

Показатели	Отработанный травильный раствор	Промывные воды
Температура, °C	30-80	15-25
pH среды	1-2	4-5
Взвеси, г/л	0,5-50	0,1-0,3
Сухой остаток, г/л	-	0,5-1,2
Сульфаты, г/л	100-300	0,5-5
$FeSO_4$, г/л	100-300	0,5-5
H_2SO_4 , г/л	30-100	0,5-3

Таблица 1.3

Средние показатели сточных вод после травления стали в растворе HCl

Показатели	Отработанный травильный раствор	Промывные воды
Температура, °C	20-30	15-25
pH среды	1-2	4-5
Взвеси, г/л	0,4-30	0,1-0,3
Сухой остаток, г/л	-	0,5-1,3
Хлориды, г/л	120-150	0,3-0,5
$FeCl_3$, г/л	200-350	0,4-5
HCl , г/л	20-60	0,1-2

Для очистки и полирования сталей и цветных металлов используют смешанные травильные растворы (неорганические кислоты). В стоках, образующихся при травлении цветных металлов и их сплавов, содержатся остатки кислот и катионы металлов из протравленных заготовок.

Далее заготовки, подлежащие металлическим покрытиям, направляются в

ванны, в которых непосредственно происходит образование защитных пленок из меди, хрома и прочих металлов. В этих ваннах могут находиться соли ТМ, комплексные, аммиакаты металлов в виде комплексных катионов ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ – $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ и др.), высокотоксичные цианиды: $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$. Так, в одном из цехов ОАО „Никопольский трубный завод” имеется 33 ванны с вышеуказанными технологическими растворами ТМ.

Таким образом, все гальванооперации делят на три группы, соответствующие трем видам стоков (табл. 1.4):

1. Операции, при которых образуются растворы или промывные воды, содержащие цианистые соединения.

2. Операции, при которых образуются растворы или промывные воды, содержащие хромистые соединения.

3. Операции, при которых образуются растворы и промывные воды (имеющие преимущественно кислую реакцию), не содержащие цианистые и хромистые соединения после вспомогательных работ (обезжиривание, травление).

Таблица 1.4

Средние показатели сточных вод в гальванических цехах

Показатель	Массовая концентрация сточных вод, л/г		
	цианистых	хромовых	кислых или основных
рН среды	7-9,5	3-6	5-11
Взвесь, г/л	0,1-0,4	0,05-0,2	0,3-3,5
Сухой остаток, г/л	0,5-1,2	0,3-0,8	0,6-3,6
Хлориды, г/л	<0,05	<0,05	0,1-0,7
Сульфаты, г/л	<0,1	0,5-0,2	0,1-0,8
Тяжелые металлы, г/л	0,005-0,08	0,05-0,1	0,01-0,2

По режиму сброса и концентрации сточные воды делятся на постоянно, поступающие разбавленные воды после промывки деталей и периодически, сбрасываемые из основных ванн отработанные концентрированные электролиты (технологические растворы). Концентрация загрязняющих веществ в отработанных технологических растворах (электролитах) в 100...1000 раз больше, чем в разбавленных промывных водах, а объемы во много раз меньше.

Содержание загрязнений в промывной воде зависит от объема, концентрации и вязкости раствора электролита, захватываемого поверхностью обрабатываемой детали, шероховатости поверхности детали и от других факторов.

Сокращение расхода воды достигается каскадно-проточной системой, позволяющей не только улучшить качество промывки, но и вернуть в производство ценные компоненты. Обычные каскадные ванны требуют значительных производственных площадей, поэтому перспективными следует считать многоступенчатые струйные установки, имеющие во много раз меньше габариты.

Экономное водопотребление может быть также осуществлено путем уменьшения концентрации вредных веществ в сточных водах:

- снижением выноса электролита из основной ванны с помощью технических мероприятий;

- применением непроточных ванн улавливания, раствор которых после достижения предельных концентраций возвращается в основную технологическую ванну для восполнения потерь выноса и испарения;
- регенерация электролитов и отработанных растворов, что исключает сброс больших количеств ценных веществ;
- подбором новых составов электролитов, содержащих меньше концентрации или менее вредные вещества.

В настоящее время в машиностроение расходуется примерно 10 % [18] свежей воды, потребляемой всей промышленностью Украины, и из этого количества около 50% идет на промывку деталей после гальванической обработки (табл. 1.5). На 1 м² гальванопокрытия требуется – 0,5...1,0 м³ деминерализованной воды.

В промышленности Украины количество промывных вод на 1 т изделий составляет [13]:

- листовая сталь – 2,5...8,5 м³;
- стальные трубы – 2,0...30 м³;
- стальные прутки – 0,5 м³.

Химический состав и концентрации загрязнений в стоках гальвано-цехов и участков варьируется в широком диапазоне. Основные загрязнения – это высокотоксичные соединения и соли ТМ, около 40 % стоков составляет хромсодержащие сточные воды.

Удельный выход сточных вод для крупных предприятий, осуществляющих за год более 300 тыс. м² гальванопокрытий, составляет 1,9, а для мелких – 6,5 м³ загрязненной воды на 1 м² гальванического покрытия. Коэффициент использования цветных металлов в гальванотехнике составляет 30...50 %, кислот и щелочей – 5...20 % [34].

Ежегодная потребность гальванического производства в пресной деминерализованной воде приближается к 5 км² с учетом тенденции возрастания мощности гальванического производства [18].

Сточные воды заводов по обработке цветных металлов. Существуют заводы первичной и вторичной обработки цветных металлов. Заводы первичной обработки (прокатные, волочильные, прессовые) производят прокат плоского и круглого формата из тяжелых цветных металлов, сложных сплавов и прокат алюминиевой фольги. Заводы вторичной обработки (литейные) производят в основном литье алюминиевое и бронзолатунное.

На заводах обработки цветных металлов образуются:

- а) загрязненные сточные воды от промывки металла после протравки его в травильных растворах, от периодических сбросов отработанных масляных эмульсий, от гидросбива окаины и других технологических операций;
- б) незагрязненные сточные воды от охлаждения технологической аппаратуры и силовых агрегатов в машинных залах прокатных цехов. Незагрязненные сточные воды используются в оборотных циклах водоснабжения заводов.

Ориентировочное количество сточных вод приведено в табл. 1.6.

Часовой коэффициент неравномерности притока сточных вод находится в пределах 1-2, суточный – 1,3...2,6.

Таблица 1.5

Вероятный состав общего стока машиностроительного предприятия [19]

Показатель	Загрязнения, мг/л											
	общие		нефтепродукты	металлы						особо токсичные		
	pH	нерастворимые минеральные вещества		Fe	Cr _{общ} /	Zn	Ni	Cu	Pb	цианиды	фенолы	Cr ⁺⁶
Интервал колебаний	3-11	10-900	3-800	0.5-500	0.07-95	0.1-3.6	0.01-3.6	0.15-32	0.01-50	0.05-10	0-45	0.15-3.5
Расчетный доверительный 95 % интервал	4.3-10.3	3.0-423.5	3.0-90.6	0-27.2	0-10.3	0-1.6	0-43	0-6.3	0-3.0	0-0.67	0-0.14	0-6.23
Средние значения	7.4	130.6	36.0	5.9	2.4	0.5	0.9	1.4	0.45	0.14	0.02	1.27
Среднеквадратическое отклонение	20.1	106.8	71.0	170.1	150.0	97.6	155.0	151.8	133.3	131.3	120.5	127.9

Таблица 1.6

Количество сточных вод заводов по обработке цветных металлов

Продукция	Удельное количество сточных вод в м ³ на 1 т продукции	
	загрязненных	незагрязненных
Заводы первичной обработки:		
плоский прокат	184	490
круглый прокат из тяжелых цветных металлов	83	320
плоский прокат из сложных сплавов	134	1300
алюминиевое литье	96	235
Заводы вторичной обработки:		
алюминиевая фольга	0,7	17
бронзолатунное литье	6	19

Загрязненные сточные воды заводов обоих видов содержат в своем составе в основном минеральные примеси различных ТМ (медь, цинк, никель), серную и азотную кислоты, масляные эмульсии. Ориентировочный состав сточных вод приведен в табл. 1.7 более точный состав сточных вод принимают по данным технологов заводов.

Таблица 1.7

Характеристика сточных вод заводов цветных металлов

Показатель загрязненности	Концентрация в г/л			
	отработанные травильные растворы	промывные воды	от стана горячей прокатки и других операций	отработанная эмульсия
Взвешенные вещества	-	0,003	-	-
Медь	35-50	0,05-0,9	-	-
Цинк	35-50	0,02-4,7	-	-
Хром	25-45	0,07-0,3	-	-
Никель	10-15	0,007-0,01	-	-
Окалина	-	-	0,005-0,1	-
Масло	-	-	следы	-
Серная кислота	40-50	0,6-4		-
Азотная кислота	25	0,25	-	-
Индустриальное масло	-	-	-	0,03
Олеиновая кислота	-	-	-	0,002
Триэтаноламин	-	-	-	0,001
pH	1	2-3	-	-

На заводах первичной обработки цветных металлов строятся отдельные сети водоотведения: производственных сточных вод, загрязненных кислота-

ми и солями ТМ; бытовых сточных вод; атмосферных и незагрязненных производственных сточных вод; отработанных вод, загрязненных масляных эмульсий.

На заводах вторичной обработки цветных металлов проектируются и строятся две отдельные сети водоотведения: производственных и бытовых сточных вод; атмосферных сточных вод.

Сточные воды электротехнической промышленности. К этим предприятиям относятся заводы электромашиностроения, аппаратостроения, трансформаторостроения, конденсаторостроения, химических (аккумуляторных) источников тока и электроизоляционных материалов.

К химическим источникам тока относятся аккумуляторы разных типов (кислотные и щелочные) и гальванические элементы разных систем.

Таблица 1.8

Характеристика сточных вод заводов кислотных аккумуляторов

Показатель загрязненности	Концентрация в мг/л					
	цехи					общий сток
	намазки	глето-мешальный	освинцовки	форми-рочный	форми-рочный больших типов	
Взвешенные вещества	550-1100	150-500	10-150	100-170	30-230	60-220
Сухой остаток	220-1000	-	210	960	620	1000
БПК ₅	10-70	15-20	5-20	5-30	5-65	30
Железо общее	0,2-0,4	2-10	5	20-30	10	30
Свинец	220-770	100-250	10-30	50-90	20-100	230
Фтор	-	-	2-6	-	-	0-1
Сульфат-ионы						3000
pH	-	-	-	1-2,4	1-2,6	1-7,2

Для изготовления кислотных аккумуляторов используется свинец, различные химикаты, серная и соляная кислоты, а для щелочных – железо, никель, другие металлы, а также щелочь. Большинство гальванических элементов изготавливается из угольного электрода, литиевого или кадмиевого и других различных компонентов.

Загрязненные сточные воды на заводах, изготавливающих щелочные аккумуляторы, образуются в цехах обогащения железной руды, отрицательной массы и никелировки сосудов, деталей и лент. Характеристика сточных вод заводов щелочных аккумуляторов приведена в табл. 1.9.

Незагрязненные сточные воды на этих заводах образуются при охлаждении энергетических установок, компрессорной, кислородной и водородной станций. Эти воды используются в замкнутых оборотных системах водоснабже-

ния. В этих же системах могут быть использованы загрязненные сточные воды после очистки.

В наружную канализационную сеть аккумуляторных заводов сточные воды поступают с коэффициентом неравномерности 1,2...1,5.

Таблица 1.9

Характеристика сточных вод заводов щелочных аккумуляторов

Показатель загрязненности	Концентрация в г/л в цехе		
	обогащения железной руды	отрицательной массы	никелировки
Взвешенные вещества	2,3-63	1,25	0,4-1,2
Сухой остаток	0,6-1,25	5-70	0,9-1,8
Железо общее	0,25	6,8	0,1
Никель	-	-	0,2-0,8
БПК ₅	0,02-0,5	-	0,5-0,6
pH	5,5-7,6	-	1-5,5

Количество сточных вод на 1 тыс. руб (в ценах 1991 г.) стоимости готовой продукции составляет:

- при производстве кислотных аккумуляторов – загрязненных 30 и незагрязненных 27 м³;
- при производстве щелочных аккумуляторов – загрязненных 35 и незагрязненных 9 м³.

На аккумуляторном НПК «Иста» (г. Днепропетровск) при выпуске 13 видов аккумуляторов (1,3 млн шт. в год) образуется до 10 м³/ч или 240 м³/сут загрязненных сточных вод (по технологии немецкого концерна VARTA).

Сточные воды пигментной промышленности. К этим предприятиям относятся заводы и цехи по производству свинцовых и цинковых кронов, милори, глета и сурика, красных и желтых железистоокисных пигментов, двуокиси титана.

Свинцовые кроны являются продуктом взаимодействия растворов нитрата свинца и хромовой смеси. Основным сырьем для их производства служат металлический свинец, азотная кислота и натриевый хромпик. При взаимодействии растворов нитрата свинца и хромовой смеси получается суспензия пигмента, которая затем фильтруется, промывается, сушится и подвергается сверхтонкому помолу на мельнице. Окончательными продуктами производства являются желтый, лимонный и оранжевый свинцовые кроны, свинцово-молибдатный крон.

Цинковые кроны – продукт взаимодействия суспензии цинковых белил и раствора хромового ангидрида.

Милори получают при взаимодействии железного купороса, синькали и бертолетовой соли.

Глет и сурик приготавливаются окислением металлического свинца. Расплавленный в плавильной печи свинец перекачивается по трубопроводу в окислительные печи. Для стабилизации процесса окисления в окислительную

камеру подается вода. Образовавшийся глет уносится потоком воздуха в уловительную систему бункера, в котором глет осаждается. Глет для производства сурика подается в окислительную суричную печь. По окончании этого процесса сурик размалывают и упаковывают.

Желтые железоокисные пигменты получают при окислении воздухом обрезков жесты в среде железного купороса с добавкой „зародышей” продукта взаимодействия железного купороса, аммиака и бертолетовой соли.

Двуокись титана получают из ильменитового концентрата.

На заводах пигментной промышленности образуются:

- загрязненные сточные воды от технологических процессов и смыва оборудования и полов;
- незагрязненные сточные воды от охлаждения агрегатов (табл. 1.10).

Таблица 1.10

Количество сточных вод на заводах пигментной промышленности

Продукция	Удельное количество сточных вод в м ³ на 1 т	
	загрязненных	незагрязненных
Свинцовые кроны	15	25
Цинковые кроны:		
- периодический метод производства	95	45
- непрерывный метод производства	-	2
Милори	190	15
Глет и сурик	-	0,1
Желтые железо-окисные пигменты	41	25
Красные железо-окисные пигменты	60	9
Двуокись пигмента	45	370

Приток сточных вод равномерен.

На заводах пигментной промышленности устраивают три отдельные сети водоотведения:

- 1) загрязненных кислых сточных вод;
- 2) незагрязненных производственных и дождевых стоков;
- 3) бытовых сточных вод.

Состав сточных вод заводов пигментной промышленности приведен в табл. 1.11.

Сточные воды месторождений золота. В зависимости от природных условий золотые россыпи разрабатываются разными методами. На Украине промышленная добыча золота осуществляется в Карпатах, Днепропетровской и Кировоградской областях, а переработка концентрата в г. Днепро-дзержинске (Приднепровский химический завод).

Ориентировочные данные об удельных количествах сточных вод, образующихся на золотоизвлекательных фабриках при различных технологических процессах, приведены в табл. 1.12.

Таблица 1.11

Характеристика сточных вод заводов пигментной промышленности

Продукция	Показатель загрязненности	Концентрация в мг/л	рН
1	2	3	4
Цинковые кроны: - периодический метод производства - непрерывный метод производства	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Тетраоксихромат цинка и хромовая кислота :} \\ \text{считая на ион } Cr^{+6} \\ \text{считая на ион } Zn^{+2} \\ \text{считая на ион } SO_4^{-2} \end{array} \right.$ Механические примеси в стоках от слива полов	380 180 3 -	7-8 - - 7-8
Свинцовые кроны	То же	-	6-7
Милори	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Взвешенные вещества} \\ \text{Сульфаты } SO_4 \\ \text{Хромовые соли } Cr^{+3} \\ \text{Соли железа} \end{array} \right.$	900 6000 3 10	- 4 - -
Глет и сурик	Механические примеси от смыва полов	-	-
Желтые железисто-окисные пигменты	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Серная кислота} \\ \text{Железный купорос} \\ \text{Пигмент} \end{array} \right.$	5000 85000 10000	- 4,5 -
Красные железисто-окисные пигменты	Сульфат железа Окись железа Сульфат натрия	14000 1100 2000	- 6 -
Двуокись титана	Серная кислота Сульфат железа Сульфаты (Mg, Ti, Al, Zn) Сульфаты (Na, K, NH ₄) Взвешенные вещества	7000 4000 1000 600 9000	- - 3 - -

При извлечении золота из руд методом цианирования сточные воды образуются в виде обеззолоченного раствора и распульпированного кека. Последний распульпирывается до отношения т:ж = 1:(2,5...3) свежей или оборотной водой. Распульпированный кек имеет высокую щелочную реакцию, содержит большое количество взвешенных веществ, простые и комплексные цианиды, роданиды, мышьяк, ионы ТМ и другие продукты растворения руды.

Ориентировочные данные о составе сточных вод золотоизвлекательных предприятий при разных технологических процессах приведены в табл. 1.13-1.14.

Таблица 1.12

Удельные количества сточных вод м³ на 1 т золота

Технологический процесс	Вид и количество сточных вод			
	цианистые стоки		флотационные стоки	
	хвосты	обеззолоченный раствор	хвосты	слив со сгустителя
1	2	3	4	5
Полный иловый (цианирование) с измельчением руды:				
- в цианистом растворе	0,3	0,3-0,7	-	-
- в водном растворе	0,3	1,3-2,5	-	-
Флотационный	-	-	2,5-5,0	-
Флотационный с цианированием хвостов флотации	0,3	1-2	-	1,5-3
Флотационный с цианированием флотоконцентрата	0,01	0,05	2,5-5	0,1

Таблица 1.13

Характеристика сточных вод золотоизвлекательных предприятий, работающих по полному иловому процессу *)

Показатель загрязненности	Концентрация (при соотношении т:ж=1:3...1:6)
Взвешенные вещества в г/л	300-350
Цианиды, мг/л	100-200
Роданиды, мг/л	20-25
Мышьяк, мг/л	0,5-7,5
Цинк, мг/л	15-60
Свинец, мг/л	6-100
Медь	10-40
Железо	0-6
Хлориды	115-200
Сульфаты	0-100
рН	9,6-11

*) состав сточных вод после распульповки кека до соотношения Т:Ж, указанного в таблице.

Состав сточных вод золотоизвлекательных фабрик и предприятий зависит от минералогического состава руды и применяемых в технологическом процессе реагентов. Концентрация различных примесей в отработанных водах колеблется в весьма широких пределах.

Предварительно состав стоков устанавливается по данным исследованиям, которые проводятся одновременно с исследованием руды на обогатимость и выбором метода обогащения; уточняется он в процессе эксплуатации.

**Характеристика сточных вод золотоизвлекательных фабрик
и предприятий, работающих по комбинированному методу
(флотация и цианирование флотоконцентрата)**

Показатель загрязненности	Вид сточных вод и их концентрация					
	обеззо- лоченный раствор	слив сгу- стителей	хвосты флота-ции	фильт-рат	распуль- пирован- ный кек	общий сток
рН	10,5-11,5	6,5-12	6,9-8,5	6,5	9,6-11,5	6,9-9,7
Взвешенные ве- щества, г/л	0,05-0,1	0,15-51,5	110-400	0,25	370-384000	21,5-222
Сухой остаток, мг/л	3,9-4	0,4-0,5	0,4-2,5	0,3	1,35	0,3-2,4
Роданиды, мг/л	125-780	-	0-0,4	-	70-140	0,5-0,25
Цианиды, мг/л	200-700	-	следы	-	40-160	0,25-40
Мышьяк, мг/л	0,6-2,4	0,02-2	0-1	0,05	1,8-6	1,4-2,2
Цинк, мг/л	11-550	-	0-0,25	-	10-13	0-0,25
Свинец, мг/л	90-170	0-0,6	0-0,2	0,7	20-40	0,1-1,5
Медь, мг/л	20-130	следы	0-0,2	0,1	10-35	0,04-4
Железо, мг/л	0-0,3	0,06-0,35	0,2-0,5	0,1	0,3-2	0,2-1
Ксантогент, мг/л	-	-	0-3,2	1	-	0-3
Минеральные масла (сосновое, смазочное и др.), мг/л	-	-	2,5-40	12,5	3,5	2,5-30

1.2 Воздействие солей тяжелых металлов на окружающую среду

*„Забезпечення екологічної безпеки і підтримання еколо-
гічної рівноваги на території України, подолання нас-
лідків Чорнобильської катастрофи – катастрофи пла-
нетарного масштабу, збереження генофонду
Українського народу є обов'язком держави”*

Стаття 16. Конституція України

Токсичностью называется способность различных химических элементов или их соединений оказывать вредное воздействие на микроорганизмы, растения, животных, человека [1, 11]. Понятие «токсичность» относится не к определенным элементам, например ТМ, а к любым химическим загрязняющим веществам, поступающим в биосферу в высоких концентрациях. В настоящее время общепризнанным является утверждение, что нет токсических веществ – есть токсические концентрации.

Среди большого набора химических загрязняющих веществ наиболее изучено токсическое воздействие ТМ на растения, или *фитотоксичность*. Токсическое воздействие ТМ на растения проявляется [11]:

- в изменении проницаемости клеточных мембран (Ag, Au, Cd, Cu, Hg, Pb);
- в реакции тиольных групп с катионами (Ag, Hg, Pb);

- в конкуренции с жизненно важными метаболитами (As, Sb, Se, Te, W);
- в сродстве к фосфатным группам и активным центрам в АДФ и АТФ (Al, Be, Se, Zr);
- в замещении жизненно важных ионов (преимущественно макроэлементов – Cs, Li, Rb, Se, Sr);
- в захвате в молекулах позиций, занимаемых жизненно важными функциональными группами типа фосфата и нитрата (арсенат, борат, селенат, теллулат, вольфрамат).

Оценка фитотоксичности очень сложна и зависит от множества факторов, в частности от соотношения ионов и их соединений в растворе: токсичность арсената и селената снижается в присутствии избытка фосфата или сульфата.

Фитотоксичность металла в растворе существенно убогословливает его анион. Так, сульфаты меди и никеля более токсичны для растений, чем нитраты и хлориды, для кобальта различий не обнаружено. Существует следующий убывающий ряд фитотоксичности: $Ni < Cu < Co < Mn < Zn$. ТМ являются протоплазматическими ядами, токсичность которых увеличивается с возрастанием атомной массы. ТМ подразделяют на группы:

– **очень токсичные** – оказывают вредное воздействие на тесторганйзмы при концентрации в растворе менее $1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ (Ag^+ , Be^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , CrO_4^{2-});

– **умеренно токсичные** – оказывают ингибирующее воздействие при концентрациях $1-100 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ (As, Se, Al, Ba, Cd, Cr, Mn, Zn, арсенаты, перманганаты, молибдаты, селенаты);

– **слаботоксичные** – редко оказывают ингибирующее воздействие при концентрациях значительно выше $100 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , хлориды, бромиды, сульфаты и др).

Многие ТМ ингибируют активность ферментов.

Фитотоксичность Mn и Fe тесно связана с кислотно-основным и окислительно-восстановительными потенциалами почв: фитотоксичность прослеживается на сильноокислых или переизвесткованных почвах со щелочной реакцией. На кислых почвах от токсичности марганца страдает картофель. Относительно толерантны (сохранение жизнедеятельности при постоянном поступлении ТМ в биосферу) к марганцу овес, рожь, сахарная свекла, бобы, наиболее чувствительна – капуста. **Молибден** малотоксичен для растений. Фитотоксичность **никеля** чаще всего проявляется на кислых почвах. **Цинк** характеризуется слабой фитотоксичностью: первые признаки замедления роста и угнетенности развития появляются у большинства растений при содержании этого элемента свыше $300 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$. Содержание цинка в зерновых злаках меньше, чем в бобовых культурах. **Медь** в высоких концентрациях способна оказывать фитотоксическое действие, вдвое превышающее фитотоксичность цинка. Угнетение растений медью наблюдается на легких обедненных гумусом почвах. Фитотоксичность **ртути** обусловлена характером ее соединений; наиболее токсичны метил-, диметил- и этилртуть. Токсичность **мышьяка** проявляется только при очень высоких концентрациях на легких

почвах. Для большинства растений мышьяк не является очень опасным элементом, так как растения выводят его из организма. **Сурьма** фитотоксична уже при относительно низких концентрациях. **Свинец** имеет невысокую фитотоксичность в связи со способностью растений переводить его в малоподвижное состояние в процессах различных химических реакций образования труднорастворимых фосфатов, сульфатов, карбонатов, хроматов, молибдатов, гидроксидов, а также за счет сорбции органическими и минеральными коллоидами. **Рубидий** проявляет фитотоксичность при содержании, снижающем поступлении кальция в растения.

В случае комплексного загрязнения ТМ используют критерии оценки потенциальной опасности [11, 24]. К таким критериям относится условная величина, характеризующая суммарную фитотоксичность металлов в среде, и ее цинковые единицы (сравнение фитотоксичности элемента с таковой для цинка).

Воздействие ТМ на человека.

Различают два вида воздействий ТМ на организм человека:

- **специфическое**, приводящее к возникновению определенных заболеваний в результате избирательного воздействия на органы и системы организма;
- **неспецифическое**, при котором действие элементов способствует росту болезней, связанных с другими факторами [33].

Специфическое действие проявляется при значительных дозах ТМ, неспецифическое – при низких. Специфическое действие характерно для большинства ТМ, в том числе ртути, кадмия, свинца, мышьяка. Загрязнение рыбы ртутью в Японии вызвало тяжелую болезнь минамата.

Общетоксическое действие высоких доз ТМ на человека или животных приводит к поражению или изменению деятельности таких важнейших систем организма, как центральной и периферической нервной системы, кроветворения, внутренней секреции. ТМ наряду с общетоксическим воздействием обладают специфическим влиянием на репродуктивную функцию, способствуют возникновению злокачественных новообразований, нарушению аппарата наследственности. Кадмий, хром, никель, свинец, ртуть влияют на половые клетки, специфическое канцерогенное действие оказывает мышьяк, кобальт, кадмий, хром, никель.

ТМ избирательно накапливаются в различных органах и тканях человека и животных [1, 14]. Обычно они аккумулируются в органах с интенсивными биохимическими процессами – в печени, почках, эндокринных железах. Наибольшую способность представляет возможность проявления негативного воздействия на организм через многие годы и в последующих поколениях. Так, в промышленных районах (Донбассе, Днепропетровске, Кривой Рог и др.) в результате экологических нарушений наблюдается увеличение заболеваемости и смертности, снижение средней продолжительности жизни, нарушения иммунной системы, морфологического состава крови, физического развития детей [23, 24, 18]. Специфические изменения слуха наблюдают при воздействии на население мышьяксодержащих выбросов ТЭС, повышенная

смертность от рака органов дыхания в зоне воздействия заводов, кожные заболевания – вблизи сталелитейных, алюминиевых и суперфосфатных предприятий.

Из ядов, регулярно попадающих в организм человека, 70 % – попадает с пищей, 20 % – из воздуха и 10 % – с водой [24].

Дети – группа повышенного экологического риска. Стивен Генсон (Офис защиты здоровья детей АОС США) в своем докладе на семинаре (Киев, 1998 г.) объяснил эту ситуацию так: дети вдыхают воздух ближе к земле, поэтому опасность респираторного загрязнения организма выше; дети все тянут в рот; дети употребляют больше пищи и воды на килограмм веса; у детей более интенсивные процессы метаболизма в организме; ТМ попадают в организм ребенка еще до его рождения – от матери к ребенку.

В эффективности накопления ТМ существенную роль играет обеспеченность организма необходимыми элементами: железом, цинком, кальцием, селеном, йодом и др. Имеются данные о том, что при недостаточном поступлении в организм железа такие металлы как свинец, кадмий, плутоний усваиваются в избыточном количестве, особенно у людей, которые имеют дело с этими металлами профессионально.

ТМ, попавшие в организм, распределяются в нем неравномерно. Первый удар принимают на себе основные органы выделения (печень, почки, легкие, кожа). Ртуть [30] накапливается в веществе головного мозга, печени, щитовидной железе и гипофизе; свинец – в костях; кадмий – в почках, печени, костях; медь – в печени; мышьяк и ванадий – в волосах и ногтях; олово – в тканях кишечника; цинк – в поджелудочной железе.

Весь двадцатый век прошел под знаком „крылатого металла” – алюминия, который может быть виновником множества заболеваний: болезни Альцгеймера (старческое слабоумие), поражение мозга с расстройствами как у взрослых, так и у детей и другие заболевания.

Основным путем поступления свинца в организм человека и животных является пищеварительный тракт, с питьевой водой составляет 0,01...0,1 мг/сут, с пищей – около 0,22 мг/сут. У детей всасывание свинца из ЖКТ повышенное. Кальций, железо, магний, фосфаты, этанол и жиры уменьшают всасывание свинца. При увеличении концентрации свинца в крови ребенка с 10 до 20 мкг/дл происходит снижение коэффициента умственного развития [25].

Диагностику содержания различных элементов в организме можно проводить, анализируя разные среды организма. Среди всевозможных диагностических деталей организма являются волосы, которые обладают наиболее высокой информативностью. Волосы растут со скоростью около 0,3 мм в день. Каждый сантиметр волос рассказывает о периоде в один месяц. Наблюдая изменения в составе волос за длительный период, можно установить время отравления ТМ. Например, факт отравления Наполеона мышьяком был установлен по волосам более чем через 100 лет после его смерти. По данным зарубежных и отечественных исследователей, нормальное содержание свинца в волосах детей 5-7 лет составляет $9,8 \pm 1,9$ мкг/г. По данным по г. Днепропетровску превышение содержания свинца в волосах детей по сравнению с

нормативными показателями в отдельных районах может достигать более 40 раз [18, 26].

Влияние ТМ на онкозаболеваемость. Спектр заболеваний, вызываемых Cr, Zn, Ni, Mn, очень широк: от токсических до канцерогенных эффектов. Эти металлы могут приводить к раку желудка, печени, легких, кожи. Тем не менее, в микродозах они способны повышать устойчивость организма к действию болезнетворных микробов.

Влияние на возникновение злокачественных заболеваний у мужчин более выражено, чем у женщин, в силу того, что профессиональные воздействия у мужчин чаще сочетаются с более тяжелыми условиями труда и большей распространенностью вредных привычек [26, 23]. Вклад профессиональных воздействий в смертности от разных локализаций рака варьируется от 25 % до 1 %. В канцерогенных производствах вклад профессиональных воздействий в онкологический риск может существенно возрасти от 2 % до 38 %.

По данным за 2002 год доля работающих во вредных и тяжелых условиях труда в угольной промышленности от общей численности работников составила 58,7 %, а для контактирующих с канцерогенами – 41,5 %, в черной металлургии соответственно 33,6 и 31,1 %, в цветной металлургии 35,5 и 22,7 %, в химической промышленности 20,9 и 31,9 % [24, 26].

Из вышеизложенного можем сделать следующее заключение: онкозаболеваемость резко возросла за последние годы и одним из предрасполагающих факторов развития патологии является загрязнение окружающей среды ТМ.

ПДК тяжелых металлов в водной среде.

В течении сотен лет качеством питьевой воды объясняют как хорошее, так и плохое состояние здоровья населения.

Средневзвешенное количество воды при общей массе человека 70 кг составляет 40 литров, из них 25 л составляет внутриклеточную и 15 л внеклеточную воду [23]. Баланс воды для человеческого организма при нормальных условиях: температуре окружающей среды 200 С и при выполнении работы средней тяжести можно представить следующими показателями (табл. 1.15).

Таблица 1.15

Приход, л/день	Расход, л/день
Напитки – 1,5	Моча – 1,4
Пища – 0,6	Кожа – 0,35
Обмен веществ – 0,2	Дыхание – 0,35
	Пот – 0,2
Суммарное количество 2,3	Суммарное количество 2,3

При тяжелой работе потери воды с потом могут достигать до 5 л и при респирации 0,65 л (общие потери до 6,6 л). Лучшим заместителем потерянной воды является ее состав, близкий к составу внеклеточной жидкости. В пределах города Днепропетровска подземные воды повсеместно не пригодны для хозяйственно-питьевых целей. Содержание ртути в грунтовых водах на большей части территории города составляет от 0,0001 до

0,003 мг/дм³ (до 6 ПДК) [26]. Поэтому, перефразируя известную поговорку, можем сказать: «Мы с Вами – то, что мы пьем». Мало кто знает, что выпитая чашка кофе или рюмка алкоголя требует употребления 8 стаканов воды для возмещения или сглаживания ущерба, принесенного человеческому организму. И кофе, и алкоголь не только обезвоживают организм, но также вымывают важные витамины и минералы [23].

Для предотвращения негативных последствий воздействия ТМ на отдельные компоненты природной среды необходимо знать их предельные уровни, при которых возможна нормальная жизнедеятельность и функционирование организмов. Основной величиной экологического нормирования содержания ТМ в компонентах природной среды является предельно допустимая концентрация (ПДК). ПДК – это такое содержание вредного вещества в окружающей среде, которое при постоянном контакте или при воздействии за определенный промежуток времени практически не влияет на здоровье человека и не вызывает неблагоприятных последствий у его потомства. При определении ПДК учитывается не только влияние загрязняющего вещества на здоровье человека, но и его воздействие на животных, растения, микроорганизмы, а также на природные сообщества в целом.

Для воды установлены ПДК более чем 960 химических соединений, которые объединены в три группы по следующим лимитирующим показателям вредности (ЛПЗ): санитарно-токсикологическому (с.-т.); общесанитарному (общ.); органолептическому (орг.) [27].

Таблица 1.16 [27].

**Допустимые величины показателей качества
сточных вод и воды водоемов**

Наименование ТМ	ДК ТМ в сточных водах, которые поступают на со- оружения биологической очистки (г/м ³)	Ориентировочная эффек- тивность удаления ТМ на сооружениях биологической очистки (в долях единицы)	ПДК ТМ в воде водных объектов				
			хоз.-питьевого водо- снабжения (г/м ³)	ЛПВ	класс опасности	рыбохозяйственного назначения (г/м ³)	ЛПВ
1	2	3	4	5	6	7	8
Алюминий	5	0,90	0,5	с-т	2	0,04	токс
Барий	10	0,95	0,1	с-т	2	2,0	орг
Железо (общее)	2,5	0,50	0,3	орг	3	0,05	токс
Кадмий	0,01	0,60	0,001	с-т	2	0,005	токс
Кобальт	1	0,50	0,1	с-т	2	0,005	токс
Марганец	30	-	0,1	орг	3	0,01	токс
Медь	0,5	0,40	0,1	орг	3	0,005	токс
Мышьяк	0,1	0,50	0,05	с-т	2	0,05	токс
Молибден	- ^{*)}	0,40	0,26	с-т	2	-	-

1	2	3	4	5	6	7	8
Никель	0,5	0,50	0,1	с-т	3	0,01	токс
Олово	10	-	-	-	-	1,25	токс
Ртуть	0,005	0,60	0,0005	с-т	1	0,0001	токс
Свинец	0,1	0,50	0,03	с-т	2	0,1	токс
Селен	10	0,50	0,01	с-т	2	0,0016	токс
Стронций	26	0,14	7,0	с-т	2	10,0	токс
Титан	0,1	-	0,1	общ	3	-	-
Хром (+3)	2,5	0,50	0,5	с-т	3	-	-
Хром (+6)	0,1	0,50	0,05	с-т	3	0,001	с-т
Цианиды	1,5	0,70	0,1	с-т	2	0,05	токс
Цинк	1,0	0,30	1,0	общ	3	0,01	токс

^{*)} – черточка означает, что данные в нормативных документах относительно этого ТМ отсутствуют.

Таблица 1.17 [27]

**Допустимое содержание ТМ в осадках сточных вод и
эффективность удаления ТМ на городских очистных сооружениях (ГКОС)**

№ п/п	ТМ	Максимально допустимое содержание ТМ в осадках ГКОС, г/т сухого вещества	Ориентировочная эф- фективность удаления ТМ на ГКОС, Кр
1	2	3	4
1	Стронций	300	0,14
2	Свинец	750	0,50
3	Ртуть	15	0,60
4	Кадмий	30	0,60
5	Никель	200	0,50
6	Хром (+3)	750	0,50
7	Марганец	2000	-
8	Цинк	2500	0,30
9	Медь	1500	0,40
10	Кобальт	100	0,50
11	Железо	25000	0,50

Самые высокие требования предъявляются к питьевой воде [28, 29, 31], но в данной монографии не рассматриваются, так как цель этой книги – современные технологии и оборудование для очистки сточных вод, содержащих соли ТМ. Разумеется, питьевая вода не должна содержать ТМ в концентрациях, вредных для человеческого организма.

Глава 2

Современные методы очистки и обезвреживания сточных вод, содержащих соли тяжелых металлов

„Кожжен зобов’язаний не заподіювати шкоду природі, культурній спадщині, відшкодувати завдані ним збитки”

Стаття 66. Конституція України

Текущее десятилетие характеризуется как положительными, так и отрицательными тенденциями в разработке и внедрении технологий и образования для очистки сточных вод [41]. К положительным тенденциям следует отнести:

- применение в технологиях очистки новых реагентов (коагулянтов, флокулянтов, осадителей различных примесей и др);
- использование для изготовления очистных установок пластмасс и других коррозионностойких материалов;
- стремление к компактности водоочистных комплексов;
- полная автоматизация процесса очистки на основе микроэлектроники.

В то же время в Европе значительное внимание уделяется не столько строительству новых промышленных предприятий, сколько реконструкции и переоснащению существующих. Наблюдается постоянная тенденция к снижению объемов сточных вод, которые сбрасываются в канализацию предприятий и, соответственно, к уменьшению площадей и объемов зданий, которые отводятся под очистные сооружения, с соответственным сокращением средств, выделенных на строительство станций водоочистки. На предприятиях отказываются от строительства локальных очистных устройств и сооружений. На централизованные очистные сооружения приходят разные по характеристикам сточные воды, а в приемных емкостях станций водоочистки образуется многокомпонентная смесь сточных вод. Современным сточным водам присущи высокие концентрации примесей и индифферентных электролитов, многокомпонентность состава, повышение концентрации ионов ТМ в 10...30, органических соединений (ПАВ, СМС в 10...25), ХПК в 20...30, аммония в 15...20, нефтепродуктов в 4...8 раз [41]. В них появились в ощутимых количествах некоторые довольно токсичные элементы, такие как свинец, мышьяк, молибден, сурьма и прочие, которые раньше отсутствовали или не контролировались в связи с очень низкой концентрацией. Часто к системе промышленной канализации подключают сбросы хозяйственных сточных вод, которые еще более усложняют состав сточных вод. Пример, очистка хоз-бытовых стоков г. Никополя на очистных сооружениях ферросплавного завода.

Основными направлениями разработки технологий, схем и установок для очистки воды, обеспечивающих более экономичные и экологичные решения очистки многокомпонентных сточных вод, являются:

- комплексное решение вопросов водного хозяйства промпредприятий с разработкой схем повторного и многократного использования очищен-

ных сточных вод, а также пополнение ими оборотных систем водоснабжения, что обеспечит уменьшение платы за воду и водоотведение;

- разработка энергосберегающих технологий и оборудования для очистки сточных вод, что позволит быстро окупить затраты на строительство новых сооружений;
- реконструкция действующих очистных сооружений с использованием новейших технологий и оборудования.

2.1. Краткая характеристика основных методов очистки и обезвреживания сточных вод от солей ТМ.

Методы очистки сточных вод можно условно подразделить на деструктивные и регенеративные.

Деструктивные методы очистки сводятся к разрушению загрязняющих воду веществ путем их окисления или восстановления. Образующиеся при этом продукты распада удаляются из воды в виде осадков или газов или остаются в ней в форме растворимых минеральных солей.

Регенеративные методы позволяют извлекать и утилизировать содержащиеся в воде ценные вещества. Регенеративные методы далеко не всегда очищают воду до такого состояния, в котором ее можно сбрасывать в водоем. В этих случаях воду доочищают деструктивными методами.

Во всех случаях очистки стоков первой стадией этого процесса является механическая очистка, предназначенная для освобождения воды от крупных (проволака, окалина и др.), взвешенных (песок, земля и др.) и коллоидных частиц (рис. 2.1)

2.1.1. Механические методы

Механические методы очистки сточных вод включают такие подметоды:

- процеживание;
- отстаивание: гравитационное и центробежное;
- фильтрование.

Сюда относят и технологическую операцию, связанную с усреднением расхода, концентрации загрязняющих веществ и температуры сточных вод [39]. Механическая очистка стоков назначается для подготовки производственных сточных вод перед последующей химической, физико-химической или биологической методам более глубокой очистки. Механический метод очистки обеспечивает выделение взвешенных веществ из производственных стоков до 90...95 % и снижение органических загрязнений (по БПКп) до 20...25 %.

2.1.2. Химические методы

Химические методы состоят из двух подметодов: нейтрализации и окисления. Этот метод применяется как: **самостоятельный** в сочетании с механическим и другими методами:

- предварительный метод перед физико-химической или биологической очисткой;
- метод глубокой очистки производственных сточных вод с целью дезинфекции, обесцвечивания или извлечения из них различных компонентов.

Метод нейтрализации:

1. Взаимная нейтрализация кислых и щелочных стоков при их смешивании.

2. Нейтрализация промстоков с помощью добавок различных реагентов: растворов кислот и щелочей, негашеной (CaO) и гашеной (Ca(OH)_2) извести, кустической соды (NaOH), кальцинированной соды Na_2CO_3 , аммиака (NH_3OH), отходов производств, например, известково-карбонатного шлама и др.

3. Фильтрация сточных вод через нейтрализующие материалы: известь, известняк к (CaO_3); доломит CaCO_3 ; магнезит MgCO_3 ; обожженный магнезит (MgO); мел (CaCO_3) и др.

4. Нейтрализация щелочных производственных сточных вод дымовыми газами, содержащих CO_2 , SO_2 , NO_2 и др., позволяющая одновременно производить и очистку газов.

Выбор метода нейтрализации зависит от многих факторов, в том числе: вида и концентрации кислот или щелочной среды, расхода и режима поступления отработанных вод на нейтрализацию, наличие реагентов, местных условий и т.д. (табл. 2.1.).

Таблица 2.1

Условия применения методов нейтрализации кислых стоков

Кислота, содержащаяся в производственных сточных водах	Концентрация кислот, г/л	Режим притока	Метод нейтрализации					
			Смешивание со щелочными водами	Раствором		Фильтрацией через		
				Извести	Известняка	известняк	доломит	мел
Серная	< 1,2-1,5	Равномерный	+	+	0	-	+	+
	> 1,2-1,5	Равномерный	+	+	-	-	-	-
	< 1,2-1,5	Неравномерный	+	0	0	-	+	+
	> 1,2-1,5	Неравномерный	+	0	-	-	-	-
Соляная и азотная	-	Равномерный	+	+	+	+	+	+
		Неравномерный	+	0	0	+	+	+
Угольная кислота и другие слабые кислоты	-	Равномерный	+	+	-	-	-	-
		Неравномерный	+	0	-	-	-	-

Примечание: + рекомендуется, 0 допускается, – не рекомендуется.

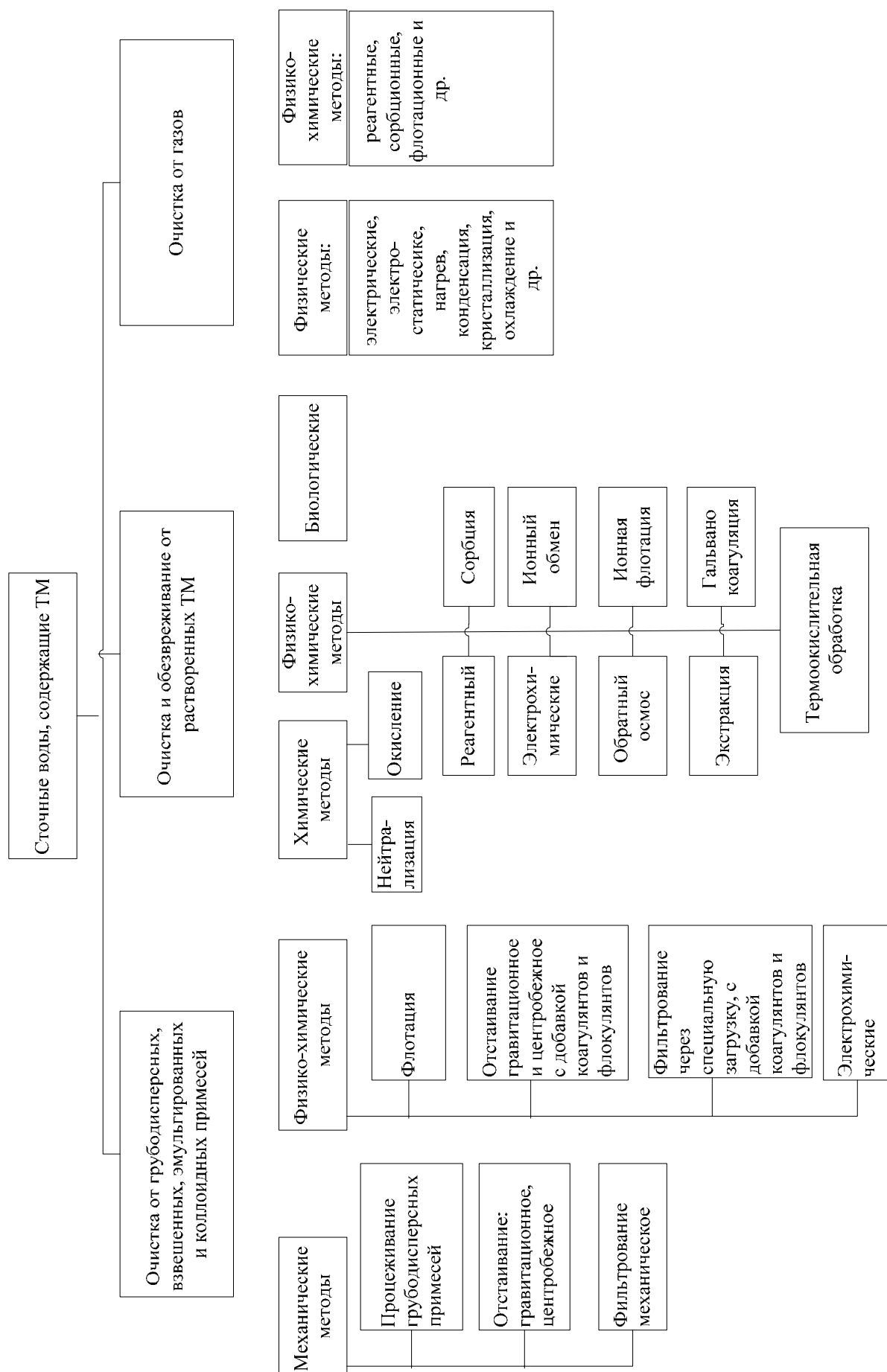


Рис. 2.1. Классификация основных методов очистки и обезвреживания сточных вод, содержащих соли тяжелых металлов.

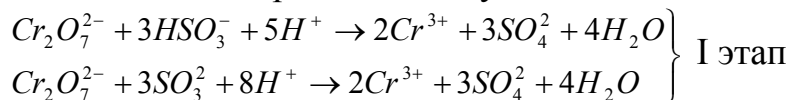
По СНиП 2.04.03-85 для нейтрализации кислых производственных сточных вод применяют гидроокись кальция (гашенную известь) в виде 5% по активной окиси кальция известкового молока или щелочей (едкого натра или калия). Для подкисления и нейтрализации щелочных сточных вод рекомендуется применять техническую серную кислоту.

При наличии в промстоках кроме кислот и щелочей, солей ТМ (например, хрома), реактор-нейтрализатор используют одновременно для обезвреживания от хрома шестивалентного (VI). Для этого в реактор подают реагенты-восстановители: сульфит (Na_2SO_3), бисульфит (NaHSO_3), гидросульфит (Na_2SO_5), метабисульфит натрия (пиросульфит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), которые производит Сумское ПО „Химпром”.

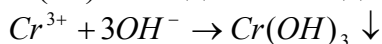
Обработка сточных вод осуществляется в две ступени:

1. перевод (восстановление) хрома (VI) в трехвалентный хром (III);
2. осаждение хрома (III) в виде гидроокиси.

Скорость и полнота реакции восстановления Cr (VI) до Cr (III) солями сернистой кислоты зависит от величины pH (оптимальная pH – 2-2,5). Это обычно требует подкисления, которое на практике производят 10...15 % – ными растворами серной кислоты. При обработке хромсодержащих сточных вод солями сернистой кислоты проходят следующие химические реакции:



Затем в щелочной среде Cr (III) выпадает в осадок в виде гидроокиси



Метод окисления включает обработку сточных вод:

1. Хлором и его производными.
2. Озоном.
3. Кислородом воздуха, а также техническим кислородом.
4. Реагентами-окислителями (пероксид водорода, бихромат и перманганат калия, оксиды марганца, формальдегид и др.).
5. Электрохимическое окисление.
6. Радиационное окисление.

Окислительные методы очистки применяют для обезвреживания промышленных сточных вод, содержащих токсичные примеси (цианиды, комплексные цианиды меди и цинка), хромсодержащие стоки, фенолы, крезолы и др. В узком смысле окисление-реакция соединения какого-либо вещества с кислородом, а в более широком – всякая химическая реакция, сущность которой состоит в отнятии электрона от атома или ионов.

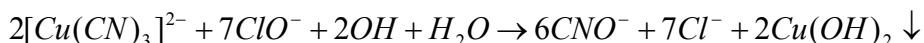
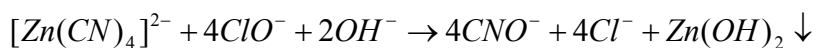
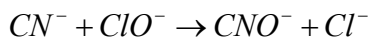
Процессы окисления (обезвреживания) должны быть организованы по строгой технологии и при постоянном контроле.

Окисление хлором и его производными

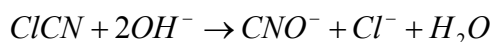
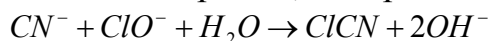
Для обезвреживания сильнотоксичных цианидов (простых цианидов, синильной кислоты, комплексных цианидов цинка, меди, никеля, кадмия) применяют активный хлор при величине pH 11-11,5. напомним, что „активным” хлором называют сумму соединений $\text{Cl}_2 + \text{HClO} + \text{ClO}^-$. К реагентам, содержа-

щим активный хлор относят: хлорную известь, гипохлориты кальция и натрия, жидкий хлор. Дозу активного хлора принимают из расчета 2,73 мг на 1 мг цианидов цинка, никеля, кадмия, синильной кислоты и простых цианидов и 3,18 мг/мг – для комплексных цианидов меди с избытком не менее 5 мг/л. Концентрация рабочих растворов должна быть 5..10 % по активному хлору.

Время контакта сточных вод с реагентами 5 мин – при окислении простых цианидов и 15 мин – при окислении комплексных цианидов. При этом высокотоксичные цианиды переходят в малотоксичные цианиты:



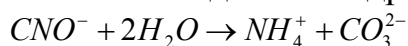
Необходимость обработки сточных вод активным хлором в щелочной среде связана с тем, что на первой ступени реакции образуется промежуточный продукт – высокотоксичный хлорциан, который затем гидролизуется:



Скорость гидролиза хлорциана увеличивается с повышением величины pH, достигая максимума при pH 11-12.

Токсичность цианитов, образующихся при окислении цианидов активным хлором, примерно в 1000 раз меньше токсичности цианидов.

В нейтральной среде цианит-ионы медленно гидролизуются

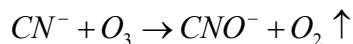


При обработке активным хлором сточных вод, содержащих $[Fe(CN)_6]^{4-}$ – ионы, последние окисляются до $[Fe(CN)_6]^{3-}$ – ионов. Окислительная деструкция гексацианоферрат-ионов с образованием циана-ионов происходит только при нагреве сточных вод до $\geq 70^\circ C$.

Комплексные цианиды никеля окисляются активным хлором с трудом, в течение длительного времени.

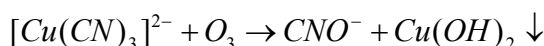
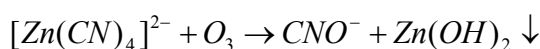
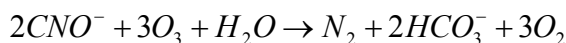
Окисление озоном.

Озон быстро реагирует с цианидами в слабощелочной среде, образуя цианаты



Доза озона составляет 1,8 мг на 1 мг цианид-иона.

При окислительной деструкции цианистых комплексов наряду с цианатами образуются гидроокиси ТМ, которые могут вызвать гетерогенный каталитический распад озона, связанный с большим расходом окислителя, чем при разрушении простых цианидов.



Для полного и быстрого протекания реакции и уменьшения расхода озона необходимо непрерывное удаление выпадающих гидроокисей. Оптимальное pH 9...12, однако повышении щелочности вызывает быстрый, катализируемый гид-

роксильными ионами рапад озона. Особенно сильно он возрастает при низких концентрациях цианидов. Поэтому рекомендуется вести процесс при $pH \leq 10$.

Скорости окисления простых цианидов, комплексных цианидов серебра, цинка и меди примерно одинаковы. Степень окислительной декструкции комплексных цианидов железа незначительна. Добавление к цианосодержащим растворам малых количеств меди заметно катализирует процесс.

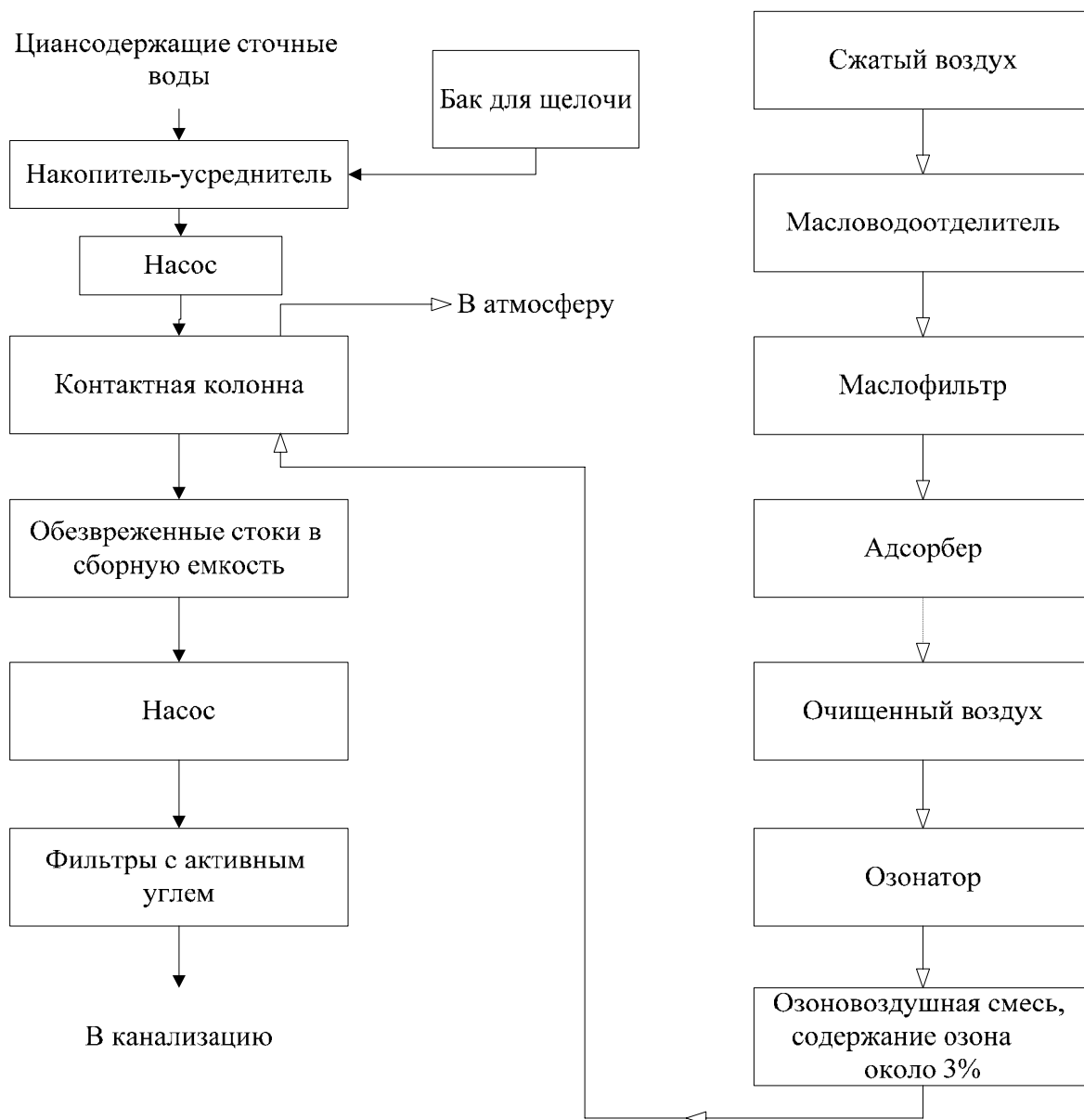


Рис. 2.1. Технологическая схема очистки сточных вод от ТМ с помощью озонаторной установки

Технология очистки сточных вод от ТМ заключается в следующем (рис. 2.1.). сточные воды из накопителя-усреднителя подаются подаются насосом в верхнюю часть реакционной колонны. Озонированный воздух поступает противотоком через барботажное устройство.

Обезвреженные воды из сборной емкости перекачиваются насосом на фильтры с активным углем, после чего сбрасывается в канализацию. Предусмотрено автоматическое регулирование величины pH сточных вод. По дру-

тому варианту обезвреженные воды могут направляться в отстойник, где они отстаиваются с помощью добавок реагентов. Осветленная вода идет в канализацию, а осадок обезвоживается на пресс-фильтрах.

Процесс очистки может быть существенно ускорен при совместном применении озона и ультразвуковой обработки или ультрафиолетового облучения сточных вод. Так, ультрафиолетовое облучение ускоряет процесс окисления примесей в промстоках в 10^2 - 10^4 раз [11].

Потери озона могут быть от 15 до 30 % подаваемого объема. Очистка озонем промышленных сточных вод от тетраэтилсвинца осуществляется в контактной колонне или реакторе [40] на силикагеле и кольцах Рашига. Озон и стоки в колонне поступают навстречу друг другу. Затем обезвреженные сточные воды фильтруют через ткань „Бельтинг” на ленточном фильтре для задержания окислов свинца. Степень использования озона – 80 %. Длительность цикла эксплуатации силикагеля в колонне 1400 час. При содержании тетраэтилсвинца не более 4 мг/л он полностью удаляется, при содержании более 100 мг/л эффект очистки составляет 99,5 %.

В настоящее время созданы озонаторы нового поколения, в которых стоимость вырабатываемого 1 кг озона приближается к стоимости 1 кг хлора [43].

Метод озонирования обладает рядом преимуществ перед окислением цианидов и других загрязняющих веществ „активным” хлором: не возникает вторичного загрязнения воды продуктами восстановления окислителя (озон восстанавливается до кислорода), процесс идет при низких значениях pH, не требуется применения реагентов и организации реагентного хозяйства.

Окисление кислородом воздуха.

Этот метод не нашел широкого применения в практике очистки сточных вод от ТМ. Однако, установлено, что простые и комплексные цианиды меди могут быть окислены кислородом воздуха в присутствии углей БАУ, СКТ, АГ-3 при pH 6-8,5. Остаточное содержание цианидов 0,12 мг/л при нагрузке 0,8 г/(мин · м³) угля и времени контакта 30 мин.

Высокая степень очистки сточных вод, содержащих комплексные циниды цинка, была достигнута при введении в обрабатываемый раствор солей меди (1 мг меди на 1 мг цианид-иона).

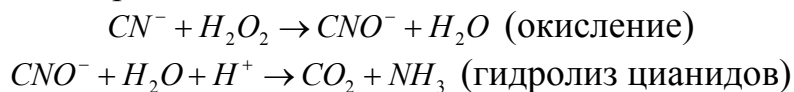
Реагенты-окислители.

В современной технологии очистки сточных вод большое внимание уделяется так называемым „экологическим чистым” окислителям (пероксид водорода, озон, кислород), применение которых не приводит к вторичному загрязнению воды продуктами разложения реагента. К преимуществам пероксида водорода является:

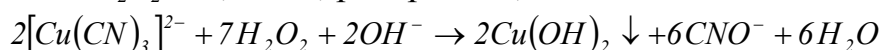
- возможность обработки сточных вод в широком диапазоне значений концентрации, температуры и pH;
- высокая стабильность в отличие от других окислителей;
- простота аппаратного оформления процесса очистки;
- способствует процессам последующей аэробной биоочистке;
- в природных водах, в отличие от хлора, играет положительную роль.

Применяются в очистке вод примерно двадцати отраслей промышленности [44].

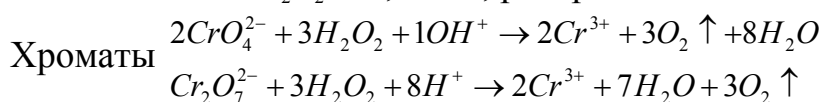
Для очистки сточных вод от простых и комплексных цианидов меди применяют пероксид водорода.



Удельная доза H_2O_2 – 1,31 г/г, pH среды 8,5-10.



Удельная доза H_2O_2 – 1,52 г/г, pH среды 9-11.



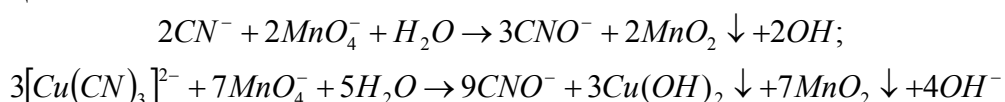
Удельная доза H_2O_2 – 0,44 г/г, pH среды <3,5

Соли серебра $2\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Ag}^0 + \text{O}_2 + 2\text{H}^+$, удельная доза – 0,16 г/г, pH <3,5

Соли церия $2\text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Ce}^{3+} + 2\text{H}^+ + \text{O}_2$, удельная доза – 0,12 г/г, pH <3,5

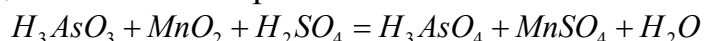
Применение пероксида водорода позволяет регенерировать такие ценные компоненты сточных вод, как соли серебра. При этом стоимость последних значительно превышает затраты на реагент. Совместное использование ультрафиолетового излучения и пероксида водорода (УФ/ H_2O_2), либо УФ/ H_2O_2 в сочетании с озоном позволяет, подобно радиационному воздействию, разрушить все практически окисляемые примеси воды. По различным оценкам, до 25% производимого в мире пероксида водорода идет на цели охраны окружающей среды. К сожалению, на Украине и в России применению этого окислителя не уделяется должного внимания.

При использовании перманганата калия протекают следующие химические реакции:



Образующаяся при этой реакции перекись марганца обладает коагулирующим действием.

Для очистки промышленных стоков от соединений мышьяка (III) успешно применяют пиролюзит MnO_2 , используя аппараты с мешалкой или фильтрование сточных вод сквозь слой пиролюзита:



причем мышьяк (III) переходит в менее токсичный мышьяк (V).

Рациональное окисление. При действии излучений высоких энергий на промышленные сточные воды, возникает большое число окислительных частиц (OH^- , HO_2^- (в присутствии кислорода, H_2O_2 , H^+) и гидратированные электроны), которые воздействуют на соли ТМ по вышеуказанным реакциям с окислителями и окислителями-реагентами. Источником мощных излучений являются радиоактивный кобальт и цезий, радиационные контуры, ускорители электронов. Однако, этот метод не нашел достаточно широкого применения.

2.1.3. Физико-химические методы

В настоящее время известны более двадцати способов очистки стоков от тяжелых металлов [45]. Выбор соответствующего метода очистки зависит от многих факторов. Наиболее широкое применение на практике, нашли такие методы, как реагентный, сорбционный, ионообменный, электрохимические, обратный осмос, гальванокоагуляция и экстракция.

Такая технология обработки сточных вод, содержащих ТМ, обладая надежностью, имеет и ряд существенных недостатков. Основными из них являются:

- при реагентных методах: большой расход реагентов, которые дороги и дефицитны, выделение вредных газов; вторичное загрязнение воды (повышение солевого состава), вызывающее затруднения при возврате ее на повторное использование; потеря ценных веществ, содержащихся в обрабатываемых стоках, и сложность их утилизации; образование больших количеств осадков при использовании ряда реагентов.

К достоинствам этого метода можно отметить крайне низкую чувствительность к исходному содержанию загрязнений; позволяют сбрасывать очищенные сточные воды на городские станции аэрации; с применением доочистки на электродиализаторах, ионообменных фильтрах и пр. – позволяют сбрасывать очищенные сточные воды в водоемы культурно-бытового назначения [46].

- при электрохимических методах: высокое потребление электроэнергии, использование листового металла.

К достоинствам: меньшая потребность в производственных площадях, автоматизация технологического процесса, извлечение из стоков многих ценных продуктов, доочистка для создания оборотного цикла, значительное упрощение схемы и эксплуатации установок, не увеличивают солевой состав очищенных сточных вод [47].

- при сорбционных и ионообменных методах: образование вторичных стоков после регенерации и необходимость в их обезвреживании.

К достоинствам: высокая степень очистки стоков.

Таким образом, ни один метод не может обеспечить выпуск очищенных сточных вод в водоемы рыбохозяйственного назначения, только в комбинации со всеми методами и использовании новейших технологий возможна очистка сточных вод от ТМ, отвечающих современным экологическим требованиям. Надо создавать замкнутые циклы водопользования при условии – строгого соблюдения персоналом очистных сооружений технологического регламента.

Реагентные методы.

Метод восстановления с помощью добавок реагентов.

В тех случаях, когда сточные воды содержат легковосстанавливаемые вещества, используются методы восстановительной очистки. Эти методы часто

применяются для удаления из сточных вод соединений хрома, ртути, мышьяка. Хром (VI), содержащийся в промышленных стоках, восстанавливают до хрома (III) с последующим осаждением его в щелочной среде в форме гидроксида $Cr(OH)_3$. В качестве восстановителей используют активные угли, органические отходы (например, газетную бумагу), сульфат железа $FeSO_4$, гидросульфит натрия $NaHSO_3$, диоксид серы SO_2 , водород (см. 2.1.2).

Например, $4H_2CrO_4 + 6NaHSO_3 + 3H_2SO_4 = 2Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 10H_2O$
или $2CrO_3 + 3H_2SO_3 = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O$

последний процесс позволяет сочетать улавливание хрома из сточных вод с очисткой отходящих газов от диоксида серы.

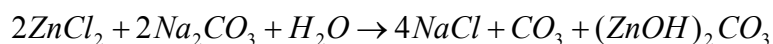
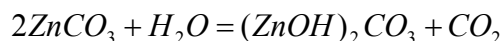
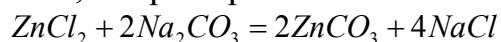
Ртуть неорганических соединений, содержащихся в сточных водах, сравнительно легко восстанавливается до металлической, которая затем выделяется отстаиванием, фильтрованием или флотацией. В качестве восстановителей при улавливании ртути применяют сульфид железа FeS , гидросульфит натрия $NaHSO_3$, порошкообразное железо, алюминиевую пудру, сероводород. Органические соединения ртути сначала разрушают с помощью сильных окислителей, а затем восстанавливают ее катионы: Hg^{2+} до Hg .

Фторсодержащие стоки образуются в процессе травления легированных сталей и сплавов растворами плавиковой кислоты (обычно в смеси с азотной и другими минеральными кислотами), а также при нанесении медных, цинковых и других гальванопокрытий из борфтористоводородных электролитов.

Для достижения ПДК по фтору, для сброса в канализацию такие стоки выделяют и подвергают локальной очистки. Очистку стоков от простых фторидов осуществляют переводом фторид-ионов в малорастворимые в воде соединения, выпадающие в осадок. Для этого добавляют в первую очередь гидроксид кальция (известковое молоко) и растворимые в воде соли кальция, например, $CaCl_2$ (хлорид кальция) $Ca^{2+} + 2F^- \rightarrow CaF_2 \downarrow$. Процесс может происходить в одну или несколько ступеней, с подогревом до $70-80^\circ C$ или без подогрева, а также с помощью добавок сульфата алюминия.

Для осаждения ионов ТМ кроме известкового молока применяют растворы едкого натра и соды. Но дозировку едкого натра надо производить при строгом контроле pH обрабатываемого стока, чтобы не создавались условия для растворения амфотерных гидроксидов.

При действии соды на сточные воды, содержащие Zn, Pb, Cu, Cd , вследствие гидролитического разложения нормальных (средних) карбонатов образуются основные карбонаты, например:



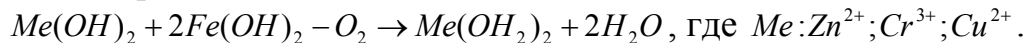
Состав основных карбонатов зависит от условий реакций ($t^\circ C$, концентрации, величины pH и др). осадки (при обработке содой) уплотняются хуже, чем при извести, так как коагулирующие свойства соды слабее. Кроме того, другим недостатком – является высокая стоимость соды и едкого натра.

Для нейтрализации кислых стоков и осаждения ионов ТМ применяют производственные отходы: карбидный шлак, феррохромовый шлак, стоки гидрозолоудаления ТЭЦ, известково-карбонатный шлак и др.

Ванадийсодержащие кислые стоки образуются в большом объеме на ТЭС, работающих на мазуте. Для осаждения ванадия и нейтрализации стоков предлагаются натриевые и (или) алюминиевые соли гуминовых кислот, выделенных из бурого угля [48]. За одну компанию работы котла ТЭЦ в атмосферу попадает до 20000 т оксида ванадия. Применение вышеуказанных реагентов позволяет извлечь из стоков до 90% ванадия.

Гальванокоагуляция.

Для очистки стоков от ТМ используется метод гальванокоагуляции, который прост и надежен в аппаратурном оформлении и эксплуатации, эффективен. Метод основан в обработке сточных вод смесями стружек металлов различной электрохимической активности (алюминий-железо, железо-медь) или железо-кокс, железо-нержавеющая сталь и др. При этом образуется множество короткозамкнутых гальванических элементов, в которых происходит анодное растворение металлов с более отрицательным электронным потенциалом. Электролитом в гальванических элементах является обрабатываемая вода. Таким образом, как и при электрокоагуляции, осуществляется генерация коагулянта за счет чего происходит очистка воды. Основным механизмом извлечения ионов ТМ в процессе гальванокоагуляции является образование ферритов металлов (для железного скрапа и стружек) путем совместного соосаждения гидроксидов ТМ и железа



На практике гальванокоагуляцию осуществляют путем пропускания обрабатываемой воды через вращающийся вокруг горизонтальной оси барабана или неподвижной колонны (реактора), заполненных стружкой, окатышами и т.д.

Для очистки стоков от ионов Ni, Cu, Zn наиболее подходящей оказалась смесь алюминий-медь, а для удаления $Cr(VI)$ – смесь железо-медь. С увеличением содержания $Cr(+6)$ в обрабатываемой воде снижается степень очистки от никеля.

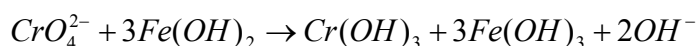
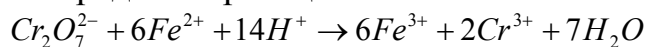
Предлагается восстановление $Cr(+6)$ до $Cr(+3)$ с помощью комбинированного стекловолокна (стеклянные нити, частично покрытые слоем алюминия). В объеме этого материала равномерно распределяют мелкодисперсный деполяризующий компонент. При этом образуются микрогальванические пары на катоде (деполяризующий материал) идет реакция: $Cr^{6+} + 3e^- = Cr^{3+}$. На аноде (Al): $Al^0 - 3e^- = Al^{3+}$. И в результате суммарной реакции $Cr^{6+} + Al^0 = Cr^{3+} + Al^{3+}$ $Cr(VI)$ переходит в $Cr(III)$, а алюминий растворяется. Технологический процесс происходит в аппаратах колонного типа, заполненных комбинированным материалом, через который фильтруется сточная вода. Этот метод позволяет восстанавливать не только хром, но и медь (в виде металлического порошка) [49]. Эффект очистки 99-99,95%. Расход алюминия 1,5-2 гр на восстановление 1 гр хрома.

Очистка стоков от ртути. Стоки действующего ацетальдегидного производства, основанного на прямой гидрации ацетилена на ртутном катализаторе. Восстановление ионных форм ртути и ртуть-органики и амальгамирование осуществляется непрерывным способом в аппаратах колонного типа, загруженных равномерной смесью стружек *Fe, Al, Zn, Cu*. Через колонну пропускается обрабатываемая вода со скоростью, обеспечивающей 20-30 мин прохождение фронта потока. Одновременно происходит амальгамирование металла восстановленной мелкодисперсной ртутью.

Параметры очистки: температура воды 35-45⁰С; pH 3,5-4,5; соотношение металлов: *Cu : Fe : Al(или Zn) = 0.8 : 1.2 : 1.0*.

Достигается при этом ПДК ртути в очищенных водах [48].

Очистка стоков от хрома(VI) производится в реакторе в слое железной стружки с достаточно высокой скоростью не только в кислой, но и в нейтральной и щелочной средах по реакциям:



В этом случае предварительного подкисления сточных вод не требуется. Для осуществления полного восстановления *Cr(VI)* до *Cr(III)* необходимо лишь незначительный избыток реагента, независимо от исходной концентрации *Cr(VI)* в сточных водах [2].

Недостатком такого метода, как и использования сульфата железа, является более чем 4-х кратное увеличение содержания твердой фазы в образующихся при этом осадках, поскольку на 1 часть (по массе) осадка гидроокиси хрома дополнительно образуется 3,12 частей осадка гидроокиси железа.

Электрохимические методы.

Пропускание (электролиз) переменного или постоянного электрического тока через сточные воды с помощью электродов (цельных или засыпных) существенно изменяет физико-химические свойства среды: снижаются вязкость и поверхностное натяжение, повышается относительная летучесть веществ, скорость осаждения твердых частиц, скорость расслаивания жидких фаз, разрушаются различные ассоциаты в растворах, ускоряются процессы растворения, электрокоагуляции и электродесорбции [45]. На катоде происходит выделение газообразного водорода, разряд растворенных в воде ионов металлов с образованием катодных осадков соответствующих металлов, **восстановление** некоторых присутствующих в воде ионов и органических веществ с образованием новых веществ и ионов [47]. На анодах, изготавливаемых из материалов, не подвергающихся электролитическому растворению, в зависимости от состава сточных вод и условий электролиза выделяются кислород и галогены, **окисляются** некоторые присутствующие в стоках ионы и органические вещества с образованием новых веществ и ионов. При использовании анодов из железа (стальных), алюминия и некоторых других металлов происходит их электролитическое растворение и переход в сточную воду ионов металлов [51-56].

Катоды: молибден, сплав вольфрама с железом или никелем, графит, нержавеющая сталь; металлы, покрытые молибденом, вольфрамом или их сплавами.

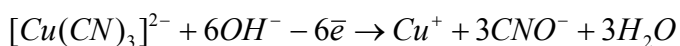
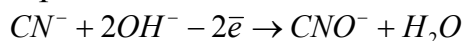
Аноды: это обычно электрохимически растворимые материалы (сталь, алюминий, магнетит) графит, двуокись свинца, марганца и рутения, которые наносятся на титановую основу.

Электрохимические методы очистки сточных вод: электрофлотация, электрокоагуляция, электродиализ, электрофорез, анодное окисление и катодное восстановление.

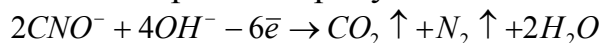
Аппараты с не подвергающимися растворению анодами называются **электролизеры**, а подвергающимися – **электрокоагуляторы** [50].

Электродиализом называют процесс переноса ионов через мембрану под действием приложенного к ней электрического поля. Для очистки сточных вод методом электродиализа используют электрохимически активные ионитовые мембраны.

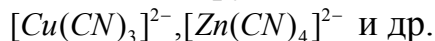
Процессы анодного окисления разработаны для очистки сточных вод от цианидов, аминов и др.



При этом цианиды переходят в цианиты, которые затем распадаются с образованием нетоксичных газообразных продуктов:

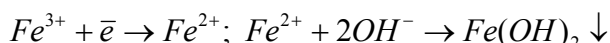
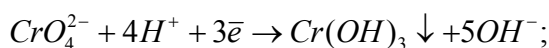
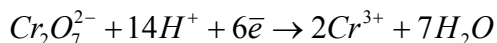


На катоде происходит разряд H^+ -ионов с образованием газообразного водорода, а также разряд ионов Cu^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , образующихся при диссоциации комплексных ионов, содержащих CN^- -группы

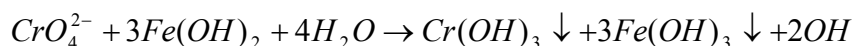
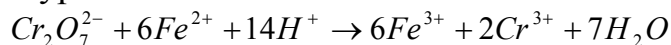


С целью повышения электропроводности сточных вод, снижения расхода электроэнергии, а также интенсификация процесса окисления цианидов к стокам предварительно добавляют минеральные соли ($NaCl$ и др.).

Очистка от хрома заключается в восстановлении бихромат- и хромат-ионов ионами Fe^{2+} , образующимися при электролитическом растворении стальных анодов, а также гидроокисью железа $Fe(OH)_2$, образующейся в обрабатываемой воде при взаимодействии Fe^{2+} и OH^- -ионов при $pH \geq 5,5$. Кроме того, происходит восстановление Cr^{6+} в результате катодных электрохимических процессов:



и далее идет по уравнениям:



Проектирование и расчет электрохимических установок производят по литературе [50, 47, 8, 9].

Для извлечения золота и серебра, а также никеля и меди используют в качестве катодного материала углеграфитное волокно, которое затем сжигается для получения металлов в чистом виде [47].

Процессы катодного восстановления используют для извлечения из сточных вод и последующей рекуперации тяжелых и редких металлов (свинца, ртути, хрома, олова).

Метод электрокоагуляции довольно широко распространен на Украине и за рубежом для очистки сточных вод от шестивалентного хрома и ионов ТМ (меди, цинка, никеля, кадмия). В этом числе применяют электрокоагуляторы со стальными электродами, а для очистки маслосодержащих сточных вод – с алюминиевыми электродами. В электрокоагуляторах возможна очистка сточных вод от мышьяка [47].

Метод электродиализа также нашел широкое применение на Украине и за рубежом для удаления из малоконцентрированных сточных вод минеральных солей, в том числе солей ТМ. В электродиализаторах наиболее распространены гетерогенные ионитовые мембраны. Мембраны – это тонкие пленки, изготовленные из размельченной в порошок ионообменной смолы, в которую добавляют также в виде порошка пластичный неэлектропроводный материал (полиэтилен, полистирол, фторопласт и др). Помещенная в электролитическую ванну ионитовая мембрана действует как своеобразный ионный фильтр, пропуская через себя из одной камеры в другую лишь те ионы, знак заряда которых совпадает со знаком заряда подвижных (обменных) ионов ионообменной смолы, из которой изготовлена мембрана. Различают два типа ионитовых мембран: катионитовые и анионитовые. Первые способны пропускать через себя лишь катионы, второе – анионы. Особым достоинством ионитовых мембран является то, что они не требуют специальной регенерации. Процесс очистки сточных вод осуществляется в электродиализаторах – многокамерных аппаратах [2, 6, 9], описана возможность обессоливания растворов сульфата никеля и др.

Вместо цельных пластинчатых электродов возможно применение **засыпных** анодов – дробленой стальной алюминиевой или медной стружки, являющейся отходом холодной обработки изделий. Стружку предварительно обезжиривают с помощью щелочных растворов.

Электрофлотокоагуляция сочетает в себе элементы комплексного воздействия на воду электрического поля: образования коагулянта, адсорбирование им загрязнений и эвакуация их пузырьками электролитных газов на поверхность с параллельным процессом обеззараживания атомарным кислородом [45].

Сорбционные методы очистки сточных вод

Для глубокой очистки сточных вод от растворимых органических и неорганических загрязняющих веществ, в том числе и от ионов ТМ, используют метод сорбции, эффективность которого колеблется от 80 до 99,5% в зависимости от химической природы адсорбента, величины адсорбирующей поверхности, структуры и свойств загрязняющих веществ и т.д. [3, 6, 9, 10, 34, 45, 57, 58]. Очищаемую воду пропускают через фильтр, загруженный сорбен-

том (динамическая адсорбция), или просто добавляют в нее измельченный сорбент, а после его насыщения загрязняющими веществами отделяют сорбент от очищенной воды отстаиванием или фильтрацией (статическая адсорбция). В качестве адсорбентов применяют синтетические сорбенты (активные угли, углеродные волокнистые материалы, отходы производств и др.) и природные сточные сорбенты (глинистые породы, диатомиты, туфы и др.). Этот метод нашел широкое применение для доочистки сточных вод от ионов ТМ на Украине и за рубежом, он имеет свои достоинства и недостатки.

Сорбенты – и в первую очередь активные угли – весьма дорогие материалы. Основная трудность при применении сорбционной очистки сточных вод – это десорбция загрязнений. Эта проблема сегодня требует к себе повышенного внимания специалистов.

Ионообменная очистка сточных вод

Ионообменная сорбция – это физико-химический процесс обмена между ионами, находящимися в растворе, и ионами, присутствующими на поверхности твердой фазы – ионита. Применяют этот метод для глубокой очистки производственных сточных вод от ионов ТМ (цинка, меди, хрома, никеля, свинца, ртути, кадмия, ванадия, марганца, урана и др.), а также соединений мышьяка, фосфора, цианидов [2, 3, 4, 6, 8, 9, 34, 45, 47].

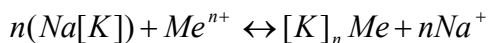
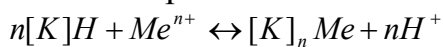
Сточные воды, подаваемые на установку, не должны содержать: солей – свыше 3000 мг/л; взвешенных веществ – свыше 8 мг/л; ХПК не должна превышать 8 мг/л [50].

В процессах водоочистки используют природные и синтетические иониты, наибольшее практическое применение нашли синтетические ионообменные смолы, которые в достаточном количестве производятся на Украине (ГП „Смолы”, г. Днепродзержинск; ОАО „Азот”, г. Черкассы и др.).

Этот метод широко применяется в промышленности как на Украине, так и за рубежом для водоподготовки, извлечения радиоактивных элементов из вод и рудных пульп и пр.

В общем виде реакции ионного обмена протекают по схеме:

- при контакте с катионитом

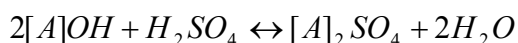
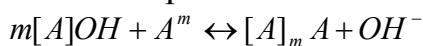


где $[K]$ – радикал, «скелет», матрица катионита;

Me – извлекаемый катион металла;

n – валентность металла.

- при контакте с анионитами



где $[A]$ – сложный комплекс органического анионита, каркас, матрица, «скелет»

m – валентность аниона.

Экстракция применяется для извлечения тетраэтилсвинца из нефтесодержащих сточных вод на нефтебазах, промывочно-пропарочных станциях, нефтеперерабатывающих заводах [40].

В качестве экстрагента используют керосин или бензин. Процесс происходит в экстракционной колонне в две или больше ступеней.

Высокотемпературный обжиг применяется для перевода гидроксидов ТМ в оксиды. В результате такой обработки уменьшается объем и ухудшается растворимость осадка, что в определенной степени облегчает его удаление [64]. При осуществлении этого процесса недопустимо попадание в атмосферу паров металлов.

Обратный осмос

Способ очистки сточных вод обратным осмосом (гиперфильтрация и ультрафильтрация) основан на их фильтровании под давлением через полупроницаемые мембраны, пропускающие воду, но задерживающие гидратированные ионы растворенных в воде солей ТМ. Достоинством этого метода очистки является невысокие энергозатраты, простота и компактность установок, возможность полной их автоматизации, высокая эффективность. Недостаток: проведение процесса при высоком давлении в системе, тщательная предварительная очистка сточных вод, высокая стоимость мембран, дефицитность материалов изготовления мембран.

Первые фильтры и системы на его основе были созданы в 50-х годах прошлого столетия для опреснения морской воды.

На установке получают два продукта: **пермеат** – очищенная водная жидкость и **пенетрат** – высококонцентрированную водную жидкость.

Обратный осмос рекомендуется при следующей концентрации электролитов: для одновалентных солей – не более 5...10 %; для 2-х валентных – 10...15 %; для многовалентных – 15...20 %.

При одинаковой молекулярной массе неорганические вещества задерживаются на мембране лучше, чем органические.

На Украине установками с обратным осмосом занимается много фирм: „Гидро Тех Инжиниринг” (г. Днепропетровск, г. Киев, г. Донецк), ООО „Студия воды „Тритон” (г. Днепропетровск), „ЕcoLife” (г. Днепропетровск), „Аква-Идеал” (г. Днепропетровск), „Енвітек” (г. Киев, г. Днепропетровск), „Комплект экология” (г. Москва, г. Днепропетровск), „Гидроэкология” (г. Запорожье), ООО „Эвита-Сервис” (г. Запорожье).

Мембранные установки работают в гальванических цехах завода „Пластмаш” (г. Киев) и Киевском метрополитене.

Поскольку расходы на мойку мембран минимальны себестоимость очистки воды можно оценить примерно в 0,1 доллара США за кубометр, что экономнее, чем сорбция, окисление озоном, либо их сочетания.

2.1.4 Биологические методы

Биологическое окисление – широко применяемый на практике метод очистки производственных сточных вод, позволяющий очистить их от многих органических и неорганических примесей, в том числе и ионов ТМ [2, 8, 9,

59, 60, 61]. Биологическое окисление осуществляется сообществом микроорганизмов (биоценозом), включающим множество различных бактерий, простейших водорослей, грибов и т.д.

Неорганические и ряд металлоорганических веществ характеризуются в основном только величинами ПДКб, поскольку эти вещества не влияют на работу биосорбентов (не вызывают пенообразования, не влияют на растворенность кислорода и т.п.). напомним, что ПДКб – такая концентрация веществ, при превышении которой может быть отмечено какое-либо отрицательное действие на процессы биоокисления и на процессы жизнедеятельности клетки. Наименьшее ПДКб имеют: тетраэтилсвинец – 0,001 мг/л, соединения бериллия, титана, ртути, хрома (VI) – 0,05 мг/л (в пересчете на соответствующий элемент); соединения висмута, ванадия, кадмия, никеля – 0,1 мг/л; сульфат меди – 0,2 мг/л; цианистый калий – 2 мг/л и т.д. Наименее токсичными являются соли лития, натрия, магния – до 10 г/л.

Задачей биологической (практики и науки) очистки сточных вод содержащих соли ТМ, является выведение активных штаммов бактерий, способных окислять те или ионы ТМ в воде [60]. К сожалению, биологический метод очистки производственных сточных вод от ионов ТМ, не нашел широкого применения на практике, он имеет ограниченное применение (очистка от хрома (VI), извлечение урана и др.), хотя отмечается некоторая очистка на общегородских сооружениях биологической очистки (табл. 1.16). Так, ориентировочная эффективность удаления на биосорбентах:

- минимальная для: цинка – 30 %, меди и молибдена – 40 %;
- максимальная для: алюминий – 90 %, цианиды – 70 %.

Таким образом, биологический метод очистки сточных вод от ТМ имеет ограниченное применение и возможность утилизации ценных металлов.

2.2. Рациональные технологические схемы очистки металлосодержащих многокомпонентных сточных вод

В течение последнего десятилетия состав металлосодержащих сточных вод (СВ) промышленных предприятий претерпел значительные изменения. Это связано со снижением объема СВ вследствие применения ресурсосберегающих производственных процессов, отказом от строительства локальных очистных сооружений и др. Изучение состава примесей в металлосодержащих СВ различных промышленных предприятий стран Восточной Европы, Украины и России свидетельствует: в СВ наблюдается довольно большое (в 10-30 раз) увеличение содержания ионов тяжелых металлов (ИТМ); концентрации сопутствующих компонентов (ПАВ, аммония, нефтепродуктов, органических соединений и других примесей) могут превышать концентрации ИТМ в десятки раз; значительно повысилась (в среднем в 3...5 раз и даже более) концентрация минеральных солей, комплексных ионов; концентрация загрязняющих веществ, рН и буферность СВ варьируются в широких пределах [62].

В результате на централизованные очистные сооружения поступают разные по характеристикам СВ, а в приемных емкостях водоочистных станций образуется смесь металлосодержащих многокомпонентных СВ. В связи с этим следует учитывать влияние многокомпонентности указанных вод на процессы, параметры и технологии очистки, поскольку очистные сооружения, существующие на многих предприятиях, не могут обеспечить получение очищенной воды нормативного качества. Кроме того, для стран СНГ (в том числе Украины), по сравнению со странами Запада, характерны более жесткие требования относительно концентраций ИТМ, анионов, и других примесей. Это предусматривает осторожное и обоснованное использование предлагаемых в настоящее время западных технологий и оборудования для очистки металлосодержащих СВ на украинских предприятиях.

Разделение примесей согласно фазово-дисперсному состоянию позволяет выделить сферу использования существующих технологических процессов очистки металлосодержащих СВ. Данные процессы можно отнести к двум главным группам: преобразование примесей воды и их разделение. В свою очередь, каждую из этих групп целесообразно разделить на два класса. Первая группа включает процессы, направленные на изменение фазово-дисперсного состояния примесей и их обезвреживание, а вторая – процессы, целью которых является разделение фаз и концентрирование примесей.

При разделении фаз наиболее широко используют отстаивание, флотацию, осветление в слое взвешенного осадка и фильтрование; при изменении фазово-дисперсного состояния примесей – коагуляцию, флокуляцию, а также регулирование активной реакции (рН) и окислительно-восстановительного потенциала (Еh) среды; при обезвреживании примесей – регулирование рН и Еh среды. Процессы, направленные на концентрирование загрязняющих веществ, наиболее часто применяют в локальных системах очистки или, в порядке исключения, для финишной доочистки воды в централизованных системах.

Выбор технологии очистки СВ должен начинаться с использования процессов концентрирования загрязняющих воду веществ, особенно, если они могут быть повторно применены в основном производстве или утилизированы (рис. 2.2.). Затем последовательно происходит переход к процессам обезвреживания, перевода примесей в другое фазово-дисперсное состояние и разделения фаз. При необходимости выбор можно начинать с обезвреживания или (после концентрирования) сразу перейти к разделению фаз.

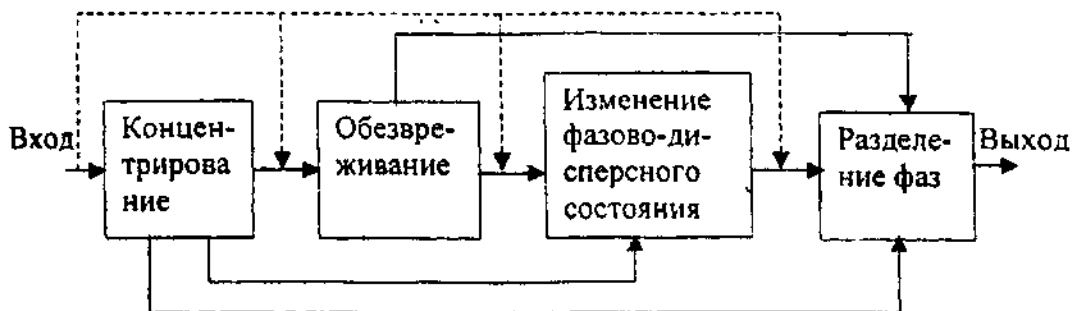


Рис. 2.2 Последовательность выбора процессов для очистки металлосодержащих СВ.

В современных условиях формирования состава металлосодержащих СВ необходимы технологические решения по рационализации существующих и разработке новых технологических схем очистки СВ от ИТМ (табл. 2.2). В зависимости от гидродинамического режима их функционирования сооружения, которые используются в технологических схемах очистки воды, можно разделить на проточные и непроточные. В проточных сооружениях, применяемых наиболее широко, реализуются все упомянутые процессы обработки СВ. В непроточные сооружения СВ подаются периодически, а после окончания цикла обработки они опорожняются. В таком режиме могут работать сооружения для обезвреживания СВ и сооружения, предназначенные для изменения фазово-дисперсного состояния примесей (реакторы), их концентрирования (выпарные аппараты) и разделения фаз (отстойники и некоторые типы фильтров, в частности нутч-фильтры).

Непроточные сооружения, по сравнению с проточными, позволяют более точно регулировать и контролировать изменение значений pH и Eh сточных вод, дозирование реагентов, образование твердой фазы, коагуляцию и флокуляцию, т.е. качественнее осуществлять процессы обезвреживания и изменения фазово-дисперсного состояния примесей. Использование непроточных сооружений предпочтительно в тех случаях, когда химические реакции, например гидролиза или окислительно-восстановительные, протекают медленно и требуют значительного времени. Это особенно важно при очистке металлосодержащих многокомпонентных СВ, содержащих разнообразные органические и неорганические соединения, концентрации и состав которых значительно изменяются в течение короткого промежутка времени. В этих случаях регулирование параметрами очистки в проточных сооружениях затруднено или невозможно вообще, что не позволяет достичь требуемого качества очистки воды от ИТМ и других загрязняющих веществ. Основным недостатком непроточных сооружений является сложность организации непрерывного цикла очистки и их гидравлической стыковки с проточными сооружениями.

Использование непроточных сооружений дает возможность объединить функции различных сооружений, в частности путем применения реакторов-смесителей, реакторов-накопителей и реакторов-отстойников [63], при реализации большинства процессов обработки воды, за исключением концентрирования (ионный обмен, электродиализ и обратный осмос) и разделения фаз фильтрованием. Применение таких комбинированных непроточных сооружений позволяет уменьшить общее количество разнотипного оборудования на водоочистных станциях.

В зависимости от применяемых очистных сооружений технологические схемы очистки металлосодержащих многокомпонентных СВ можно разделить соответственно на проточные, непроточные и непроточно-проточные, в которых используются сооружения обоих типов. Базовая проточная схема очистки воды должна включать сооружения для обезвреживания и изменения фазово-дисперсного состояния примесей, многоступенчатого разделения фаз, дополнительной очистки от остатков ИТМ, деминерализации очищенной во-

ды, а также (при необходимости) отдельного или сопутствующего извлечения органических веществ (рис. 2.3).

Таблица 2.2

Основные технологические решения при рационализации технологических схем очистки металлосодержащих многокомпонентных СВ

Показатель СВ	Технологический прием рационализации
Высокая концентрация тяжелых металлов	Применение непроточных комбинированных сооружений (реакторов-отстойников, реакторов накопителей и др.); прямая подача СВ после подщелачивания на сооружения для обезвоживания осадка
Значительные колебания pH и концентраций загрязняющих веществ	Применение непроточных реакторов-накопителей; использование многоступенчатого регулирования pH; применение растворов с разной концентрацией реагентов
Наличие концентраций металлов с разными значениями pH гидратообразования	Использование многоступенчатого разделения фаз (двухступенчатых флотаторов, отстойников и фильтров); отдельное регулирование pH перед каждой ступенью разделения фаз
Наличие в сточной воде комплексообразователей	Использование непроточных реакторов-накопителей для обезвреживания комплексов: Cr(VI), цианидов, аммония и др.; применение для очистки сульфида натрия и других специальных реагентов
Наличие в сточной воде органических примесей	Предварительное удаление органических веществ с помощью коагулянтов и специальных сорбентов; использование многоступенчатого введения реагентов и разделения фаз
Необходимость глубокой очистки от ИТМ	Применение сульфида натрия, коагулянтов, сорбентов и других специальных реагентов; использование многоступенчатого разделения фаз с дополнительным введением реагентов-осадителей
Высокая концентрация органических примесей и ХПК	Использование ионов тяжелых металлов, которые находятся в СВ; применение коагулянтов и специальных сорбентов; использование многоступенчатого введения реагентов и разделения фаз; применение специальных технологий и сооружений для финишной доочистки СВ
Необходимость деминерализации очищенной СВ	Использование ионного обмена, обратного осмоса или электродиализа с дополнительным ионным обменом

Необходимо отметить, что концентраты солей, которые отводятся с сооружений деминерализации очищенной воды, не следует сбрасывать в начало водоочистных станций. Это объясняется тем, что при очистке растворенные соли слабо извлекаются из СВ. Как результат, они будут накапливаться в

СВ и повторно поступать в сооружения деминерализации. В связи с этим образующиеся концентраты солей должны подаваться на специальную отдельную переработку или на захоронение, что практически не учитывается при проектировании и строительстве очистных сооружений.

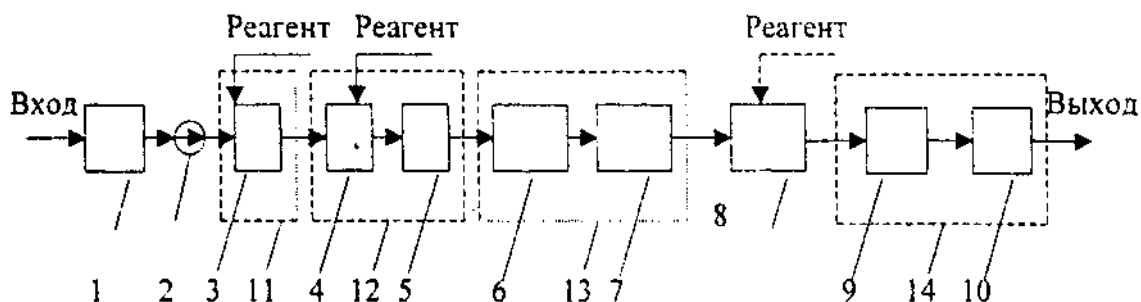


Рис 2.3. Базовая проточная технологическая схема очистки: 1 – накопитель; 2 – насос; 3 – реактор; 4 – смеситель; 5 – камера хлопьеобразования; 6 – сооружения для предварительного разделения фаз; 7 – сооружения для конечного разделения фаз; 8 – сооружения для доочистки воды от ИТМ; 9 – сорбционные фильтры; 10 – установки деминерализации; 11 – блок сооружений для обезвреживания примесей воды; 12 – то же для изменения фазово-дисперсного состояния примесей воды; 13 – то же для разделения фаз; 14 – то же для изъятия (концентрирования) инертных примесей

При функционировании проточной схемы СВ поступает в накопитель, где она усредняется. После этого вода подается в блок сооружений для обезвреживания токсичных примесей, в качестве которых наиболее часто используют химические или электрохимические реакторы. Затем в смесителях и камерах хлопьеобразования вещества, загрязняющие воду, переводятся в другое фазово-дисперсное состояние. Изъятие нерастворимых примесей осуществляется на блоке сооружений разделения фаз. Предварительная очистка происходит в отстойниках разных типов и флотаторах, а завершающая – наиболее часто на механических фильтрах с объемным фильтрованием. Для сопутствующего извлечения органических веществ или снижения ХПК используют многоступенчатое разделение фаз с дополнительным вводом коагулянтов и флокулянтов или без него.

При необходимости глубокого извлечения ИТМ сточная вода обрабатывается в блоке сооружений для ее доочистки. В этом случае могут применяться, например, реакторы с дополнительным введением химических реагентов и механические фильтры. Дополнительная очистка воды от органических или минеральных веществ проводится в специальных сооружениях, предназначенных для концентрирования инертных примесей. Вначале извлекаются органические вещества, которые обуславливают высокое ХПК воды (при этом наиболее часто используют фильтры с активным углем), а затем – минеральные соли в специальных сооружениях деминерализации воды. В тех случаях, когда параметры исходной СВ значительно варьируют, следует применять многоступенчатое регулирование pH.

Проточные схемы позволяют практически полностью очистить СВ от ИТМ и других загрязняющих веществ и получить воду необходимого качества.

ва. Эти схемы нашли широкое распространение при очистке металло-содержащих СВ и являются "гибкими" с точки зрения сочетания сооружений различного назначения. Основные недостатки таких схем заключаются в необходимости использования накопителей-усреднителей больших объемов, сложности поддержания оптимальных параметров очистки, ограничении верхнего предела концентраций ИТМ в исходной воде (в сумме – не более 150 – 300 мг/дм³), снижении степени очистки СВ от ИТМ при колебаниях концентраций исходных компонентов.

Базовая непроточная схема (рис. 2.4) включает сооружения, предназначенные для обезвреживания, изменения фазово-дисперсного состояния примесей и предварительного разделения фаз. При применении непроточной схемы СВ подаются в накопитель и далее – в блок сооружений (реактор-смеситель) для обезвреживания токсичных примесей воды или перевода их в другое фазово-дисперсное состояние. После наполнения сооружения водой в него вводят химические реагенты. Предварительное извлечение нерастворимых компонентов осуществляют в непроточных отстойниках, а более глубокое – на нутч-фильтрах, применяемых достаточно редко.

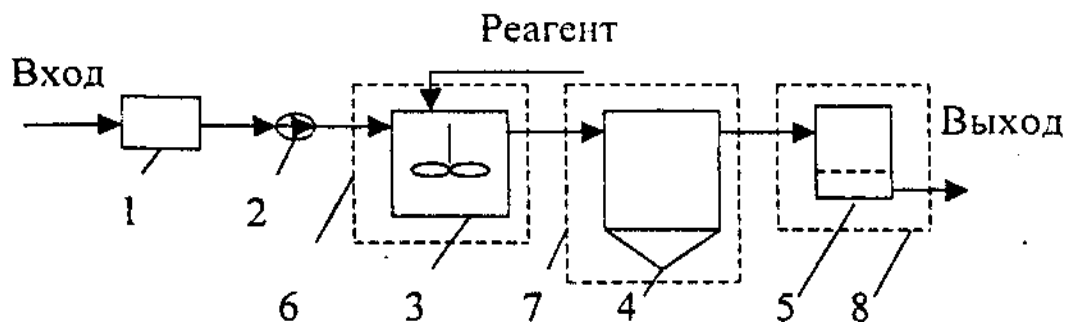


Рис 2.4. Базовая непроточная технологическая схема очистки: 1 – накопитель; 2 – насос; 3 – реактор-смеситель; 4 – отстойник; 5 – нутч-фильтр; 6 – блок сооружений для комбинированной обработки воды (обезвреживание и изменение фазово-дисперсного состояния примесей воды); 7 – то же для предварительного разделения фаз; 8 – то же для окончательного разделения фаз

Непроточные технологические схемы позволяют точнее поддерживать оптимальные параметры очистки воды, дозировать необходимые количества химических веществ и проводить оперативный контроль полноты протекания реакций. Кроме того, они эффективно функционируют независимо от колебаний примесей в исходной воде, могут использовать минимальные объемы накопителей. Однако непроточные схемы не позволяют извлекать вещества, для которых требуется применение проточных сооружений, таких как фильтры, флотаторы и аппараты для деминерализации. Вследствие этого непроточные схемы позволяют осуществлять только предварительную очистку СВ от ИТМ (в сумме – не менее 4...10 мг/дм³) и других примесей.

Обычно непроточные схемы используют для обезвреживания токсичных веществ (Сг (VI), цианидов и др.), При необходимости предварительного отделения взвеси целесообразно применять комбинированные непроточные сооружения (реактор-отстойник) с использованием накопителей или без них.

Если отдельные накопители в схеме не применяются, то количество комбинированных сооружений (реактор-смеситель, реактор-отстойник) должно быть не менее двух. Сначала СВ накапливается в первом сооружении, а затем – во втором. После наполнения сооружений в них последовательно дозируются реагенты с последующим отстаиванием СВ. Затем каждое сооружение опорожняется и цикл его функционирования повторяется.

Наиболее перспективными для очистки металлосодержащих многокомпонентных СВ являются непроточно-проточные схемы (рис. 2.5). Они позволяют объединить положительные стороны непроточных и проточных схем. Непроточно-проточные схемы в настоящее время практически не применяются для очистки металлосодержащих СВ. Эти схемы не лишены недостатков, присущих непроточным схемам, в частности необходимости использования нескольких однотипных непроточных сооружений и большого количества разводящих трубопроводов. Однако они являются единственной альтернативой при очистке СВ в случаях, когда требуется высокая степень очистки от ИТМ и других компонентов при значительных варьированиях состава и концентраций загрязняющих веществ в исходной воде и необходимости точного регулирования pH и Eh среды.

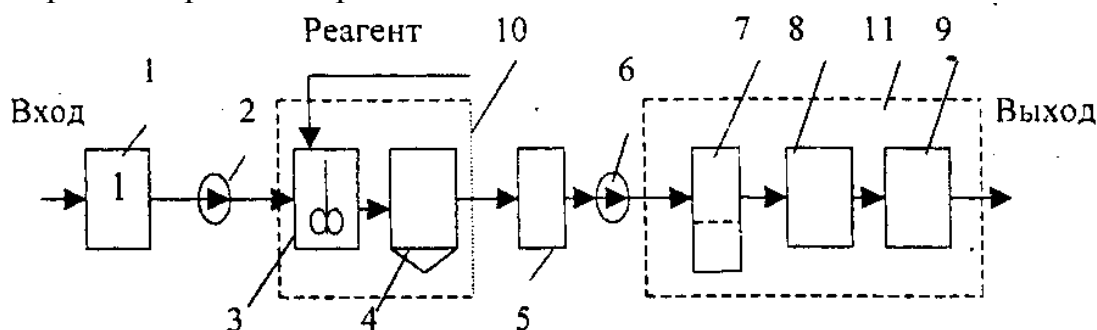


Рис. 2.5. Базовая непроточно-проточная технологическая схема очистки: 1 – накопитель; 2 – насос; 3 – смеситель-реактор; 4 – отстойник; 5 – промежуточная емкость; 6 – промежуточный насос; 7 – механический фильтр; 8 – сооружения для доочистки; 9 – блок сооружений для изъятия инертных примесей; 10 – блок непроточных сооружений; 11 – блок проточных сооружений

В базовой непроточно-проточной схеме СВ сначала обрабатывают в блоке непроточных сооружений для обезвреживания и изменения фазово-дисперсного состояния примесей в реакторах-смесителях, после чего проводится предварительное разделение фаз в непроточных отстойниках. Возможно также применение комбинированных непроточных сооружений – нескольких реакторов-отстойников. Затем СВ (аналогично проточным схемам) направляют на блок проточных сооружений, предназначенных для завершающего разделения фаз, доочистки воды от ИТМ, изъятия инертных примесей и деминерализации. Особенность проточно-непроточных схем заключается в том, что после обработки в блоке непроточных сооружений СВ накапливается в промежуточной емкости, откуда насосом или самотеком подается в блок проточных сооружений. Необходимость промежуточной емкости обусловлена тем, что из непроточных сооружений вода выпускается залпом, с целью их быстрого опорожнения перед новым циклом наполнения, то-

гда как для обеспечения расчетных скоростей движения СВ ее дальнейшая подача на проточные сооружения должна осуществляться с определенным расходом.

Таким образом, в непроточно-проточных схемах блок непроточных сооружений применяется для регулирования параметров очистки и извлечения основной массы ИТМ и других загрязняющих примесей, а блок проточных сооружений – для тонкой очистки от ИТМ, дополнительного удаления органических веществ, снижения ХПК и деминерализации очищенной воды. Необходимо отметить, что для металлосодержащих многокомпонентных СВ рационально применение электрохимического регулирования рН и Еh, например с целью осаждения ИТМ, получения химических реагентов и др. Это объясняется высокой минерализацией СВ, что позволяет проводить электрохимическую обработку при низких затратах электроэнергии. Как показывают сравнительные расчеты и практический опыт, непроточные схемы целесообразно применять при производительности до 100...150 м³/сут. При большей производительности можно использовать проточные или непроточно-проточные технологические схемы. Причем, для очистки металлосодержащих многокомпонентных СВ целесообразнее применять непроточно-проточные схемы, имеющие очевидные преимущества по сравнению с проточными. При производительности >1500...2000 м³/сут рекомендуется использовать проточные схемы.

Рассмотренные базовые технологические схемы включают только главные блоки сооружений и могут составлять основу для разработки различных технологических схем очистки металлосодержащих многокомпонентных СВ в зависимости от особенностей состава, концентраций ИТМ и других примесей.

Разработанные технологические схемы очистки разных категорий металлосодержащих многокомпонентных СВ были исследованы и внедрены на 18 предприятиях Словакии, Чехии, России и Украины, в частности на металлургическом заводе ZDB (г. Богумин, Чехия), государственном монетном дворе Statna Mincovna (г. Кремница, Словакия), американском заводе по изготовлению консервной жести US STEEL (США) и др. [62].

Наблюдения за функционированием очистных сооружений в течение 4-8 лет показали, что они обеспечивают высокое качество очищенной воды от ИТМ (табл. 2.3).

Как видно из этой таблицы, независимо от варьирования концентраций ИТМ в исходной СВ после фильтров первой ступени обеспечивается суммарное содержание ИТМ в очищенной воде в диапазоне 1,3...2,1 мг/дм³; при средней концентрации каждого металла 0,2...0,8 мг/дм³. Специальная реагентная обработка очищенной воды перед механическими фильтрами второй ступени обеспечивает суммарное содержание ИТМ в диапазоне 0,15...0,4 мг/дм³. Снижение ХПК СВ обычно не превышает в среднем 50...70 %.

Таблица 2.3.

**Усредненные производственные данные очистки
металлосодержащих многокомпонентных СВ**

Показатель	Исходная СВ	Очищенная вода	
		после фильтра первой ступени	после фильтра вто- рой ступени с вве- дением реагентов
pH	3,5-7,5	9,8-10,2	9,0-10,0
Cu, мг/дм ³	70-190	0,3-0,5	0,01-0,1
Cr (III), мг/дм ³	60-400	0,2-0,3	0,02-0,08
Cr (VI), мг/дм ³	15-300	<0,05	<0,01
Ni, мг/дм ³	30-165	0,4-0,8	0,01-0,05
Zn, мг/дм ³	20-230	0,3-0,6	0,01-0,1
Fe _{общ} , мг/дм ³	200-9000	0,3-1,2	0,1-0,3
Cd, мг/дм ³	0,6-2,0	0,5-0,8	0,05-0,1
Pb, мг/дм ³	30-64	0,6-1,0	0,03-0,08
Нефтепродукты, мг/дм ³	10-40	1-2	0,5-0,8
ПАВ, мг/дм ³	2,5-30	1,0-2,0	0,5-1,0
ХПК, мг/дм ³	45-500	18-200	12-160
Мутность, мг/дм ³	40-350	5-8	3-5

Глава 3

Современная технология реагентной очистки сточных вод

Кожен має право на відшкодування за рахунок держави чи органів місцевого самоврядування матеріальної та моральної шкоди, завданої незаконними рішеннями, діями чи бездіяльністю органів державної влади, органів місцевого самоврядування, їх посадових і службових осіб при здійсненні ними своїх повноважень.

Стаття 56. Конституція України

Реагентные методы осаждения цветных и тяжелых металлов из сточных вод и технологических растворов гальванического производства, несмотря на их недостатки, указанные ранее, в отдельных случаях более предпочтительны, чем другие методы (приложение 5). Каждое предприятие имеет свои особенности, которые необходимо учитывать в каждом конкретном случае. Поэтому не существует универсальной методы разработки систем очистки сточных вод реагентными методами. В большинстве случаев применяют комбинацию различных методов (физико-химических, биологических и химических), где один метод является основным, а другие методы – вспомогательными.

Разработка процессов очистки сточных вод по существу сводится к применению основных принципов конструирования к конкретной практической ситуации при обеспечении возможно большей экономичности. На рис. 3.1. представлены отдельные стадии, осуществляемые при разработке и оценке процесса.

Анализ литературных данных [65], показал, что основными вопросами, возникающими при разработке технологии извлечения цинка из сточных вод, являются выбор реагента, его доза и доступность, аппаратное оформление процесса, утилизация продуктов.

Для изучения нейтрализации щелочных растворов цинката натрия методом карбонизации и кислотного титрования собрана лабораторная установка, схема которой представлена на рис. 3.2 [65, 70]. Подачу и интенсивное смешение потоков обрабатываемого раствора с газообразным диоксидом углерода осуществляли водоструйным насосом эжекторного типа. При создании напора раствора в капиллярах эжекторного насоса образуется разрежение и углекислый газ всасывается струей, интенсивно смешивается, поглощается раствором цинката натрия, а частично нейтрализованный раствор стекает в стакан-реактор. При циркулировании раствора происходит снижение pH до выделения основных карбонатов цинка.

Для обеспечения дополнительного титрования растворами кислоты или подачи растворов $MgCl_2$, $FeCl_2$, при доочистке от Zn^{2+} , предусмотрена система равномерной подачи титранта из бюретки с помощью перистальтического насоса небольших расходов.

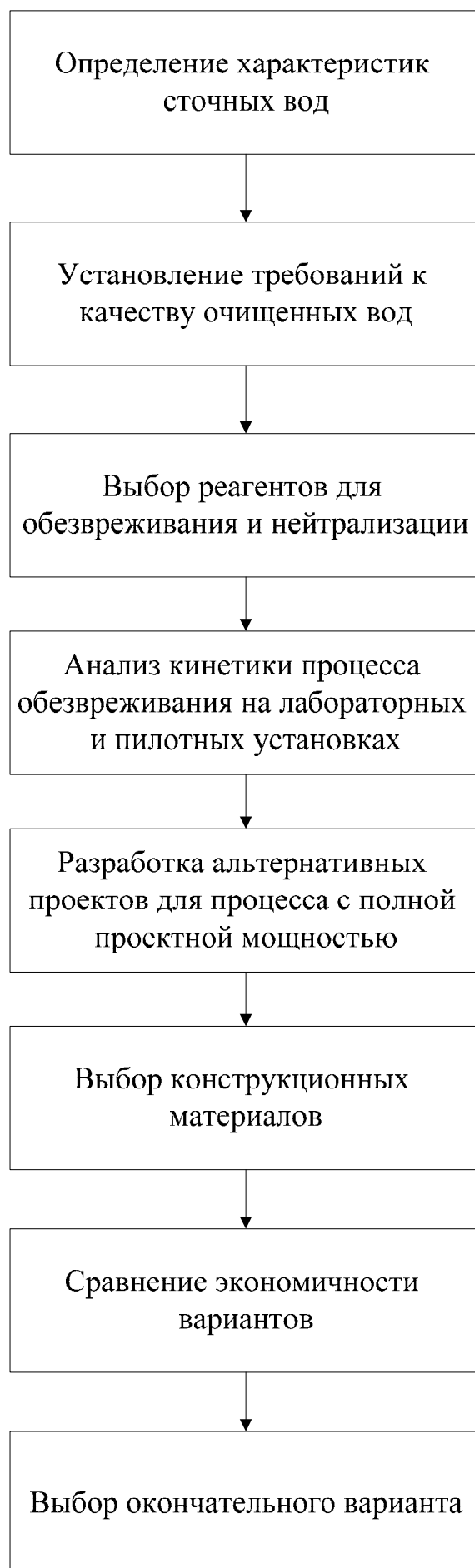


Рис. 3.1. Стадии разработки и оценки реагентного процесса очистки стоков

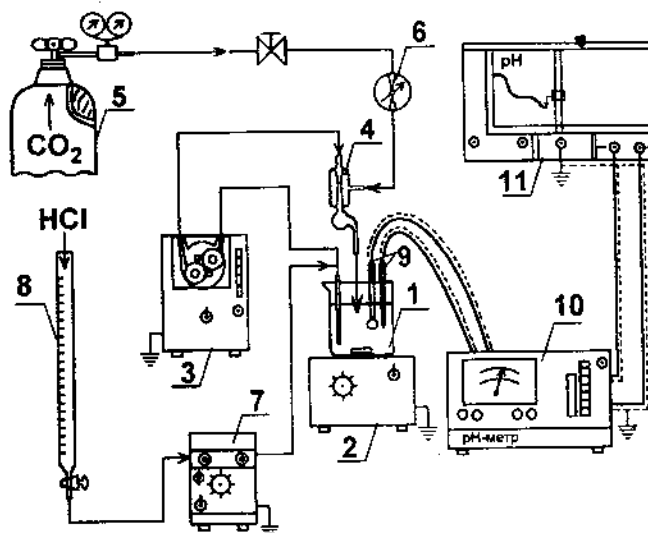


Рис. 3.2. Схема лабораторной установки для изучения процесса осаждения ионов цинка из растворов цинката натрия: 1 – стакан-реактор; 2 – магнитная мешалка; 3 – насос; 4 – смеситель; 5 – газовый баллон; 6 – газовые часы; 7 – насос; 8 – бюретка; 9 – система электродов; 10 – милливольтметр; 11 – планшетный 2-х координаторный самопишущий потенциометр с самостоятельным блоком развертки времени.

Таблица 3.1

**Результаты лабораторной отработки режимов
осаждения ионов цинка из растворов цинката натрия**

Условия обработки	Средние значения массовых концентраций Zn^{2+} после очистки, мг/дм ³	
	отработанный раствор	промывные воды
Модельные растворы без тиомочевины и ПЭПА		
Нейтрализация растворов HCl до pH 7,2...7,6	10	15
Нейтрализация газообразных CO ₂ до pH 9,3...10,3 и 7,2...8,3	3-5	4-3
Добавка растворов MgCl ₂ , FeCl ₂ или CaCl ₂ , нейтрализация газообразным CO ₂ до pH 8,3...9,3	<0,05	0,1
Промышленные образцы электролита и промывных вод		
Нейтрализация газообразным CO ₂ до pH 7,2±0,5	2,45	1,50
Нейтрализация газообразным CO ₂ до pH 7,2±0,5 с последующей добавкой MgCl ₂ и нагревом до 60 °С	<0,05	<0,05
Нейтрализация газообразным CO ₂ до pH 6,7...8,3 с последующей добавкой соли железа (II) и нагревом до 60 °С	1,05	1,05
Нейтрализация газообразным CO ₂ до pH 6,7-8,3 с добавкой солей магния, железа (II) или хлорида кальция и выдержкой 1-2 ч при перемешивании	Не обн.	Не обн.

Нейтрализация газообразным CO_2 до pH $7,2 \pm 0,5$ и нагревом растворов до $60 \dots 80^\circ\text{C}$	$<1,0$	0,5
--	--------	-----

Для определения условий термического разложения основного карбоната цинка с целью рекуперации цинкатного электролита полученные осадки высушивали. Дегидратация основного карбоната цинка происходит при -100°C , а разложение – при 240°C с образованием ZnO . Окончательные превращения основного карбоната в оксид цинка с улетучиванием примесей, захваченных из электролита, происходит в интервале температуры $316 \dots 420^\circ\text{C}$. Полученный при этом оксид цинка хорошо растворяется в нагретом до 60°C растворе щелочи с массовой концентрацией NaOH $150 \dots 250 \text{ г/дм}^3$. такой раствор цинката натрия после введения соответствующих добавок рекомендуется возвращать в основное производство.

В качестве исходных объектов исследования использованы отработанные растворы цинката натрия из электролитической ванны и промывные воды участка цинкования ПО "Кировский завод", (г. Санкт-Петербург) (табл. 3.2). Расход сточных вод составлял $2 \dots 4 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Таблица 3.2

Состав исходных промышленных растворов

Ингредиенты анализируемых растворов	Массовая концентрация ингредиентов, г/дм^3	
	отработанный электролит	промывные воды
$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ (в пересчете на Zn^{2+})	31,2	0,7
NaOH	200,3	28,2
Na_2CO_3	18,4	14,9
$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	0,92	0,15
Полиэтиленполиамин (ПЭПА)	2,7	0,4
pH	$11,5 \pm 0,3$	$9,45 \pm 0,3$
Цвет раствора	Коричневый	Светло-коричневый

На рис. 3.3 представлена разработанная на основании физико-химических исследований принципиальная технологическая схема осаждения ионов цинка из растворов, содержащих цинкат натрия. В ее основу положены две основные стадии: нейтрализация исходных растворов газообразной углекислотой до pH $6,3 \dots 7,6$ с последующим отделением и промывкой осадка на фильтре и доочистка фильтрата от ионов цинка растворами солей коагулянта (MgCl_2 или FeCl_3) с последующим контрольным титрованием. В результате образуется раствор соды, эквивалентный массовой доле едкого натра в исходных растворах и остаточной массовой концентрации Zn^{2+} ($1 \dots 5 \text{ мг/дм}^3$). Шламы после контрольного титрования накапливают и отправляют потребителю или на захоронение.

Отделяемый на первой стадии фильтрования и промывки осадок чистого основного карбоната цинка рекомендуется переработать путем термолиза с получением оксида цинка. Последний после растворения в растворе гидро-

ксида натрия с массовой концентрацией 150...200 г/дм³ при 60 °С в виде цинката натрия с добавкой необходимых ингредиентов может быть возвращен в основное производство.

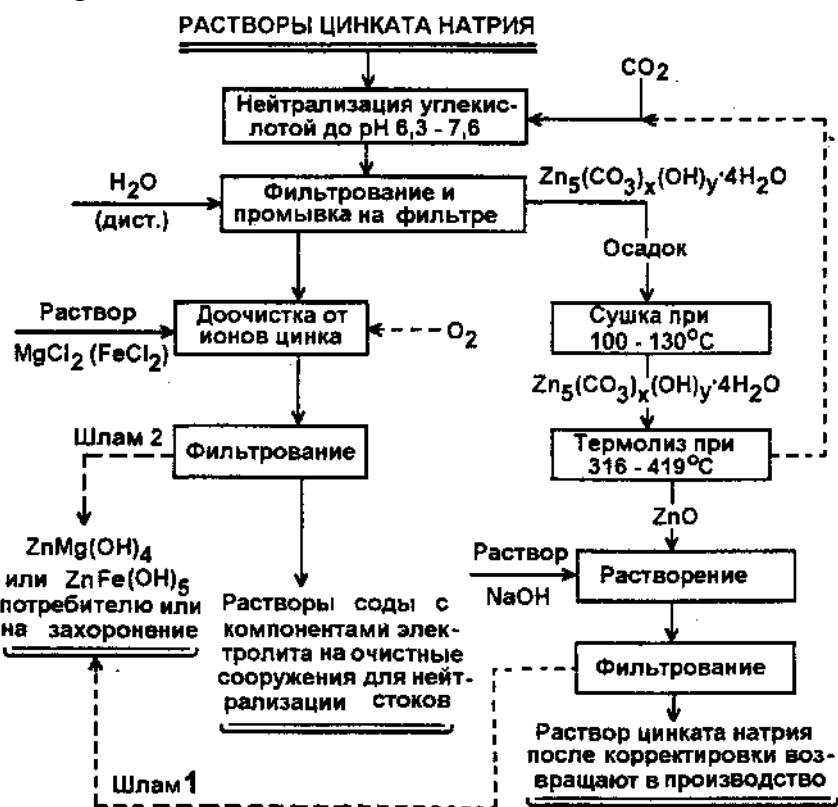


Рис. 3.3. Принципиальная технологическая схема осаждения ионов цинка из растворов, содержащих цинкат натрия

Для более глубокой очистки с одновременным окислением органических примесей (составляющих электролита) в воздушную смесь, кроме кислорода, необходимо добавлять озон. При такой очистке получается обесцвеченный чистый раствор соды с массовой концентрацией $Zn^{2+} - 0,5...0,05$ мг/дм³.

Управление потоками осуществляется системой вентиляй. Схема допускает перекомпоновку оборудования в случае реализации непрерывного цикла (рис. 3.4).

Согласно этой схеме реакционная смесь из емкости-накопителя 1 после предварительной пусковой нейтрализации до $pH\ 7,6 \pm 0,5$ напорным насосом направляется на патронный намывной фильтр непрерывного действия 2. Исходный раствор поступает в емкость 1, где вмонтирован работающий непрерывно эжекторный смеситель-карбонизатор. Отфильтрованный раствор поступает в емкость-накопитель 3 с аналогично вмонтированным эжекторным устройством для насыщения воздухом, а затем подается насосом 6 на патронный намывной фильтр 4 второй ступени. После фильтрования при обработке промывных вод получают очищенный от ионов цинка раствор соды с массовой концентрацией 80...100 мг/дм³ — при обработке отработанного электролита. Осадок с намывного фильтра 2 обезвоживается и промывается водой из емкости 7 на друк- или нутч-фильтре 5 с образованием пасты основного карбоната цинка. Шламы с фильтра 4 после накопления сбрасывают

и направляют на захоронение или на переработку. Пасту основного карбоната цинка перерабатывают согласно схеме (рис. 3.3). Учитывая относительную простоту рекуперации цинкатного электролита из основного карбоната цинка, осадок рекомендуется перерабатывать на том же участке, где осуществляется осаждение ионов цинка из цинкатных растворов.

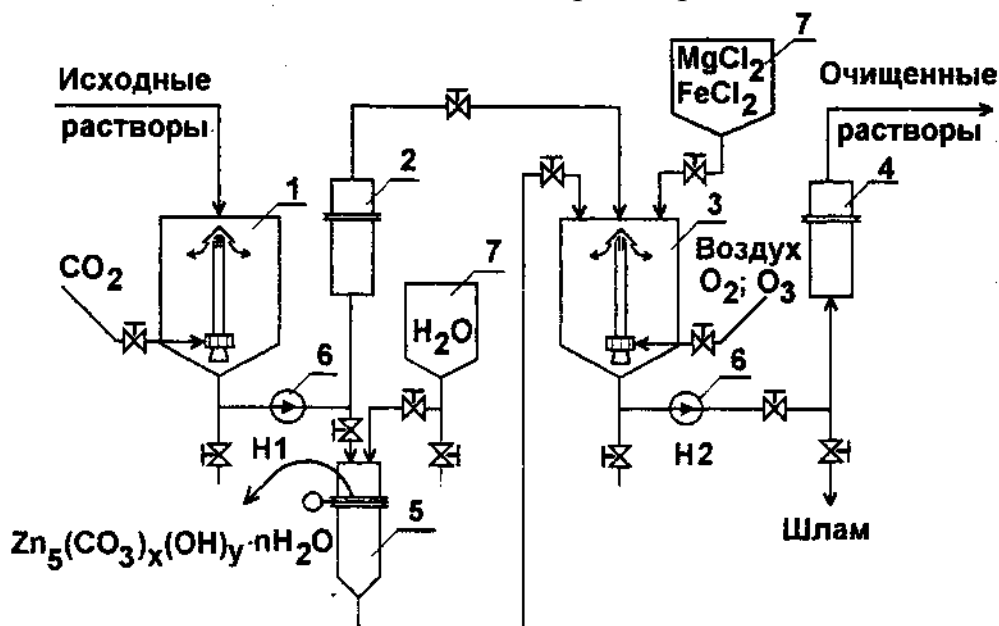


Рис. 3.4. Блок-схема компоновки технологического оборудования для реализации непрерывного процесса осаждения ионов из растворов цинката натрия

Днепропетровским проектным институтом был предложен и осуществлен вариант очистки сточных вод, предназначенный для аккумуляторного производства АОЗТ «Оберон-Центр» (г. Днепропетровск).

Специалистами НПК «Иста» была разработана и внедрена на производстве стартерных свинцово-кислотных аккумуляторных батарей технология очистки сточных вод.

Технологическая схема очистки включает в себя процессы:

- нейтрализации серной кислоты раствором едкого натра (NaOH)

$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$
;
- соосаждение свинца и его соединений путем добавки $FeCl_3$ и Na_3PO_4

$$FeCl_3 + 3NaOH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3NaCl$$
 – образование коагулянта,

$$3Pb^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Pb_3(PO_4)_2 \downarrow$$
 – образование нерастворимых солей свинца;
- удаление образующихся нерастворимых соединений с помощью седиментации и фильтрации;
- обезвоживание осадка на фильтр-прессах.

В табл. 3.3 приведены сравнительные показатели качества очистки сточных вод на установке Днепропетровского проектного института.

Максимальная производительность станции очистки промстоков составляет $15 \text{ м}^3/\text{ч}$ с учетом возврата фильтрата и промывных вод в голову установки в количестве $1,5 \text{ м}^3/\text{ч}$.

**Показатели качеств сточных вод, очищенных на
установке Днепропетровского проектного института**

№ п/п	Наименование ингредиента	Качество сточных вод	
		до очистки	после очистки
1.	рН	1...2	7,5-9,0
2.	Сульфаты, мг/л	до 3000	2000
3.	Свинец и его соединения, мг/л	до 20	менее 0,5
4.	Хлориды, мг/л	-	менее 100
5.	Фосфаты, мг/л	-	менее 20
6.	Железо общее, мг/л	-	менее 0,3
7.	Серная кислота, мг/л	до 2000	-

На рис. 3.5 представлена технологическая схема метода очистки стоков на АОЗТ «Оберон-Центр».

Производственные сточные воды поступают в бак-накопитель (Б) объемом 16 м³, откуда насосами перекачиваются в первый реактор (Р1). Реактор оборудован стеклянным электродом, измеряющим кислотность среды и высокооборотной мешалкой. В реактор подается дозированный раствор едкого натра NaOH, раствор коагулянта в виде хлорного железа FeCl₃, осадитель свинца Na₃PO₄. При этом в реакторе происходит одновременная нейтрализация кислоты и осаждение ионов свинца.

Из реактора (Р1) нейтрализованная вода с рН до 5,5-7, подается в реактор (Р2), где производится окончательная нейтрализация воды до значений рН 8-9, и последующее осаждение свинца. В бак реактора (Р2) поступает дозированный раствор NaOH и Na₃PO₄ (аналогично как в реактор (Р1)). Реактор (Р2) также оборудован высокооборотной мешалкой и стеклянным электродом.

Далее сточная вода самотеком поступает в реакторы Р3 и Р4, в реактор (Р3) вводится флокулянт типа FINPOL-35 или Magnaflok-LT27 для укрепления частиц образовавшегося ранее Fe(OH)₃. В реакторе (Р4) происходит дополнительное укрепление частиц. Из второй секции реактор (Р4) вода с крупными частицами по отдельным трубопроводам самотеком поступает на два ламинарный наклонных отстойниках с ячеистой загрузкой (А и В), где происходит отстаивание и осаждение частиц в нижней части отстойника.

Частично осветленная вода переливом подается из отстойников в песчаный фильтр «Дюна» (F1), где происходит окончательная очистка сточных вод от взвешенных частиц посредством фильтрации через слой кварцевого песка. Осажденный в отстойниках осадок периодически откачивается насосом в емкость – шламонакопитель. Из нее жидкий шлам направляется насосом на рамный фильтр-пресс, где происходит его обезвоживание. Полученный осадок влажностью 70...75 % пригоден для вторичной переработки и утилизируется на самом заводе.

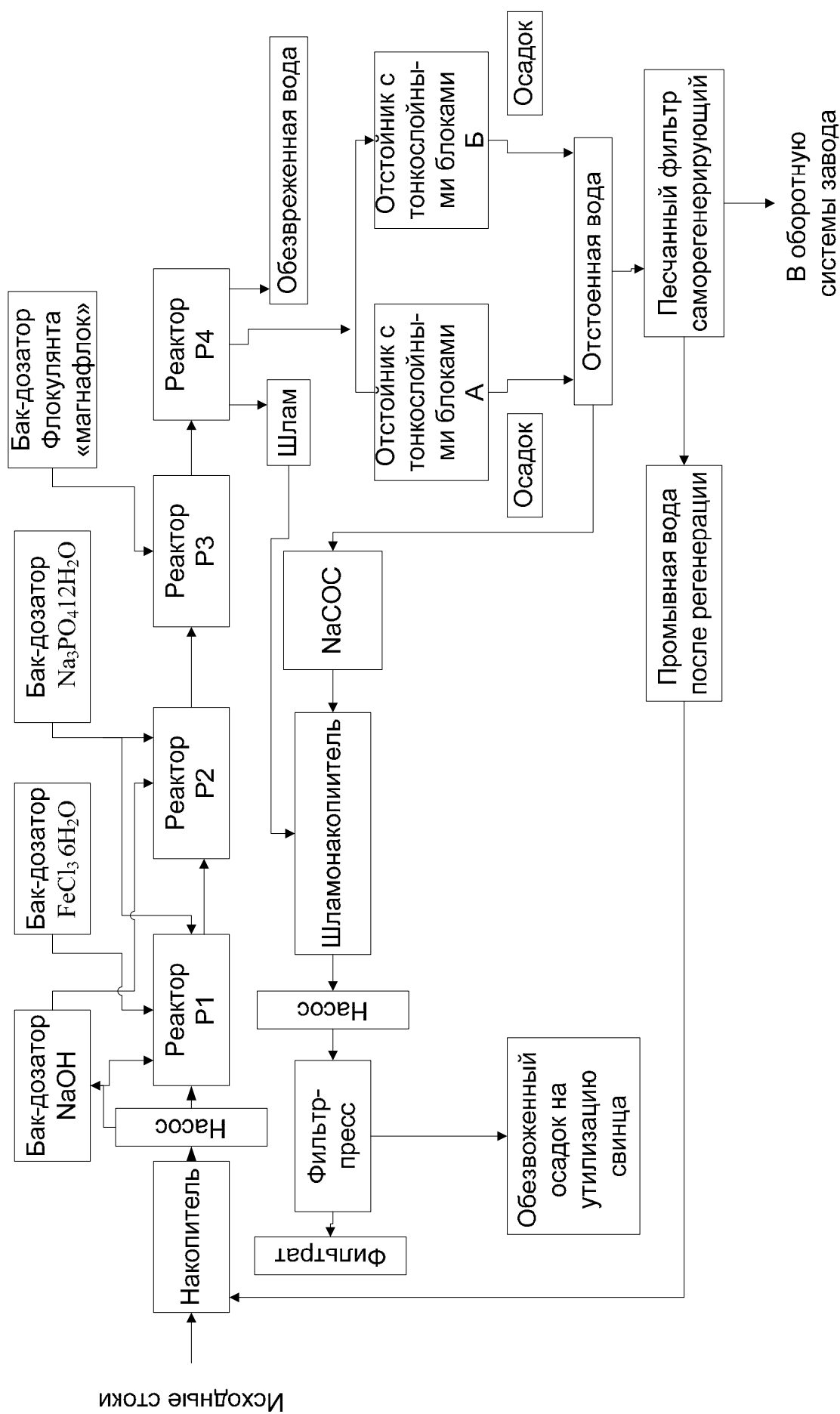


Рис. 3.5. Технологическая схема очистки кислотно-свинцовых стоков на предприятии АОЗТ «Оберон-Центр»

После песчаного фильтра очищенная вода в количестве 6,4 м³/ч (среднесуточный расход) сбрасывается за пределы завода. На отводящем трубопроводе предусмотрена установка датчика контроля pH для периодического контроля очищенной воды.

После тонкослойных отстойников вода проходит дополнительную фильтрацию на песчаном фильтре, который находится в режиме постоянной регенерации. Промывная вода из фильтра отводится в емкость приемник-накопитель, сюда же поступает фильтрат с фильтр-прессов.

Шлам, поступающий из (Р4) и осадок с тонкослойных отстойников, насосами подается в шламонакопитель, где он постоянно перемешивается низкооборотной мешалкой. Из шламонакопителя шлам при помощи мембранных насосов высокого давления подается на фильтр-прессы для обезвоживания.

Все сооружения (накопители, баки с реагентами, реакторы, отстойники и пр.) выполнены из ударо- и кислотостойкой пластмассы.

На ОАО «Ижевский радиозавод» внедрена технологическая схема, в которой в начале из отработанных высококонцентрированных растворов и электролитов извлекаются тяжелые металлы, а затем оставшийся раствор с их малым содержанием нейтрализуется по известной реагентной технологии [66].

Для реализации этой схемы создан участок по извлечению меди, а также организованы рабочие места по извлечению никеля, цинка из отработанных растворов.

Это позволяет:

- извлекать медь, никель, цинк из отработанных концентрированных растворов до остаточной концентрации 40...500 мг/л и направлять их для повторного использования;
- снизить затраты на нейтрализацию стоков гальванических линий вследствие меньшего потребления химических реагентов на нейтрализацию тяжелых металлов;
- уменьшить воздействие на окружающую природную среду за счет сокращения в 2-3 раза объема вывозимых шламов на захоронение;
- повысить экологическую безопасность в результате исключения вероятности превышения предельно допустимых концентраций ионов меди, никеля, цинка в сточных водах, поступающих в канализационные сети г. Ижевска.

Технологическая схема извлечения (рекуперации) меди из отработанных концентрированных медьсодержащих растворов производства печатных плат приведена на рис. 3.6.

Во вращающихся барабанах особой конструкции (цементаторах) осуществляется рекуперация меди при помощи стальных отходов производства без воздействия электрического тока.

Технологическая схема извлечения никеля из отработанных растворов гальванического производства представлены на рис. 3.7.

Технология извлечения металлического порошка никеля из отработанных концентрированных кислых и щелочных растворов химического никелирования является еще одной новой разработкой предприятия (Пат. 2166551 РФ и Пат. 2166552 РФ).

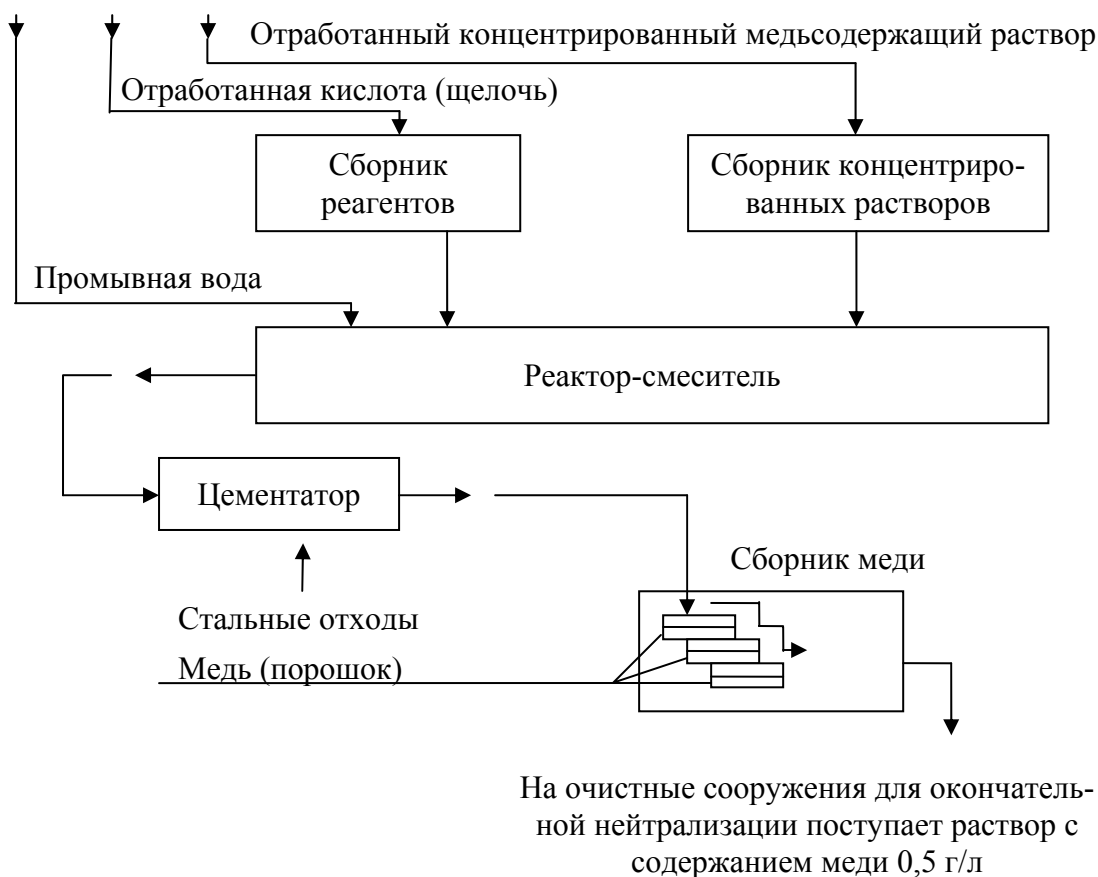


Рис. 3.6. Схема извлечения меди

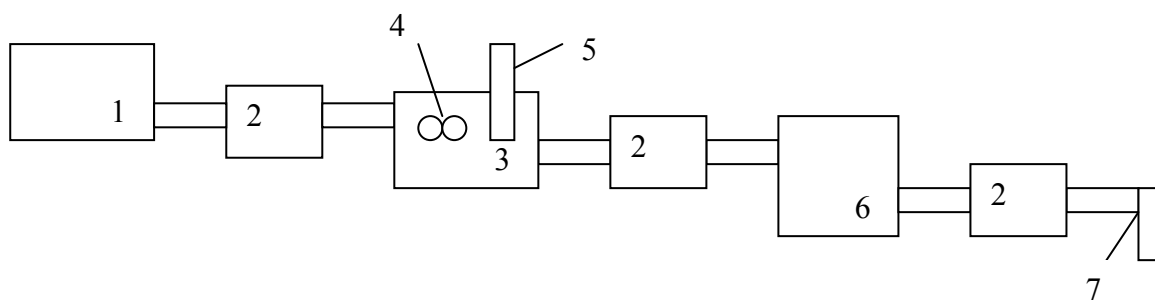


Рис. 3.7. Схема извлечения никеля: 1 – сборник отработанных концентрированных растворов химического никелирования; 2 – запорный вентиль; 3 – рабочая ванна; 4 – устройство для перемешивания раствора; 5 – погружной нагреватель; 6 – отстойник; 7 – слив раствора с содержанием никеля 50-100 мг/л на очистные сооружения для окончательной нейтрализации.

Суть предлагаемой технологии заключается в осаждении никеля с помощью катализатора, нагрева раствора с периодическим перемешиванием и отстаиванием.

Преимущества:

- извлекается никель из отработанных никельсодержащих растворов, который может быть затем реализован;

- уменьшается расход реагентов на нейтрализацию сточных вод вследствие снижения концентрации ионов никеля с 30...40 г/л до 50...100 мг/л в отработанных растворах химического никелирования, сливаемых на очистные сооружения;
- снижается объем вывозимых для захоронения шламов.

Технологическая схема извлечения цинка из отработанных растворов щелочного цинкования описана ниже.

Отработанный раствор щелочного цинкования с содержанием окиси цинка более 17 г/л или отработанный раствор цинкатной обработки сливается в емкость на 1/3 ее объема и реагентным методом проводится осаждение соединений окиси цинка.

Осветленная часть раствора с концентрацией ионов цинка не более 50 мг/л сливается на очистные сооружения для нейтрализации до установленной величины предельно допустимой концентрации цинка.

Отдельный осадок выкладывается на поддон, сушится и может быть использован для приготовления белил или красок других цветов.

Преимущество:

- извлекается окись цинка из отработанных цинкосодержащих растворов;
- уменьшается расход реагентов на нейтрализацию сточных вод в результате снижения концентрации в них ионов цинка с 17-20 г/л до 50 мг/л;
- снижается объем образующегося шлама.

Изучено удаление Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{6+} из сточных вод оксидами ZnO , MgO , Fe_2O_3 , MnO_2 , SiO_2 [67]. Показано, что в слабокислых растворах наиболее высокая степень выделения металлов наблюдается для MgO и MnO_2 . Повышение pH стоков от 6 до 9 приводит к увеличению степени удаления всех металлов, кроме Mn^{2+} , Fe^{3+} . В наименьшей степени удаляются из стоков Co^{2+} , Mn^{2+} .

В процессах очистки промышленных сточных вод широко применяют реагентную обработку и, в частности, обработку коагулянтами и флокулянтами. Важное значение имеют стоимость и доза реагентов, определяющие в итоге стоимость реагентной обработки. Одними из наиболее эффективных реагентов для обработки сточных вод являются растворы нефелина в минеральных кислотах [68].

Проведенные в последние годы НИОКР показали, что нефелиновый коагулянт, приготовленный на серной или соляной кислоте, может быть использован для очистки промышленных сточных вод различных производств. Этими работами подтверждено, что именно кремниевая кислота, присутствующая в растворенной форме, придает ему особые свойства.

Отличительной особенностью нефелинового коагулянта по сравнению с другими промышленными алюминиевыми коагулянтами (сульфат алюминия, оксихлорид алюминия и др.) является сочетание свойств коагулянта — сернокислого алюминия и флокулянта — кремниевой кислоты, что значительно

увеличивает диапазон действия сернокислого алюминия как по температуре, так и по pH. При использовании раствора нефелинового коагулянта отпадает необходимость в флокулянтах (полиакриламид и др.), которые часто добавляют при применении сульфата алюминия.

Исследования последних лет показали, что растворы нефелина в минеральных кислотах являются не просто смесью сульфатных или хлоридных солей и ортокремниевой кислоты, а имеют сложную структуру.

Растворы нефелина в течение 3 — 5 мес. ведут себя как истинные растворы, а затем медленно полимеризуются и переходят в гелеобразное состояние. До перехода в гель они обладают свойствами коагулянта и флокулянта и могут быть использованы для осаждения взвешенных веществ и тонких неоседающих шламов, разрушения коллоидно-эмульсионных систем и органо-минеральных коллоидов, удаления ионов тяжелых и цветных металлов и других вредных примесей, присутствующих в природных и сточных водах.

Получаемые из нефелина и минеральной кислоты реагенты, названные РНК (раствор нефелинового коагулянта), были опробованы на промышленных предприятиях различного профиля. Установлено, что эффективность применения РНК не ниже, чем при использовании промышленных коагулянтов (хлорное железо, сульфат алюминия и др.) в сочетании с синтетическими флокулянтами (полиакриламид и др.).

Испытания РНК были проведены на промышленных сточных водах и разбавленных пульпах металлургических комбинатов и гальванических цехов, которые после известкования, электрокоагуляции или гальванокоагуляции содержали тонкие шламы и практически неоседающие взвешенные вещества. Самоосветления сточных вод не происходило, цветные металлы находились как в составе взвешенных частиц, так и в виде солей растворенных в воде.

На медно-никелевом комбинате АО «Североникель» (г. Мончегорск) общезаводские и цеховые сточные воды после известкования содержат взвешенные вещества (гидрооксиды Cu, Ni, Co и др.), водорастворимые соли указанных металлов, а также NaCl, Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{SO}_4)_6$ в концентрации от 0,2 до 150 г/л. Пульпа очень медленно отстаивается на картах, а ионы Cu, Ni и Co недостаточно полно выделяются на ионообменных смолах. Такая система очистки сточных вод не позволяет достичь санитарных норм сброса в открытые водоемы.

Обработка данной пульпы РНК вызывает активное выделение крупных хлопьев кремнеалюмогелей, захват ими взвешенных частичек и связывание ионов Cu, Ni и Co в прочные металлсиликатные комплексы, которые в течение 3...5 мин укрупняются и легко выводятся из системы в осадок. Вода при этом полностью осветляется и обесцвечивается.

Приведенные в табл. 3.4 данные опытно-промышленных испытаний обработки общезаводских и цеховых сточных вод РНК свидетельствуют о том, что после очистки содержание примесей в этих стоках соответствует ПДК. Степень извлечения металлов в осадках 90...95 %. Содержание никеля и меди в осадках достигало 1...3,5 %. Эти металлы можно направлять на пере-

плавку в составе рудной шахты. Кроме того отметим, что температура обрабатываемых сточных вод 3...5 °С.

Таблица 3.4

Результаты очистки РНК сточных вод медно-никелевого комбината АО «Североникель»

Показатель	Сточные воды		Осадок
	до очистки	после очистки	
Плавильный цех			
pH	9.29	8.2-8.5	
Содержание, мг/л:			
солей	2200	-	-
Ni	8.36	0.05	0,4
Co	0.22	0.08	0,01
Cu	6.6	не обн.	~1,0
Цех рафинирования меди			
pH	8,08	7,7-8,6	
Содержание, мг/л:			
солей	1200	-	-
Ni	13,92	0,02	~1,0
Co	0,12	0,02	0,01
Cu	2,76	не обн.	0,5
Цех электролиза никеля			
pH	8,4	8,5-8,8	
Содержание, мг/л:			
солей	51200	-	-
Ni	10,24	0,23	~1,0
Co	5,00	не обн.	0,01
Cu	5,12	0,05	0,5
Общезаводской сток			
pH	6,33	9,0	
Содержание, мг/л:			
Ni	15,40	0,08	3,48
Co	1,32	0,05	0,09
Cu	0,44	0.02	0.30

Примечание: 1. Состав осадка приведен в % по массе. 2. Санитарные нормы ПДК Ni и Co – 0,1 мг/л, Cu – 1,0 мг/л. 3. Содержание взвешенных веществ в общезаводском стоке до очистки 500-1640 мг/л, после очистки <10 мг/л.

На Сталепрокатном заводе (г. Череповец) pH общезаводского стока составляет 1,7...2,8, в нем содержалось до 1200 мг/л взвешенных веществ, а также ионы *Mn*, *Cr*, *Zn*, *Cu* в водорастворимой форме. При нейтрализации стока 8...10 %-ным известковым молоком до pH = 8,5+9,2 он не очищался от взвесей и ионов марганца и хрома до ПДК. При обработке сточных вод известковым молоком и реагентом РНК, приготовленным на купоросном маточнике, имеющемся на заводе в избытке, скорость осаждения взвешенных веществ резко возрастала, а содержание цветных металлов не превышало

ПДК. После введения в сточную воду РНК содержание взвесей в осветленном сливе уже через 30 мин отстаивания достигало нормативных значений (табл. 3.5).

Таблица 3.5

**Осаждение взвешенных веществ при обработке сточных вод
Сталепрокатного завода известковым молоком и реагентом РНК**

Сточные воды	рН сточных вод	Доза регаента, мг/л		Содержание взвешенных веществ в осветленном слое воды через 30 мин отстаивания	
		известковое молоко	РНК		
		мг/л	%		
Исходные	1,78	-	-	421,5	100
Обработанные реагентом	9,5	24	-	134,8	32
	9	27	2	<10	<2

Небольшие дозы РНК также влияют на полноту очистки стчных вод от ионов *Mn*, *Cr*, *Zn* (табл. 3.6).

Таблица 3.6.

**Влияние доз реагентов на удаление *Zn*, *Mn*, *Cr* из сточных вод
Сталепрокатного завода**

Доза реагента, мг/л		рН сточных вод	Содержание в фильтрате, мг/л		
известковое молоко	РНК		Zn	Mn	Cr
-	-	2,8	8,7	31,8	8,68
8	-	7,2	0,04	26,3	1
9,2	2	8,5	-	5,02	-
9,2	1	9,3	-	-	-

Примечание. ПДК в фильтрате *Zn*, *Mn*, *Cr* – соответственно 1,0; 0,1 и 0,5 мг/л.

Для сточных вод гальванических цехов, содержащих 1-5 г/л взвешенных веществ и ионы цветных и тяжелых металлов в водорастворимой форме, применение РНК в сочетании с известковым молоком более эффективно, чем использование одного известкового молока, и позволяет почти полностью удалить взвешенные вещества и очистить воду от ионов *Cr*, *Zn*.

При обработке РНК (4 мг/л) и известковым молоком (7 мг/л) рН гальванического стока с 7,0 увеличился до 7,6, концентрация взвешенных веществ через 30 мин отстаивания с 1640 уменьшилась до 10 мг/л. Содержание ионов цинка общего с 43,6 снизилось до 0,51 мг/л, а ионов хрома общего с 20,4 мг/л до нуля. Сток бледно-желтого цвета стал бесцветным.

На Московском заводе по обработке цветных металлов сточные воды после гальванокоагуляции имеют рН = 4...6, серый цвет и содержат 0,9-1,0 г/л взвешенных веществ и тончайших шламов, представленных магнетитом, ферритами и другими фазами, которые не оседают в течение 24 ч и более. Гальванические стоки, кроме того, содержат ионы *Zn*, *Co*, *Ni* в количестве 3...10 мг/л.

При очистке сточных вод с применением гальванокоагуляции возникают большие трудности с фильтрацией тонких взвешенных веществ. В связи с тем, что стоки имеют слабокислую реакцию, то после обработки их реагентом РНК (0,6...1,0 мг/л) необходимо небольшое подщелачивание до pH - 8,2...8,5. В этих условиях коагуляции воды интенсивно протекает в течение 1-2 мин с образованием крупных хлопьев, захватывающих взвешенных веществ, которые через 30...60 мин отстаивания удаляются на 95...99 % вместе со взвешенными веществами в осадок. Последний легко отделяется на вакуум-фильтре под давлением 0,2...0,4 атм. Воду можно использовать в системе водооборота.

На предприятиях выпускающем двигатели постоянного тока, сточные воды гальванического участка характеризуются очень сложным солевым составом и помимо взвешенных веществ (1-2 г/л) содержат $NaOH$, HCl , Na_2CO_3 , H_3BO_3 , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , $ZnCl_2$, NH_4Cl , $CdCl_2$, Na_3PO_4 , $NaCl$, Na_2SnO_3 , $SnSO_4$, соли Ni , Fe , Cr , Zn , Cu , растворители и органические соединения. Вода сильно опалесцирует и не осветляется при длительном отстаивании.

Применяемый для очистки гальванических стоков метод электрокоагуляции не позволяет эффективно очищать ее от взвесей, коллоидов и ионов цветных металлов. После электрокоагуляции вода, содержащая тончайшие взвеси гидроксидов Fe , Cr , Cu , Ni , Zn , различные коллоидные вещества осветляется очень медленно, очистные сооружения работают неэффективно: до 40% взвешенных веществ не оседает в отстойниках в течение 20...30 ч и более. После обработки сточной воды с помощью электрокоагулятора реагентом РНК при небольшом подщелачивании до pH – 8,0...8,5 в течение 1-2 мин происходит выделение крупных хлопьев с сильно развитой поверхностью, которые захватывают взвешенные вещества и коллоиды и выводят их в осадок. Содержание Cu , Ni , Cr снижается до ПДК, а явление опалесценции полностью исчезает.

Достаточно высокоэффективный нефелиновый коагулянт может быть получен не только в серной, но и в соляной кислоте, поскольку в рабочем растворе образуются хлористый алюминий и активная кремниевая кислота. Данная модификация РНК также является высокоэффективным флококоагулянтом.

При обезвреживании осадков первичных отстойников технологического стока целлюлозно-бумажного комбината и хозяйственного стока на вакуум-фильтрах такой реагент, как РНК, приготовленный на соляной кислоте, может заменить хлорное железо. Промышленные испытания, проведенные на вакуум-фильтрах БсхОк 40-3,4 показали, что при практически одинаковых показателях работы фильтров расход реагентов при применении РНК в 3...5 раз меньше, чем при использовании хлорного железа, а общая стоимость реагентов для обработки осадков снижается в 2 раза.

При обработке замасленных и замазученных стоков, а также ливнестоков РНК дает больший эффект, чем применение сернокислого алюминия. При этом не требуется добавления флокулянтов, как это практикуется при использовании сернокислого алюминия. Так, сток одного из нефтемазозаво-

дов имел бурый цвет, содержал шламов и нефтепродуктов до 161 мг/л, рН – 7,1, температура 56°C.

Технологией производства предусматривалась обработка стока известковым молоком (для стабилизации рН), сернокислым алюминием и флокулянт производства США "Кронфлок". В связи с трудностями при приобретении импортного флокулянта и невозможностью его замены отечественными типа полиакриламида в настоящее время используется один реагент РНК. При этом показатели работы очистных сооружений не хуже ранее зарегистрированных: содержание нефтепродуктов в осветленной воде после напорной флотации не более 3 мг/л, а ионов *Al* ниже ПДК.

На химико-металлургических заводах РНК можно применять для очистки сточных вод от станков резки кремния. Эти стоки характеризуются рН – 8,6...9,0, содержанием взвешенных веществ 1050...1300 мг/л и высокой концентрацией водорастворимых коллоидных форм кремния (100...120 мг/л).

Фильтрация сточной воды через ткань "бельтинг" не позволяет получить достаточно чистую по содержанию взвешенных веществ и растворимого кремния воду. Обработка этого стока перед фильтрацией реагентом РНК с небольшой добавкой известкового молока позволяет получить достаточно чистую воду (содержание взвешенных веществ <5 мг/л, растворимого кремния 2—10 мг/л), пригодную для цехового и заводского водооборотов.

Приведенные примеры показывают, что флококоагулянт РНК может применяться для обработки сточных вод различных производств. Технология приготовления РНК на месте его применения и ее аппаратное оформление практически такие же, как и при приготовлении рабочих растворов промышленных коагулянтов, поставляемых в твердом виде (сернокислого алюминия, сернокислого железа). В то же время в связи с низкой стоимостью исходных компонентов для приготовления РНК (нефелинового концентрата и минеральных кислот) стоимость рабочего раствора РНК ниже стоимости рабочих растворов других промышленных коагулянтов. Например, в Московском регионе и Москве стоимость РНК в 1,5...2 раза ниже стоимости рабочего раствора сернокислого алюминия, приготовленного из технического глинозема. Соответственно ниже и стоимость реагентной обработки сточных вод.

РНК сертифицирован как реагент, пригодный для очистки промышленных сточных вод.

Кроме того, выполненные работы позволяют утверждать, что РНК можно применять и в энергетике, как для очистки сточных вод (замасленных и замасоченных сточных вод и стоков химводоочистки), так и для подготовки технической воды при использовании на ТЭС.

Национальной металлургической академии Украины разработан комплекс технологических мероприятий по глубокой очистке кислых промышленных сточных вод, содержащие соли железа (II и III), хрома (III и VI), никеля, меди, марганца и других ТМ, а также нитраты, нитриты, фосфаты, фториды, сульфаты, хлориды, ПАВ, комплексообразователи [69]:

– на станциях нейтрализации заводов необходимо предусмотреть усреднители кислых промстоков. Помимо выравнивания химического состава рас-

хода, в усреднителях будут проходить процессы окисления железа (II) в железо (III) и восстановление хрома (VI) в хром (III), растворимость гидроксидов которых значительно ниже;

- добавлять раствор известкового молока к кислым промстокам, а не наоборот, и не одновременно сливать растворы. Целесообразно также использовать более концентрированные растворы известкового молока ($\approx 10\%$). Раствор извести вводить в кислые стоки быстро при непрерывном перемешивании. Более эффективно воздушное перемешивание, способствующее окислению солей железа до 3-х валентного состояния.

- теоретически осаждение Fe(III) происходит при pH до 4...4,5, хрома (III) до 6...6,5, меди – до 7,5...8,0, цинка, железа (II) и никеля возможно при pH 9,6-10, марганец – при $\text{pH} \geq 11,0$. Учитывая ступенчатый характер процесса гидролиза и относительно низкую скорость его протекания, необходимо на практике заканчивать нейтрализацию при pH на 0,5 единицы выше того значения, которое необходимо для полного осаждения гидроксидов присутствующих в стоках ТМ;

- значительная часть гидроксидов ТМ даже при таких оптимальных условиях нейтрализации образует мелкодисперсную фракцию, медленно оседающую в отстойниках. Особенно характерно это для гидроксидов Mn, Ni, Zn. Кроме того, поддержание pH нейтрализации на высоком уровне требует больших затрат извести. Следует учитывать и экологический фактор – очищенная вода с высокой щелочностью вредна для открытых водоемов и не может использоваться в оборотных системах водоснабжения;

- интенсифицировать процесс осаждения и очистки сточных вод с помощью флокулянта – активированной кремнекислоты (АК). Активирование кремнекислоты может быть осуществлено: газообразным хлором, серной кислотой и др. Доза АК – 7...10 мг/л (по SiO_2). Добавка АК должна быть произведена спустя 1...5 минут после проведения нейтрализации. АК – является экологически чистым продуктом.

Разработанная технология глубокой очистки промстоков от ТМ апробирована на ряде металлургических и металлообрабатывающих предприятий Украины (табл. 3.7).

Таблица 3.7.

Влияние различных флокулянтов на осаждение гидроксидов ТМ

Осаждаемый ион ТМ	Содержание солей в стоках (мг/л) при нейтрализации			
	без реагентов	с добавкой ПАА	с добавкой АК	с добавкой флокатопа
Железо (III)	15,7	1,4	0,08	0,08
Хром (III)	4,8	0,9	0,05	0,1
Медь	0,8	0,4	0,03	0,05
Никель	1,8	0,5	0,02	0,02
Марганец	1,7	0,4	0,05	0,08

Примечание: Начальная концентрация, мг/л: железа (III) – 280; хрома – 50; никеля – 45, марганца – 30, меди – 49.

Доза, мг/л: АК – 15, ПАА – 25, флокатопа – 3.

Время осаждения 5 часов.

Предложен способ очистки цинк – и хромсодержащих стоков одного из машиностроительных заводов, включающий отдельный сбор цинк – и хромсодержащих стоков, осаждение металлов с помощью Na_2CO_3 и NaOH и прокаливание полученных осадков [77]. Показано, что при определенных величинах pH возможна достаточно полная очистка стоков, получение товарных продуктов ZnO , ZnCO_3 и Cr_2O_3 с содержанием до 96% основного вещества. При этом затраты на очистку сточных вод при использовании Na_2CO_3 будут не выше, чем при использовании $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Представлены данные по исследованию осаждения меди из промышленных отработанных травильных растворов с различных объектов при нейтрализации медноаммиачного щелочного раствора кислотным [78].

Технология и оборудование предназначены для реконструкции неэффективно работающих централизованных станций реагентной очистки сточных вод гальванических цехов и производства печатных плат с целью интенсификации извлечения ионов тяжелых металлов, цианидов, фтора и других примесей (рис. 3.8). Производительность реконструируемых сооружений от 20 до 400 м³/ч [79].

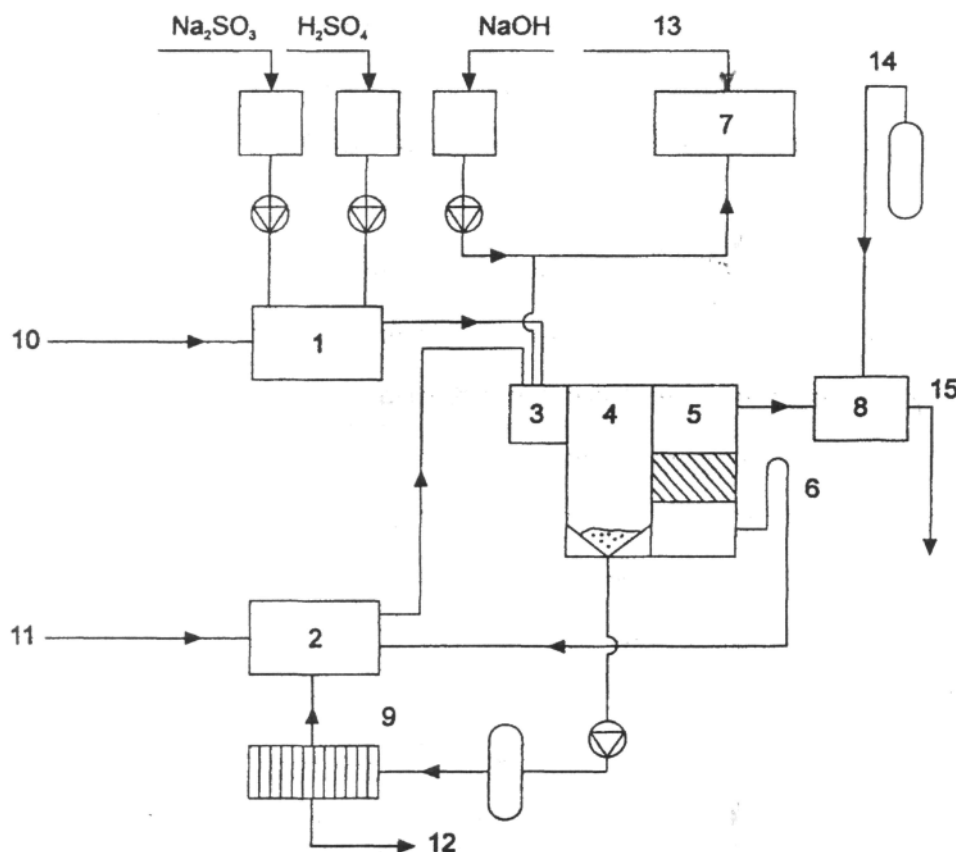


Рисунок 3.8: 1 – усреднитель-реактор; 2 – усреднитель-накопитель; 3 – смеситель-реактор; 4 – отстойник; 5 – фильтр; 6 – сифон; 7 – реактор для обработки концентратов; 8 – реактор; 9 – фильтр-пресс; 10 – хромсодержащие стоки; 11 – кислотно-щелочные стоки; 12 – обезвоженный осадок; 13 – концентраты; 14 – реакционный газ; 15 – очищенная вода

В результате реконструкции производительность очистных сооружений увеличится в 1,5...2,0 раза. Для реконструированных станций реагентной очистки

гарантируются следующие показатели качеств очищенной воды (табл. 3.8).

В городе Харькове медноаммиачные травильные растворы используются на пяти предприятиях: заводе имени Шевченко, ПО «Протон», ГП «Коммунар», заводе «Электроаппаратура», ПО «Электроприбор» [147]. На указанных предприятиях осуществляется частичный сброс ОТР с целью корректировки оставшегося и последующего его использования. Сбрасываемые объемы составляют 100 л/смену, 300 л/сутки, а по всем предприятиям города Харькова – 1500 л/сутки и 510000 л/год.

Таблица 3.8

Показатели качества очищенной воды

Наименование показателя	Единица измерения	Величина (не более)
Хром (VI)	мг/л	следы
Хром (II)	мг/л	0,1-0,3
Железо общее	мг/л	0,2-0,5
Цинк	мг/л	0,1-0,3
Никель	мг/л	0,1-0,3
Медь	мг/л	0,1-0,3
Нефтепродукты	мг/л	0,5
Взвешенные вещества	мг/л	3-5
ХПК	мг/л	снижение на 15-20%
рН	ед.	6,5-8,5

По результатам химического анализа средний состав отработанных медноаммиачных травильных растворов следующий, г/л: Cu (II) – 140; NH₃ – 250; NH₄Cl – 110.

Главной задачей предлагаемой технологии является возвращение травильному раствору первоначальных травильных характеристик, обеспечение экологичности процесса и его удешевление. Сущность технологии заключается в следующем: обработку ОТР осуществляют 5,0 моль/л раствором HCl, образующийся при этом осадок соединений меди в количестве 70-94% растворяют в водноаммиачной смеси (1:1) и смешивают с фильтратом в объемной пропорции 2:3. Обработка ОТР раствором соляной кислоты проводится для удаления избытка соединений меди из растворов и более полного ее улавливания.

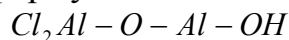
3.1. Современные коагулянты и флокулянты для очистки сточных вод

Для интенсификации процессов осаждения и обезвоживания в процессах очистки сточных вод от ТМ применяют различные реагенты: коагулянты и флокулянты [71, 103].

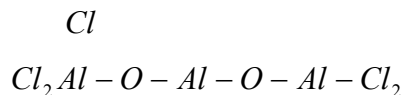
В качестве коагулянта используют отходы титано-магниевого производства ХТТ – 1, содержащие -25% FeCl₃ и 30% AlCl₃. доза коагулянта 0,2 г/л в пересчете на гидроксиды [72].

Применение хлоридных солей алюминия-оксихлоридов (ОХА) или полиоксихлоридов (ПОХА) [73, 75]. Впервые эти коагулянты были разработаны в Японии еще в 60-е годы прошлого столетия.

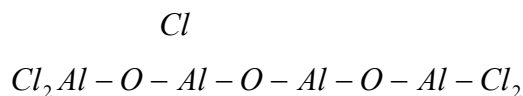
Графическая формула ПОХА:



Димеры



Триммеры

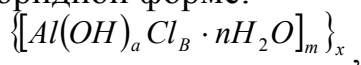


Тетрамеры



Описывается в соответствии с европейскими стандартами NFF №881 общей формулой $Al(OH)_a Cl_b$ при $(a + b) = 3$, $a \leq 1,05$.

Состав коагулянта нового поколения «АКВА-АУРАТ ТМ 30» с достаточной полнотой описывает объединенная химическая формула в гидроксидно-хлоридной форме:



где

$$a = 1,2-1,4;$$

$$b = 3-a = 1,8-1,6;$$

$$n = 2,4-4,5;$$

$$m = 3-5;$$

$$x = 1,2,3 \text{ — повторяющиеся тримерно-тетрамерно-пентамерные}$$

звенья

Молекулярная масса кристаллогидратов меняется в мономерном звене от 155 до 187 за счет увеличения содержания массовой доли воды в соли с 30,5 до 41,7%.

Коагулянт «БОПАК-Е» — полиалюминийгидрохлорид $[Al_2(OH)_5Cl]_x$ с молекулярной массой 174,5 и оптимальной рН $4,5 \pm 0,5$ [74].

Новый катионактивный легкорастворимый флокулянт «Метацид» с молекулярной массой: $2 \cdot 10^4$; $4 \cdot 10^4$ и $6 \cdot 10^4$. Содержит основного вещества от 17 до 55% [76].

НПП «Альфа-стевия ЛТД» и Институт биоорганической химии и нефтехимии НАНУ представляют неорганический коагулянт-флокулянт «СИЗОЛ-2500» — бесцветную жидкость без вкуса, запаха с содержанием активного веществ — 2,5-25%, негорючая, нетоксичная, пожаро- и взрывобезопасная.

АО НПП «Экология Украины» предлагает флокулянты «Zetag» и «Magnafloc» на основе акриламида и его сополимеров. Рекомендуемые дозы и процессы: седиментация (осаждение) — 0,5-5,0 мг/л; сгущение осадка 5-20 мг/л; флотация 5-20 мг/л; обезвоживание осадка 2-5 кг/т. Украинское НПП «СЛАФ» (г. Киев) представляет флокулянты компании SNF Floerger (Франция) на основе полиакриламида и его сополимеров (анионактивные серии АТ 900 PWG; катионактивные “FLOPAMTM FO 400 PWG” и неионогенные серии АН 912 PWG — FA 920 PWG). Доза флокулянтов находится в пределах от 0,01 до 0,5 мг на метр.

Коагулянт «Данал» (иногда торговая марка «Гиацинт») представляет ООО «Данал» (г. Днепропетровск) — это водный раствор полигидроксохлорида

алюминия $[Al(OH)_3 - xCl_x]_N$, который применяют для очистки питьевых и промышленных сточных вод.

Коагулянты, приготовленные на основе золы ТЭЦ и глины, более эффективны, чем при традиционные, а для кожевенной промышленности, сточные воды которой содержат высокотоксичные сульфиды, принципиально более предпочтительны, так как позволяют связывать сульфиды в труднорастворимые соединения и удалять их из воды при отстаивании, а также катализировать процесс их окисления кислородом воздуха при аэрации [80].

При очистке смешанных промышленных и хозяйственных сточных вод применение реагента-алюможелезного коагулянта перед биологическим сооружениями позволяет удалить из сточной воды трудноокисляемые органические вещества на 80 %, аммонийный азот на 50 %, фосфаты на 92 % [81]. При обработке ливневых сточных вод происходит глубокая очистка воды от ТМ (хром (VI) на 70 %, цинк на 98 %, медь на 90 %), при этом эффективность очистки воды составляет по нефтепродуктам 84 %, по ХПК – 40 %.

Алюможелезный коагулянт относится к категории смешанных коагулянтов, получаемых при совместной варке плава сульфата алюминия и соли трехвалентного железа с последующей кристаллизацией. Этот продукт – неслеживающие пластины или гранулы желто-коричневого цвета: $Al_2(SO_4)_3 x FeCl_3 y H_2O$, где $x = 0.25 - 0.35$; $y = 20 - 35$.

Применение смешанных коагулянтов полиоксихлорида алюминия «АКВА – АУРАТ™ 30» и сульфата алюминия с отдельными точками их ввода в технологической схеме является эффективным способом очистки воды с низкой мутностью, высокой цветностью и низкой температурой [82].

Глава 4

Электрохимическая техника и технология при очистке сточных вод

Земля, її надра, атмосферне повітря, водні та інші природні ресурси, які знаходяться в межах території України, природні ресурси її континентального шельфу, виключної (морської) економічної зони є об'єктами права власності Українського народу. Від імені Українського народу права власника здійснюють органи державної влади та органи місцевого самоврядування в межах, визнаних цією Конституцією.

Кожний громадянин має право користуватися природними об'єктами права власності народу відповідно до закону. Власність зобов'язує. Власність не повинна використовуватися на шкоду людині і суспільству. Держава забезпечує захист прав усіх суб'єктів права власності і господарювання, соціальну спрямованість економіки. Усі суб'єкти права власності рівні перед законом.

Стаття 13. Конституція України

Представлены основные направления и результаты фундаментальных и прикладных исследований в области электрохимической очистки воды, выполненные в отделе электрохимических методов деминерализации воды за тридцатилетний период работы Института коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины [83].

Исследования по электрохимической очистке воды развивались в трех основных направлениях: электродиализ, электрофильтрование и электролиз.

Сочетание мембранных методов и электролиза позволило разработать технологию и установку для локальной очистки промывных вод линий гальванических покрытий с утилизацией тяжелых металлов. Извлечение ионов тяжелых металлов (рис. 4.1) происходит из ванны улавливания 3 до такой степени, чтобы концентрация их в ванне проточной промывки не превышало ПДК. После насыщения колонна с сорбентом 1 отводится на регенерацию, а другая колонна подключается на сорбцию. Регенерационный раствор непрерывно циркулирует через колонну 1 и диафрагменный электролизер 4, в котором происходит выделение металла на катоде.

В результате протекания электродных реакций на катоде выделяется тяжелый металл, на аноде – кислота, которую можно использовать для регенерации сорбента. Рекомендуется использовать отработанные электроды кроющей ванны как катоды электролизера и по достижении достаточной по технологическим соображениям толщины покрытия вновь использовать их в кроющей ванне. Аноды электролизера изготавливают из свинца, широко применяемого для этой же цели в гальванотехнике. Электролизер футеруется кислотостойкими материалами (поливинилхлоридом, полипропиленом и др.).

Для меди, цинка и кадмия применяют простые электролизеры ящичного типа, в которые отдельно навешивают аноды и катоды. Для никеля, выход которого по току резко зависит от pH раствора, аноды помещают в специальные камеры.

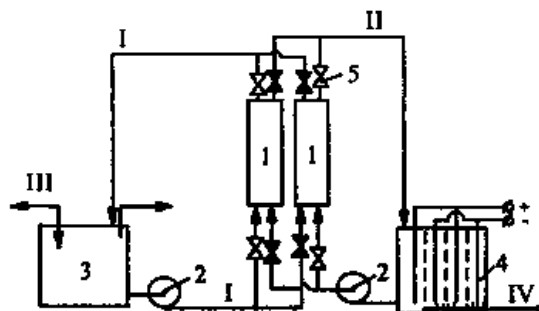


Рис. 4.1. Схема установки: 1 – сорбционная колонна; 2 – насос; 3 – ванна улавливания; 4 – электролизер; 5 – вентиль; I – поток раствора ванны улавливания; II – поток регенерационного раствора; III – движение деталей по линии; IV – подача сжатого воздуха.

Преимущества разработанной технологии:

- ионы тяжелых металлов (меди, никеля, цинка, кадмия и др.) извлекают непосредственно в ванне улавливания;
- металл извлекают в чистом компактном виде, пригодном для изготовления анодов гальванических ванн;
- не образуются шламы и другие не утилизируемые продукты;
- экономится вода на промывку;
- установленная мощность не превышает 2 кВт/ч;
- оборудование просто в изготовлении и эксплуатации.

Новая технология не только предохраняет сточные воды от загрязнения цветными металлами, но возвращает их в производство.

Научно-производственная экологическая группа «Потенциал» инновационной фирмы «EL-PO» (г. Ровно) создана водоочистной комплекс «Элион-М» для очистки сточных вод от ионов ТМ и взвешенных веществ [84].

Гальванокоагуляция и электрохимические методы очистки ПСВ

Предназначен для очистки промывных вод гальванических цехов от ионов тяжелых металлов и отработанных технологических водных растворов на предприятиях машиностроительного комплекса.

Водоочистной комплекс обеспечивает необходимые фазоводисперсные превращения примесей за счет электрохимических процессов, их извлечения путем флотации, осветления и фильтрования, электрохимическое получение кислоты и щелочи из очищаемых водных растворов, а также их обеззараживание. Элементы комплекса гидравлически взаимосвязаны, что обеспечивает оптимальные условия его функционирования. Габариты комплекса в 2-3 раза меньше по сравнению с аналогами равной производительности, материало- и энергоемкость снижаются на 20...30 %. Затраты ручного труда на обслуживание – на 50...70 %.

Водоочистной комплекс «Элион» выполнен по блочно-модульному принципу, что позволяет компоновать его с учетом конкретных условий применения и возможностей потребителя.

Водоочистной комплекс «Элион» получил наиболее широкое применение при очистке промывных вод гальванических цехов.

В этом случае при компоновке комплекса используются следующие блок-модули:

- М1 – электролизер-реактор;
- М2 – флотатор-осветлитель;
- М3 – флокулятор-фильтр;
- М4 – гидроробот;
- М5 – электрокорректор;
- М6 – электроконцентратор;
- М7 – электрогенератор хлора;
- М8 – устройство газонасыщения;
- М9 – устройство сбора шлама;
- М10 – устройство обезвоживание и сушки шлама.

Таблица 4.1

Основные модификации блока М1 установок «Элион»

Наименование блоков М1	Характеристика блоков-модулей	Назначение блоков-модулей
«БЭГМА – Р» («БЭГМА-Н»)	Бездиафрагменный с растворимыми (нерастворимыми) плоскостными электродами и карманом «газового слоя»	Для восстановления шестивалентного хрома, обесцвечивания красителей, насыщения жидкости электролитическим газом
«ДЭГМА – С» («ДЭГМА-В»)	Диафрагменный, статический (динамический), вращающийся, с металлической засыпкой в качестве электродов	То же, что и «БЭГМА» без насыщения газом. Обеспечивает генерацию ионов железа Fe (II), Fe (III) или их смесь в различном соотношении
«КАГМА – С» («КАГМА-В»)	Контактный, комбинированный, статический (динамический, вращающийся), с металлической засыпкой в качестве электродов	То же, что и «БЭГМА» обеспечивает повышение концентрации генерируемых ионов металла в обрабатываемой воде
«ДЭКТА-С» («ДЭКТА-В»)	Диафрагменный, комбинированный, статический (динамический) с металлической засыпкой в качестве электродов	То же, что и «БЭГМА» обезвреживание фторидов в воде

Выбор блоков-модулей и их комбинация зависят от вида технологического процесса основного производства, качеств исходной воды и составе примесей.

В качестве блока М1 применяются электролизеры с растворимыми стальными анодами или растворимой металлической засыпкой, а при отсутствии в смеси промывных вод шестивалентного хрома – электролизеры с малоизнашивающимися анодами.

Блоки М2 («Флотос») и М3 и «Флок-фил») обеспечивают выделение нерастворимых примесей из воды за счет процессов флотации, осветления, флокуляции и фильтрования. Компонировка блоков М2 и М3 может быть горизонтальной или вертикальной. Горизонтальная компоновка применяется при ограниченной высоте помещения, в котором размещается водоочистной комплекс, вертикальная – при достаточной высоте помещения к ограниченной производственной площади очистных сооружений.

При помощи блока М4 (гидроробот «Аквароб») осуществляется принудительная периодическая регенерация фильтрующего материала в блоке М3, а также удаление осадка из блоков М1 и М2 (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Основные модификации блока М4 установок «Элион»

Наименование блоков М4	Характеристика блоков-модулей	Назначение блоков модулей
Гидроробот «Аквароб» (АР-1)	Сифонного типа с гидростатическим управлением	Регенерация фильтрующего материала, сброс первых порций фильтрата, промывка дренажной системы фильтра
«Аквароб» (АР-2)	То же, что и АР-1	То же, что и АР-1 с устройством для периодического (непрерывного) сброса осадка из блока М2
«Аквароб» (АР-3)	То же, что и АР-2 (с возможностью электронного управления)	То же, что и АР-2 с устройством для периодического (непрерывного) сброса осадка из блока М1 и пульсирующего режима его работы

Блок М5 («Экор») предназначен для безреагентного электрохимического корректирования рН и Eh очищенной воды, а также для получения кислоты и щелочи, используемых в блоке М1 или других блоках (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Основные модификации блока М5 установок «Элион»

Наименование блоков М4	Характеристика блоков-модулей	Назначение блоков модулей
Электрокорректор рН и Eh «Экор Ф»	Диафрагменный, фильтр – пресного типа с инертной диафрагмой	Для корректирования рН и Eh воды в пределах рН=2,5-11,5 и Eh=(-0,8-1,2). А при низком солесодержании (0-200 мг/л) и концентрации хлоридов менее 20 мг/л
«Экор-П»	Диафрагменный, рамный, погружного типа с инертной диафрагмой	То же, что и «Экор-Ф» а также получения кислоты и щелочи при высоком солесодержании (более 200 мг/л) и концентрации хлорида более 20 мг/л
«Экор-К»	Диафрагменный, контактный, с металлической засыпкой в качестве электродов	То же, что и «Экор-Ф» и «Экор-П» с дополнительным обессоливанием воды

Блок М6 («ЭКОН») обеспечивает извлечение хорошо растворимых солей из обрабатываемой воды с одновременным электрохимическим корректированием pH и Eh воды. При этом общее солесодержание снижается на 40...50 %, в том числе содержание хлоридов – 20...40 %, сульфатов – на 30...50 %, нитратов – 10...30 %. Блок М6 применяется при создании замкнутых систем водного хозяйства и выполняется в двух модификациях: диафрагменного и контактного типа.

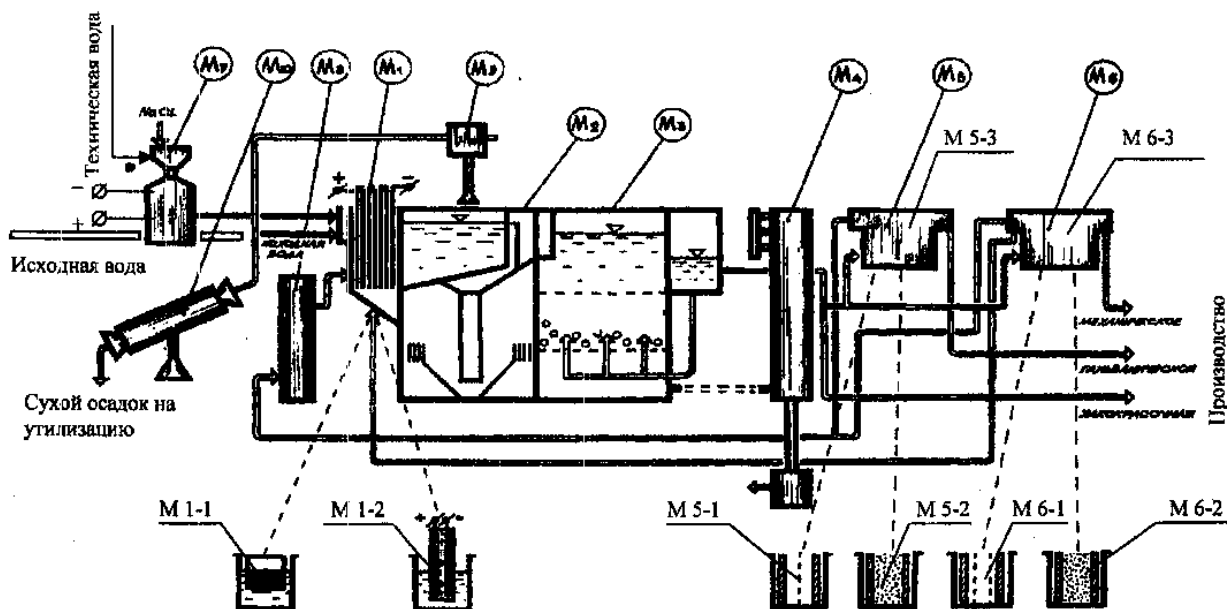


Рис. 4.2. Блочно-модульная схема БМVK «Элион-М»

Блок М7 («Оксиген») предназначен для обезвреживания цианосодержащих вод за счет генерации электролитического хлора при электролизе раствора поваренной соли. Расход соли снижен в блоке М7 в 3—4 раза по сравнению с известными устройствами. Щелочь, дополнительно генерируемая в блоке М7, используется при обеззараживании цианосодержащих растворов.

Блок М8 («Сатурн») обеспечивает получение I азотжидкостных растворов, используемых для интенсификации процессов превращения примесей в блоке М1 и флотации в блоке М2.

Блок М9 предназначен для съема шлама с поверхности воды в блоке М2.

Блок М10 обеспечивает обезвоживание и сушку шлама с целью его последующего захоронения или утилизации. В качестве блока М10 может быть использовано серийно выпускаемое оборудование, предназначенное для этих целей.

Основное оборудование водоочистного комплекса (за исключением блоков М1, М5, М6) выполняется в обычном исполнении без устройства специальных антикоррозионных покрытий, а также не требует применения дефицитных материалов, реагентов, арматуры и т.п.

Качество очищенной воды допускает повторное использование ее в замкнутом цикле водного хозяйства гальванического цеха, а также сброс в производственную канализацию. Возможно получение качества очищенной воды по требо-

ванию заказчика. Себестоимость 1 м² гальванического покрытия при очистке промывных вод на водоочистном комплексе «Элион» снижается на 5...10 %.

Таблица 4.4

Основные технические показатели водоочистного комплекса «Элион-М»

№ п/п	Технические показатели	Единица измерения	Компоновка блоков М2 и М3	
			горизонтальная	вертикальная
1	Диапазон производительности (одна секция)	м ³ /ч	1-20	1-20
2	Удельная производительность:			
	на единицу объема установки	м ³ / (м ³ /ч)	0,25	0,27
	на единицу площади установки	м ³ / (м ³ /ч)	1,0	1,7
	на единицу объема очистных сооружений	м ³ / (м ³ /ч)	0,076	0,078
3	на единицу площади очистных сооружений	м ³ / (м ³ /ч)	0,1-0,2	0,15-0,20
	Удельный расход электроэнергии	кВт ч/м ³		
	без корректирования рН	-	0,5-1,0	0,6-1,2
	с корректированием рН		1,2-3,0	1,4-3,2
4	Эффективность разделения твердой и жидкой фаз в блоках М2 и М3	м ³ /м ³	0,02-0,04	0,01-0,02
5	Надежность комплекса		0,80-0,95	0,80-0,95
6	Вес блоков М2 и М3 без воды (Q=10 м ³ /ч)	т	10-18	8-15

Водоочистной комплекс «Элион» прошел испытание на С-Петербургском оптико-механическом объединении (ЛОМО), Талдомском заводе «Промсвязь» и успешно эксплуатируется на Орловском заводе «Стекломаш», Киевском заводе «Геофизприбор», Московском автомобильном заводе им. Лихачева (ЗИЛ), Тираспольском заводе «Точлитмаш», Львовском ПО «Орбита», Одесском заводе «Медлабортехника», Днепропетровском электровозостроительном заводе и др.

Длительная эксплуатация комплекса показала его высокую надежность в работе и простоту в эксплуатации. Образующиеся твердые отходы по своему составу и качеству пригодны для утилизации в металлургической промышленности.

Очистка кобальтсодержащих сточных вод

Выбор оптимального, экологически безопасного технологического процесса очистки кобальтсодержащих сточных вод производства бутиловых спиртов, где кобальт находится в виде Со⁺², достаточно сложная задача. Из многочисленных применяемых методов очистки сточных вод от тяжелых металлов приоритетными являются реагентные, основанные на осаждении соответствующими коагулянтами, отстаивании, фильтрации коллоидной фазы, отделении и обезвоживании получаемых осадков в целях их вторичного использования или захоронения. Полученные осадки, содержащие комплексные соединения тяжелых металлов, полностью являются аналогами природных соединений, следовательно, совершенно безвредны.

Основной недостаток реагентных методов – остаточная концентрация тяжелых металлов в очищенной воде не соответствует санитарным нормам, несмотря на высокую степень их извлечения из воды (99...99,5 %), к тому же возможно вторичное загрязнение очищаемой воды. В связи с этим технологическая схема очистки сточных вод от тяжелых металлов чаще всего состоит из двух процессов – коагуляции и последующей адсорбции на углеродных сорбентах.

Для извлечения ионов кобальта из сточных вод авторами [85] рекомендован комплексный метод очистки, который легко может быть реализован в промышленной практике, – электрокаталитическая коагуляция, основанная на протекании следующих процессов: электролиза, электрофореза, электрокоагуляции, электроокисления и восстановления, электрокатализа.

Протекание этих процессов осуществляется с помощью наложения постоянного электрического поля на растворимые стальные электроды и гетерогенный металлокомплексный катализатор (ГМК) в виде шпинели, размещенный в межэлектродном пространстве.

Рекомендуемый метод очистки сточных вод основан на процессах интенсификации всех вышеуказанных методов с помощью электрокаталитического эффекта, обусловленного природой ГМК и электрическим полем, а также на использовании уникальных адсорбционно-каталитических свойств гидрооксидов металлов, получаемых в результате электрохимического растворения электродов соответствующих металлов, способных осуществлять многостадийные, многоэлектронные и электрохимические процессы. Влияние электрического поля на процесс многообразно.

Эффект очистки воды достигается не только в результате электрохимических процессов, но и вследствие протекания электрокаталитических процессов, где кислород является активизирующим агентом активных центров ГМК. Оптимальные условия работы установки производительностью 2 м³/ч приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Характеристика установки

Параметр	Значение параметра
Объем катализатора, м ³	0,061
Время контакта, мин	1
Расход воздуха, м ³ /ч	280
Плотность тока, А/м ²	33,3
Выход по току, %	21
Сила тока, А	64
Напряжение, В	63,3
Площадь электродов (анода), м ²	2
Расстояние между электродами, мм	32
Мощность аппарата, кВт	4
Затраты электроэнергии кВт ч/м ³	2
Расход железа, кг/год	121

Исследование свойств железокобальтсодержащего электролитического осадка с целью его извлечения из очищаемой воды, а затем утилизации показало, что после достаточно быстрой коагуляции основная масса этого осадка выпадает в первые 40 мин отстаивания, в дальнейшем количество осадка увеличивается незначительно. Осадок хорошо отфильтровывается. Обе стадии – коагуляцию и отстаивание можно выполнять в одном аппарате.

Первую стадию можно осуществить при перемешивании слоя сточной воды воздухом в межэлектродном пространстве в слое катализатора, а вторую стадию – в слое взвешенного осадка. Таким образом, аппарат проточного типа для одновременного проведения электрокатализа и электрокоагуляции (рис. 4.3) представляет собой резервуар с эллиптическим днищем, в верхней части его размещается катализатор между электродами на сетке, которая удерживается коллектором для диспергации воздуха. Пластинчатые катоды и аноды соединены параллельно и чередуются между собой. Сточные воды поступают в аппарат, проходят через слой катализатора в межэлектродном пространстве, поступают в отстойник. Очищенную воду отводят через патрубок на фильтрационную доочистку. Осевшие на дно частицы удаляют через продувочный патрубок, расположенный в нижней части днища.

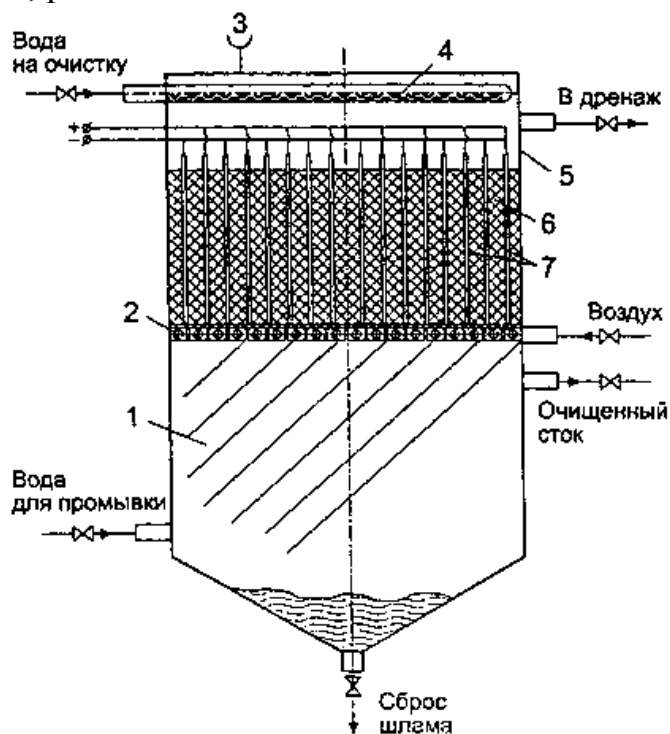


Рис. 4.3. Аппарат проточного типа для проведения электрокатализа и электрокоагуляции: 1 – пластинчатый коагулятор; 2 – диспергатор воздуха; 3 – выход газов; 4 – диспергатор сточной воды; 5 – корпус; 6 – катализатор; 7 – электроды.

Объектом исследования были производственные сточные воды Одесского завода фрезерных станков (ОЗФС), расположенного в курортной зоне [86]. Сточные воды гальванического цеха ОЗФС содержат токсичные ионы хрома, никеля, меди, железа, цинка; анионы – нитраты, хлориды, сульфаты, а также жиры и нефтепродукты.

Ранее на заводах для очистки таких сточных вод использовали реагентный

метод, имеющий громоздкое аппаратное оформление.

В настоящее время для этой цели используют электрокоагуляционный метод очистки. Установка электрохимической очистки с блоком стальных электродов компактна, занимает небольшую производственную площадь, размещается в имеющемся реакторе. Установлено, что эффективность электрохимического метода осаждения ионов тяжелых металлов для промышленных вод ОЗФС выше по сравнению с реагентными.

В конструкции электродного блока применены неподвижные пластинчатые стальные электроды, которые наиболее просты в изготовлении и наименее трудоемки в эксплуатации. В блоке электрокоагулятора размещены 20 электродов – 10 анодов и 10 катодов. Общая площадь рабочей поверхности анодного блока – 10 м^2 .

Технологическая схема очистки сточных вод гальванического цеха на ОЗФС представлена на рис. 4.4. Промывочные воды после никелирования, хромирования, цинкования (первая промывка) и из ванны второй промывки (после щелочного химического оксидирования) смешивают в двух усреднителях и оттуда поступают в реактор емкостью 5 м^3 с блоком электродов электрокоагулятора.

Из реактора очищенная вода подается в гаситель напора, оттуда – на механический фильтр с полистиролом, а осадок для обезвоживания идет на илоуплотнитель, после чего подается в корыто вакуум-фильтра, в котором вращается барабан с бельтинг-тканью. В барабане создается разрежение, в результате чего вода отсасывается и поступает в гаситель напора, а осадок остается на бельтинг-ткани, откуда скребком очищается и идет в шламосборник.

Электрокоагуляционная установка на ОЗФС работает с февраля 1992 г. Данные химического анализа сточных вод до и после электрохимической очистки представлены в табл. 4.6. Качество очищенной воды соответствует требуемым нормативам приема производственных сточных вод в систему канализации г. Одессы, которые жестче общепринятых ПДК для технической воды.

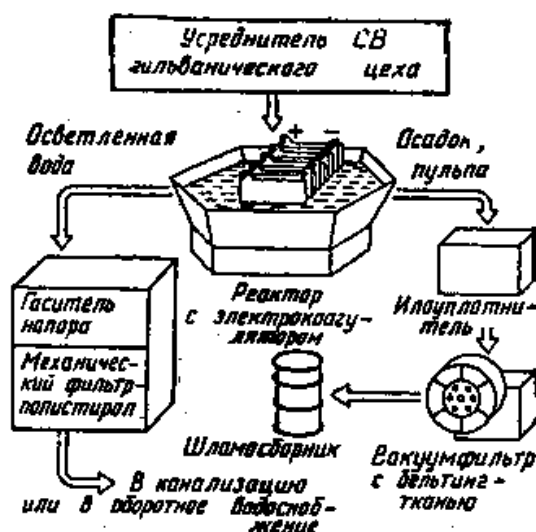


Рис. 4.4. Технологическая схема очистки сточных вод гальванического цеха ОЗФС

Таблица 4.6

**Химический анализ сточных вод гальванического цеха ОЗФС
до и после электрохимической очистки**

Показатель	Масс, концентрация, мг/л		ПДК для технической воды, мг/л
	до очистки	после очистки	
рН	7,00	8,00	6,5-8,5
Окисляемость, мг О/л	72,00	24,00	450,00
Общая жесткость, мг-экв/л	16,00	4,00	7,00
Содержание, мг/л			
хлориды	398,00	283,00	300,00
сульфаты	480,00	390,00	400,00
фосфаты	0	0	3,00
аммиачный азот	32,84	11,39	14,70
нитратный азот	66,68	49,00	45,00
сухой остаток	3927,00	1732,00	2000,00
хром	12,50	0,05	0,50
никель	12,00	0,00	0,04
железо	2,60	0,05	0,50
цинк	5,01	0,05	0,06
медь	3,81	0,04	0,05
кадмий	0,99	0,01	0,02
кобальт	0,76	0,06	1,00
свинец	0,28	0,05	0,04
марганец	4,00	0,25	5,00

В общезаводские сточные воды ОЗФС поступают, кроме очищенных после электрокоагуляции гальванических сточных вод, также сточные воды других заводских цехов, не имеющих локальной очистки (инструментального, сборочного, малярного), а также хозяйственно-бытовые сточные воды из столовой и душевых. Все они содержат выше допустимых нормативов жиры, масла, нефтепродукты и взвешенные вещества, которые необходимо улавливать до сброса общезаводских сточных вод в городскую канализацию. Поэтому при входе общезаводских сточных вод в городскую канализацию предложено установить фильтр с пенополиуретаном, характеризующийся высокой пористостью, механической прочностью, сравнительно высокой поглощающей способностью по отношению к нефтепродуктам и жирам, химической стойкостью. Содержание нефтепродуктов в общезаводских сточных водах после очистки фильтром снизилось с 6 до 0,7, жиров – с 42 до 13 и взвешенных веществ – с 416 до 200 мг/л.

После электрохимической очистки образуются шламы, состоящие из гидроксидов, преимущественно из железа.

Эти осадки на ОЗФС, как и на других предприятиях, имеющих гальванический цех, подлежали захоронению, так как способы их утилизации не на-

шли широкого применения. Предприятия избавляются от этих отходов, сбрасывая их в коммунальную или ливневую канализацию, вывозят на свалки бытовых отходов или выбрасывают на рельеф. Помимо того, что при этом загрязняется окружающая среда, теряется значительное количество ценного сырья, экономический эффект от использования которого мог быть достаточным.

Для выявления способов утилизации осадков, образующихся в результате электрохимической очистки сточных вод, установлен его химический состав атомно-абсорбционным методом. Результаты анализа представлены в табл. 4.7, из которой видно, что основным компонентом осадка является гидроксид железа.

Таблица 4.7

**Анализ осадка, полученного в результате электрохимической
очистки сточных вод гальванического цеха ОЗФС**

Показатель	Содежрание в 1 г сухого вещества	
	мкг/г	%
Гидроксиды металлов железо	6000000	60,00
хром	114000	11,40
никель	20000	2,00
цинк	1500	0,15
медь	1800	0,18
марганец	500	0,05
свинец	700	0,07
Органические вещества и другие примеси	261500	26,15

Исходя из этого, предложено использование осадка после соответствующей обработки и достижения определенного дисперсного состава в качестве железооксидного пигмента взамен земляного и синтетического железооксидного пигмента в краске для пола. На Одесском лакокрасочном заводе в центральной заводской лаборатории проведены испытания указанного осадка на соответствие его в качестве грунтовки ПФ-0-22 (согласно ТУ 6-0020 4659-15-92), представляющей собой суспензию пигментов и наполнителей в пентафтале-вом лаке с добавлением сиккатива и стабилизирующих добавок. Предназначение – для грунтования металлических и деревянных поверхностей под покрытия различными эмалями, кроме нитроцеллюлозных.

Однако 2-3 т пигмента, накапливающегося после электрохимической очистки гальванического цеха ОЗФС, явно недостаточно для предприятия, нуждающегося в нем. В частности, годовая потребность Одесского лакокрасочного завода в пигменте составляет 50 тыс. т в год, а потребность в пигменте цеха керамических изделий Одесского завода стройматериалов – 30 т в сутки. Поэтому необходима кооперация между предприятиями города или строительство цеха по утилизации гальванических шламов, который смог бы обслуживать весь город.

Электрокоагуляционная очистка промывочных вод (рис. 4.5) является составной частью технологической схемы очистки промывочной схемы очистки промывочной оборотной воды на пункте подготовки крытых вагонов на станции Карпово Одесской железной дороги (см. рис. 4.5). Объем оборотной воды составляет 500 м³, производительность – 300 вагонов в сутки, расход оборотной воды на один вагон – 2 м³ [87].

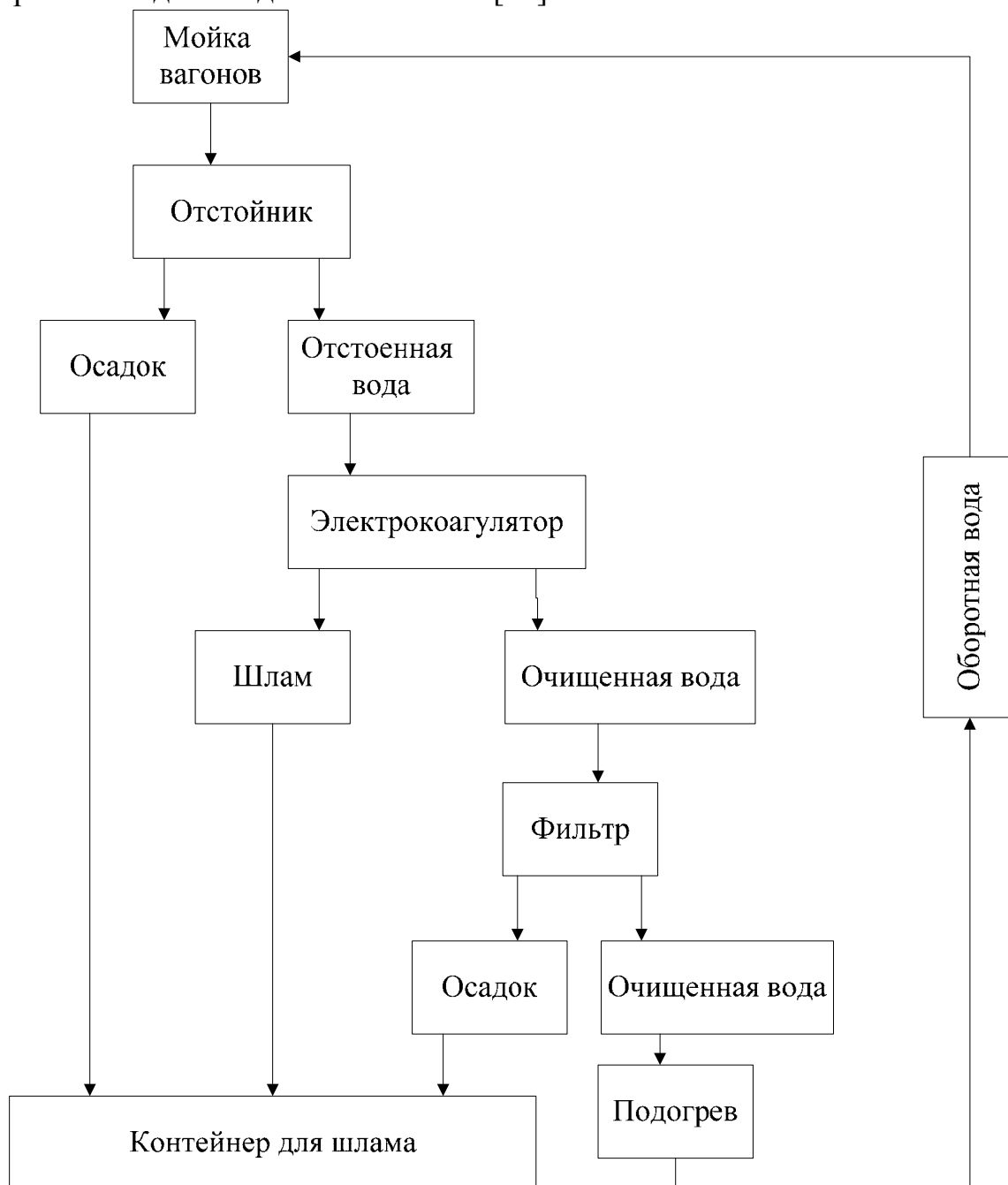


Рис. 4.5. Схема очистки промывочной оборотной воды

При эксплуатации электрокоагулятора возможна пассивация электродов и появление на них слоя отложений, состоящих преимущественно из карбонатов кальция, магния и рыхлого слоя гидроксида железа, что приводит к снижению степени очистки, ухудшению работы электрокоагулятора и перерасходу электроэнергии. Предотвращение образования подобных отложений обеспечивается периодической подачей сжатого воздуха в межэлектродное

пространство в течение 3...5 мин. Для очистки поверхности электродов рекомендуется также их промывка струей горячей воды. В отдельных случаях при образовании на поверхности электродов особо плотных отложений проводят механическую либо химическую очистку.

В ходе исследований выполнен анализ промывочных вод предприятий железной дороги на содержание вредных примесей как в исходной воде, так и после электрохимической очистки. Согласно перечню минеральных веществ, перевозимых в грузовых вагонах, а именно: аммиачная селитра, сульфат аммония, гранулированный суперфосфат, аммофос, хлористый калий, карбамид, фосфор- и хлорорганические вещества и т. п., наиболее часто встречающиеся анионы в промывочной воде после мойки вагонов – хлориды, фосфаты, нитраты, сульфаты. Поэтому авторы и остановились на определении их содержания как критерия эффективности очистки. Как видно из табл. 4.8. Предложенный метод обеспечивает высокий эффект удаления из воды загрязнений в виде взвесей, коллоидов минерального и органического происхождения, а также отдельных веществ, находящихся в молекулярном и ионном состоянии.

Таблица 4.8

**Данные химического анализа промывочной воды станции
Карпово Одесской железной дороги**

Показатель	Массовая концентрация, мг/л		ПДК для технической воды, мг/л
	до очистки	после электрохимической очистки	
рН	7,5	8,5	6,5-8,5
Окисляемость, мг О/л	184,0	48,0	-
Общая жесткость, мг-экв/л	15,5	3,5	7,0
Содержание, мг/л			
хлориды	1044,8	301,0	350,0
сульфаты	802,5	406,5	500,0
фосфаты	85,0	0,0	3,5
аммиачный азот	24,0	0,0	5,0
нитратный азот	124,0	31,0	45,0
сухой остаток	2305,0	942,0	1000,0
никель	0,32	0,055	0,1
кобальт	0,19	0,060	1,0
цинк	7,12	0,012	5,0
хром	1,56	0,050	0,1

Предлагаемый электрокоагулятор может быть использован для очистки промышленных сточных вод от нефтепродуктов, тяжелых металлов, пестицидов, минеральных удобрений, других вредных органических и минеральных примесей. Компактность и простота в обслуживании данной установки делают ее особенно удобной и незаменимой для таких небольших автономных объектов, как станции очистки промывочных вод на железных дорогах страны.

Водоочистной комплекс «Барьер-2» выполнен по блочно-модульному принципу, что позволяет компоновать его с учетом конкретных условий применения и требований. Потребителя к качеству очищенной воды (рис. 4.6).

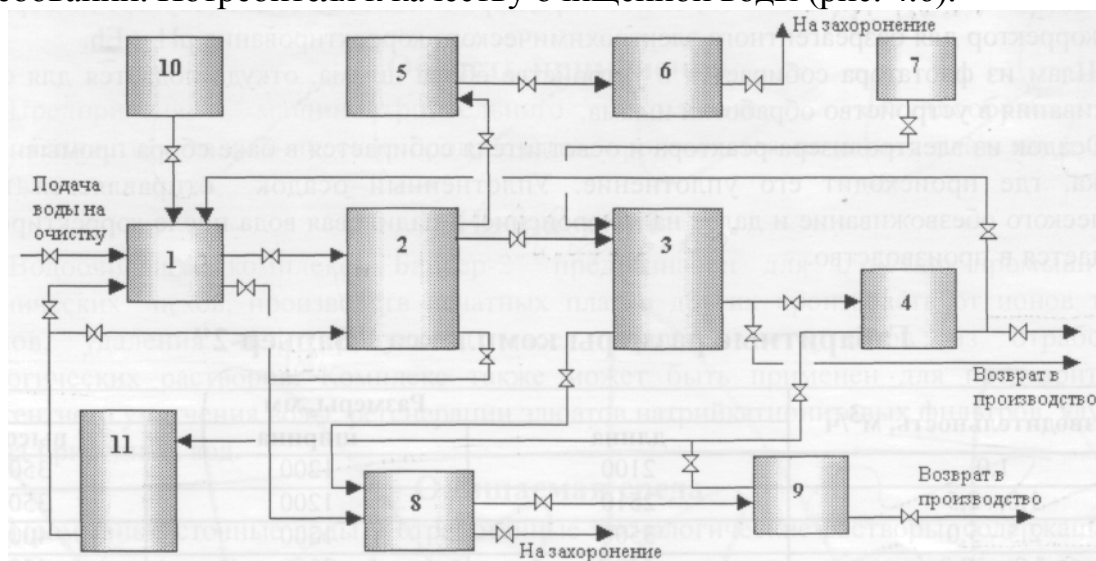


Рис. 4.6. Технологическая схема комплекса «Барьер-2»: 1 – электролизер-реактор; 2 – флотатор-осветлитель; 3 – смеситель-фильтр; 4 – электроконцентратор; 5 – устройство сброса шлама; 6 – устройство обезвреживания шлама; 7 – узел приготовления и дозирования флокулянта; 8 – бак сброса промывной воды и осадка; 9 – электрокорректор; 10 – электрогенератор хлора; 11 – устройство газонасыщения.

Таблица 4.9

Параметры работы комплекса «Барьер-2»

Производительность, м ³ /ч	1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0	
Режим работы	безнапорный, непрерывный или периодический	
Температура обрабатываемой жидкости	от +4 до + 40 °С	
	исходная вода	очищенная вода
Хром шестивалентный, мг/л	10,0-50,0	отсутствует
Хром трехвалентный, мг/л	300,0-500,0	0,05-0,1
Цинк, мг/л	600,0-1200,0	0,1-0,5
Никель, мг/л	300,0-800,0	0,1-0,5
Медь, мг/л	30,0-100,0	0,1-0,5
Общее содержание железа, мг/л	1200,0-1500,0	0,1-1,0
Взвешенные вещества, мг/л	2000,0-3000,0	1,0-10,0
Масла и нефтепродукты, мг/л	500,0-1000,0	0,05-1,0
рН, ед.	3,0-9,0	6,8-9,0
Хлориды, мг/л	250,0-1300,0	200,0-1000,0
Сульфаты, мг/л	300,0-700,0	250,0-5000,0
Нитраты, мг/л	20,0-130,0	15,0-100,0
Фосфаты, мг/л	50,0-250,0	10,0-150,0
Потребляемая мощность, кВт·ч/м ³ (без насосов)	0,5-3,0	
Расход материалов электродов, г/г	2,0-3,5	
Устойчивая работа	25-120 % номинального расхода	
Количество осадка, % от объема обрабатываемой воды	0,1-5,0 %	

В основе действия системы очистки «Барьер-2» лежит применение оригинальной технологии фазодисперсных превращений примесей при электрохимических процессах обработки и дальнейшее извлечение из воды загрязнений путем флотации, осветления, обработки флокулянтами и фильтрования. Применяется комбинация физико-химических методов очистки. Система также предусматривает электрохимическую обработку растворов с целью корректирования рН очищаемой воды, получения хлора для обеззараживания цианосодержащих растворов и т.д.

Конструктивный ряд

Установки «Барьер-2» фирмы ООО «Экология Воды» (г. Киев) отвечают требованиям ТУ У 30969534.001-2001. Они являются малогабаритными легко монтируемыми очистными станциями (см. рис. 4.6).

Все поставляемые емкости выполнены из стали или нержавеющей стали. Трубопроводная арматура – из стали, нержавеющей стали или пластика.

По желанию Заказчика работа комплекса может быть полностью автоматизирована.

Очистные сооружения, представленные на схеме, включают в себя электролизер-реактор, флотатор-осветлитель, смеситель-фильтр, электроконцентратор, узлы приготовления реагентов, газонасыщения, сбора и обработки шламов и осадка.

Обрабатываемая сточная вода поступает на очистку в электролизер-реактор. В результате протекающих на электродах электрохимических процессов в реакторе происходит восстановление шестивалентного хрома, обесцвечивание красителей, насыщение жидкости электролитическим газом.

Цианосодержащие сточные воды обезвреживаются в электролизере-реакторе хлором. Получение хлора осуществляется электролизом раствора поваренной соли и щелочи в электрогенераторе хлора.

Следующим этапом очистки является выделение нерастворимых примесей флотацией с последующим осветлением. Для обеспечения процесса флотации во флотатор подают насыщенную пузырьками воздуха жидкость, подготовка которой осуществляется в устройстве газонасыщения.

Осветление воды осуществляется в режиме тонкослойного отстаивания, что позволяет ускорить протекание процесса.

В процессе очистки используются флокулянты. Они вводятся в стоки и далее на фильтр, который обеспечивает окончательное удаление примесей из очищаемой воды.

Промывка фильтра, а также удаление осадка из электролизера-реактора и флотатора-осветлителя осуществляется автоматически, для чего используется сифонная автоматическая система промывки «гидроробот».

Очищенная вода проходит окончательную обработку в электроконцентраторе. В этом аппарате из воды удаляются хорошо растворимые соли, одновременно осуществляется коррекция рН и электрохимического потенциала E_h . После такой обработки очищенная вода возвращается в производство для использования в технологическом цикле.

Если для дальнейшего использования очищенной воды не требуется уменьшения содержания в ней растворимых солей, то после фильтра очищенная вода поступает на обработку в электрокорректор для безреагентного электрохимического корректирования pH и Eh.

Шлам из флотатора собирается в устройстве сбора шлама, откуда подается для сушки и обезвоживания в устройстве обработки шлама.

Осадок из электролизера-реактора и осветлителя собирается в баке сбора промывной воды и осадка, где происходит его уплотнение. Уплотненный осадок отправляется на узел механического обезвоживания и далее на захоронение, а надиловая вода после корректировки pH возвращается в производство.

На гальваническом участке ЗАО «МЭМЗ «Памяти революции 1905 года» была проведена реконструкция и пусконаладочные работы очистных сооружений, внедрены новые технологические процессы хроматирования цинковых покрытий и снятия травильного шлама с медных деталей с целью снижения концентрации хрома (VI) в сточных водах [89].

Очистку сточных вод в настоящее время проводят методом электрокоагуляции (объем рабочей камеры электрокоагулятора УОПСВ-5 не превышает 0,1 м³). При проведении пусконаладочных работ отмечено снижение общего солесодержания в сточных водах, что ранее считалось практически невозможным. Общее солесодержание и содержание хрома (VI) в сточных водах снижалось в течение 7 месяцев, после чего стабилизировалось.

Все работы по модернизации гальванического участка выполнялись без остановки производственных процессов.

Отладка оборудования очистных сооружений выполнялась для расчетной производительности 3 м³/ч. При этом эффективность очистки сточных вод оказалась весьма высокой (табл. 4.10).

Таблица 4.10

Содержание тяжелых металлов., мг/л, в сточных водах

Металл	До очистки	После очистки	ПДК	
			сброс в канализацию	оборотная вода
Cr ⁶⁺	5-10	0-0,05	0,1	0,1
Cr ³⁺	5-10	0-0,5	1,0	5,0
Fe _{общ}	10-20	0-0,2	3,0	0,3
Zn ²⁺	20-50	0-0,5	2,0	5,0
Cu ²⁺	10-30	0-0,3	0,5	1,0
Общее солесодержание	800-1500	500-1000	2000	1000
pH	3-7	8-8,5	6,5-8,5	6-9

В результате выполненных работ была создана система очистных сооружений, обеспечивающая потребность гальванического производства завода, занимающая площадь 27 м². Проведена организация оборотного водопользования гальванического участка при соблюдении ГОСТ 9.314-90. В результате забор водопроводной воды снизился на 85 %. За счет внедрения прогрессив-

ных технологий очистки сточных вод производительность очистных сооружений возросла с 3 до 15 м³/ч, что, однако, не сказалось на эффективности очистки сточных вод.

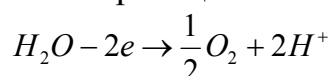
Дальнейшее повышение производительности очистных сооружений возможно при использовании более мощного электрокоагулятора, например УОПСВ-20, и увеличении объема отстойников периодического действия, что для завода не является актуальным.

Применение флокулянта «Суперфлок А 100» позволило увеличить скорость отстаивания осадка.

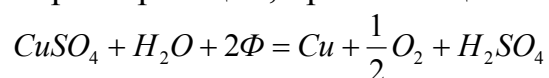
Объектами исследований служили промывные воды процесса сернокислого меднения, взятые непосредственно из ванн первой промывки ПО АвтоЗАЗ (г. Запорожье) с концентрацией по ионам меди 5,47 и 6,43 г/дм³, pH 1,75. Базовый электролит имел следующий состав, г/дм³: CuSO₄ – 200; H₂SO₄ – 50; блескообразующая добавка – 2-3 [90].

Извлечение меди осуществляли методом электролиза при использовании униполярного импульсного поляризирующего тока с параметрами: амплитудой от 1 до 4 А/дм²; частотами – 25; 100; 1000 и 5000 Гц; средней плотностью (в часовых ступенях) от 2 до 0,5 А/дм². Для сравнения опыты проводили и при постоянном токе. Применяли медные или латунные катоды в виде плоских неподвижных пластин и графитовые аноды; в ряде опытов использовали объемно-стержневой вращающийся (500 об/мин) катод.

Установлено, что в процессе как импульсного, так и стационарного извлечения меди, подобно регенерации никеля, происходит подкисление очищаемого раствора. В ступенчатом режиме семичасового стационарного электролиза (с плотностями тока на протяжении каждого часа, равными 2,0; 2,0; 2,0; 1,5; 1,5; 1,0 и 0,5 А/дм²) показатель pH от начального 1,75 уменьшился до 0,95. при импульсном электролизе (с теми же ступенями рабочей плотности тока, продолжительностью 6 ч величина pH изменилась от 1,75 до 1,5 при поляризации импульсами частотой 25 Гц; от 1,75 до 0,98 – при 100 Гц; от 1,75 до 0,96 – 1000 Гц и от 1,75 до 0,98 – 5000 Гц. Вероятно, обнаруженное подкисление осуществляется за счет реакции на нерастворимом аноде



и диссоциации серной кислоты, которой обогащается электролит во время электролиза за счет суммарной реакции, протекающей в ванне.



Качество извлекаемой меди определяется формой поляризирующего тока, точнее отсутствием или наличием и величиной обратных импульсов. Красные и рыхлые осадки образуются в период прохождения импульсов обратного тока. При этом факторами, способствующими появлению таких покрытий, являются: высокая плотность обратного тока и малые отношения длительности прямых и обратных импульсов.

Показано, что локальное извлечение меди из промывных вод процесса сернокислого меднения импульсным поляризирующим током в сравнении с по-

стоянным более эффективно по скорости, степени извлечения металла, а также расходу электричества. Наибольший эффект наблюдается при использовании ступенчатых режимов частотами импульсов 100 и 1000 Гц.

Шламы производств печатных плат содержат до 15 % меди и характеризуются неоднородностью химического состава. Кроме меди, они включают, %: Fe – 30 – 40, Zn и Ni – 2-3, Pd, Co, Cd и другие металлы – 0,1...0,5, органические вещества – ≤ 15 . В связи с высокой концентрацией меди, значительно превышающей ее содержание в природных рудах ($\geq 3...5$ %), при утилизации шламов указанных производств целесообразно проводить предварительное извлечение меди.

Одним из наиболее распространенных и селективных методов для извлечения цветных металлов из твердого сырья является гидрометаллургический метод. Обработка шлама растворами серной кислоты с концентрацией $>10\%$ и массовом соотношении кислоты и шлама >5 позволяет достигать практически 100 %-го извлечения меди и других цветных металлов, однако при этом образуется большое количество раствора с низкой концентрацией меди, что приводит к необходимости утилизации вторичных растворов. Таким образом, были установлены оптимальные величины концентрации кислоты и массового соотношения раствора кислоты и шлама, при которых степень извлечения меди из шлама составляет ~ 97 %, а ее концентрация в выщелачивающем растворе – 10...15, железа – не более 0,1 г/дм³.

Для переработки многокомпонентных выщелачивающих растворов применение сорбционных и мембранных методов затруднено в связи с опасностью загрязнения сорбентов и мембран органическими веществами и соединениями металлов. Учитывая, что потенциал меди на катоде гораздо положительнее соответствующих потенциалов железа и большинства цветных металлов, присутствующих в выщелачивающем электролите, и электровосстановление меди энергетически выгоднее, чем других ионов многокомпонентного раствора, метод электроосаждения меди в виде чистого металла может оказаться достаточно эффективным для переработки такого рода растворов.

В работе [91] исследован процесс извлечения меди путем электровосстановления (осаждения) на медном катоде из выщелачивающего раствора следующего состава (г/дм³): Cu(II) – 10; Zn(II) – 2; Ni(II) – 1,2; Fe(III) – 0,1; сульфаты – 15; хлориды – 0,3; Pb(II), Cd(II), Cr(III) и другие металлы – <1 мг/дм³, величина pH – 2,5. В растворе также содержалось – 3 г/дм³ органических веществ, попадающих в шлам при очистке сточных вод процессов обезжиривания и травления металлов, нанесения гальванопокрытий, при реагентной очистке обобщенного стока и др.

В работе показано, что электроизвлечение меди из многокомпонентных выщелачивающих растворов, содержащих, кроме меди, различные минеральные и органические вещества при pH <2 и плотности тока 0,5...1,5 А/дм², может быть осуществлено с выходом по току 60...100 % и достаточно низким расходом электроэнергии до остаточной концентрации меди в растворе 1,0 г/дм³ при высоком качестве осажденного металла.

Рассмотрены основные физико-химические методы очистки сточных вод гальванических производств [92]. Определено, что наиболее перспективными являются электрохимические методы. Описан титан-диоксидномарганцевый анод. Показано поведение ионов цветных металлов Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} при электролизе в ванне с отдельными катодным и анодным пространствами.

Работа посвящена очистке и обезвреживанию сточных вод гальванических производств с использованием химических компонентов, которые содержатся в отработанных моющих растворах (ОМР) и применением современных оптических (лазерных) методах контроля за процессами коагуляции, флотации и седиментации частиц дисперсной фазы [93]. Установлено, что процесс очистки сточных вод наиболее эффективен при использовании определенного соотношения химических компонентов дозы отработанного моющего раствора (ОМР) к хрому(VI):

$$Cr^{6+} : ПАВ : Na_2SiO_3 : Na_2CO_3 : Na_5P_3O_{10} = 1 : 0,05 - 0,5 : 0,05 - 0,5 : 0,25 - 2,5 : 0,15 - 1,5.$$

Электрофлотационный метод очистки сточных вод

Применение метода электрофлотации связано с образованием при электролизе раствора высокодисперсных пузырьков газа (водорода и кислорода), равномерно распределяемых в объеме обрабатываемой жидкости. Пузырьки газов, обладая большой подъемной силой, поднимаются вверх, сталкиваясь со взвешенными частицами загрязнений, прилипают к ним и затем флотируют их на поверхность воды, образуя устойчивый пенный слой. Кроме того, на аноде и в растворе происходит окисление органических примесей.

Безреагентный электрохимический модуль включает установку электрохимического восстановления Cr^{6+} и электрофлотокорректор рН. В состав модуля входят емкости, насосы, источники тока, запорная арматура [94].

Электрофлотокорректор рН содержит корпус, разделенный на секции предварительной электрообработки воды и электрофлотационной очистки. В качестве нерастворимых анодов в кислой среде используется титан с покрытием на основе оксидов рутения и марганца ОРТА, в щелочной – на основе оксидов кобальта ОКТА. Материал катода – нержавеющая сталь. Использование нерастворимых электродов обеспечивает высокое качество очистки и не приводит к вторичному загрязнению воды.

Электрофлотокорректор рН выполняет четыре функции: доведение рН католита и анолита до необходимых величин; газонасыщение раствора, необходимое для осуществления флотационного процесса; частичное обессоливание воды вследствие миграции ионов через ионообменную мембрану; образование гидроксидов тяжелых металлов.

Установка электрохимического восстановления соединений, содержащих Cr^{6+} , в трехвалентную форму Cr^{3+} представляет собой диафрагменный электролизер. Электролиз проводится с объемными графитовыми катодами. Аноды – титан с защитным покрытием. В присутствии ионов Fe^{2+} катодный процесс восстановления интенсифицируется. Осаждение Cr^{3+} в виде его гидроксида происходит в электрофлотокорректоре рН (рис. 4.7).

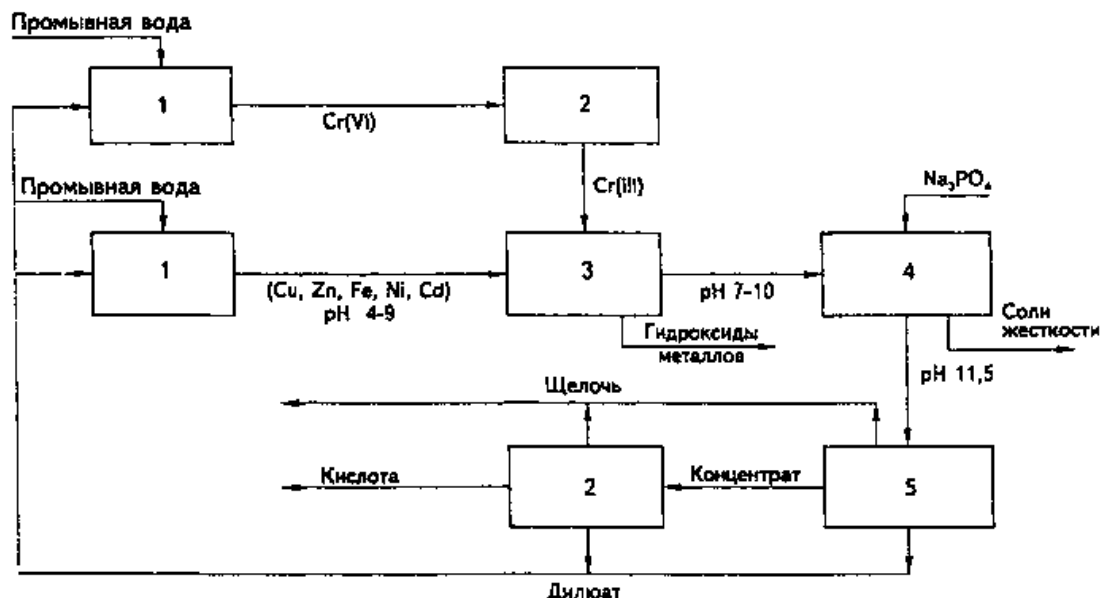


Рис. 4.7. Технологическая схема электрофлотационного метода очистке сточных вод гальванических производств: 1 – промывная ванна; 2 – электролизер; 3 – электрофлото-корректор pH; 4 – электрофлотатор; 5 – электродиализатор

Модуль работает в непрерывном режиме и обеспечивает возврат до 50% очищенной воды на повторное использование в технологический цикл. Модуль применим для очистки промывных вод от ионов тяжелых металлов, таких как *Cu, Ni, Zn, Cd, Fe, Al, Sn* и других отдельных технологических линий или группы линий, используемых для нанесения покрытий. Допускается использование и для обработки стоков смешанного состава. При очистке щелочных сточных вод регенерируется 80...85 % щелочи.

Использование безреагентного электрохимического модуля позволяет эффективно извлекать ионы тяжелых металлов, взвешенные и дисперсные частицы, органические загрязнители в виде эмульсий (жиры, масла, нефтепродукты). В то же время остаточная концентрация ионов тяжелых металлов составляет 0,5-5 мг/л, что объясняется растворимостью гидроксидов. С целью повышения степени очистки в очищаемую воду вводят реагент, содержащий фосфат-ионы, для образования более труднорастворимых соединений, чем гидроксиды металлов, с последующим электрофлотационным извлечением образовавшихся соединений. Для этих целей используется модуль глубокой очистки, позволяющий снизить жесткость воды до 0,05...0,1 мг-экв/л и содержание ионов тяжелых металлов до 0,05...0,1 мг/л. Очищенная вода может использоваться для охлаждения оборудования и в системах оборотного водоснабжения.

Глубокая очистка позволяет в некоторых случаях не прибегать к ионообменному умягчению. Фосфатированием достигается также большая стабильность воды, снижение ее коррозионного действия на металлические трубопроводы.

В отличие от осадков, образующихся в отстойниках, флотошлам менее влажный (92...95 %, в отстойниках – 98...99 %). Фильтруемость в 4-5 раз выше, чем осадков, и составляет 4,6...4,8 кг/(м³ч). Объем флотошлама от объема очищаемых стоков составляет 0,05 %, а осадка 10 %.

В соответствии со схемой обработки в БЭМ (рис. 4.8) промывная вода поступает в катодную камеру электрокорректора pH, где при электролизе происходит подщелачивание раствора, сопровождающееся образованием частиц гидроксида металла и выделением пузырьков водорода [95]. В этой камере идет частичное флотационное извлечение загрязняющих веществ (гидроксидов металлов). Преимущественное образование частиц гидроксида металла происходит непосредственно на поверхности пузырьков, что приводит к совмещению механизмов напорной и сатурационной флотации.

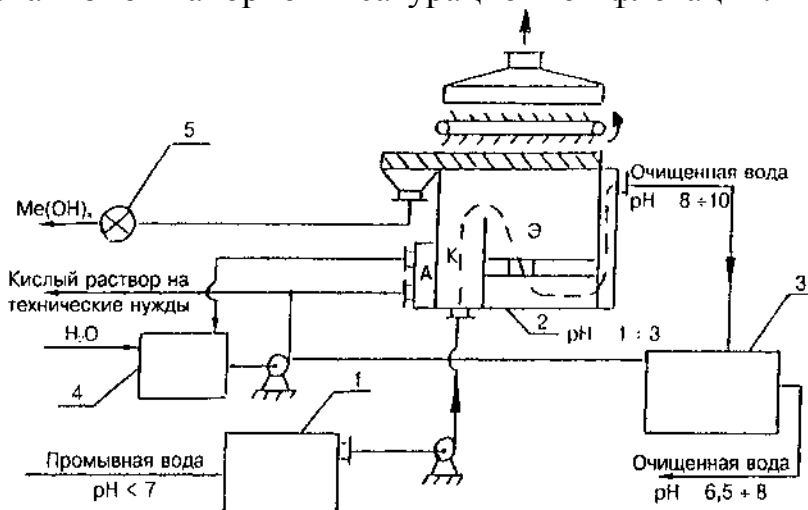


Рис. 4.8. Схема безреагентного электрохимического модуля (БЭМ): 1 – усреднитель промывной воды; 2 – электрофлотатор с электрокорректором pH (К, А и Э – соответственно катодная, анодная и электрофлотационная камеры); 3 – реактор нейтрализации очищенного раствора; 4 – кислотный сборник; 5 – вакуум-фильтр.

Таблица 4.11

Показатели очистки промывных вод от ионов металлов в БЭМ

Показатель	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}
Концентрация, мг/л:					
исходная	50-100	50-100	50-100	25-75	10-50
остаточная	0,5-1,6	0,5-1,5	0,4-1,5	0,3-5,0	0,05-0,15
Степень извлечения, %	98-99,4	98-99,4	93-99,3	93-99,3	99,3-99,8
Удельные энергозатраты, кВт·ч/м ³	1,4-4,5	1,8-4,8	2,6-5,0	0,9-4,1	0,8-3,2

Рассмотрена химическая модель флотационной очистки сточных вод гальванических производств от ионов цинка, никеля и меди, собранных с помощью флотационного реагента – алкилкарбоксилатов калия, содержащих в своем составе от 10 до 16 атомов углерода [102]. Установлено, что область значений pH, оптимальных для образования средних алкилкарбоксилатов указанных металлов, ограничивается слабокислыми, нейтральными и слабощелочными средами. Процесс флотации средних алкилкарбоксилатов протекает достаточно быстро (30...40 мин). Остаточная концентрация ионов флотируемых металлов в сточной воде совпадает с растворимостью их алкилкарбоксилатов.

4.1. Гальванокоагуляция – современный метод очистки сточных вод

Наиболее перспективным методом очистки сточных жидкостей от хрома, цветных и тяжелых металлов является гальванокоагуляция, которая имеет в литературе многочисленные подтверждения [96-98]. Гальванокоагуляция не требует электроэнергии от внешнего источника и не связана с расходом листового металла.

Цель исследований – изучить влияние вида гальванопары, времени обработки и других факторов на удаление из отработанных технологических растворов, применяемых при металлообработке, масла, СПАВ, хрома и т.д. [98].

Использовали следующие гальванопары: $Fe - C$, $Al - C$, $Al - Cu$, $Fe - Cu$. В качестве железа выбрали стружку из стали У8-А, а в качестве углерода – графитовую крупку, кокс и уголь, в качестве алюминия – стружку и гранулы, в качестве меди – стружку и порошок.

Обезвреживали пять видов жидкостей:

1. Отработанные СОЖ на основе эмульсола Т, выбираемые непосредственно из станков перед их удалением и из сборной емкости, в которую сливали отработанные растворы синтетических моющих средств, применяемые для мытья полов. Растворы содержали 5...20 об. % масла, 0,1...0,5 г/л СПАВ, ионы железа, меди, титана, хрома, взвешенные частицы.

2. Обезжиривающий раствор, содержащий 10-15% моющего средства СМ-37 (53 % $NaCO_3$, 6,8 % SiO_2 , 7 % ПАВ, pH – 10,5...12).

3. Промывные воды процесса хромирования с содержанием хрома до 200 мг/л.

4. Модельные хромовые растворы, содержащие до 15 г/л CrO_3 , а также катионы железа и меди, представляющие собой разбавленный дистиллированной водой хромовый раствор, взятый из гальванической ванны.

5. Случайная смесь раствора для кислотной обработки (25...40 % азотной кислоты), загрязненного частицами металла и взвешенными частицами; раствора электрохимполировки (80 % ортофосфорной и 20 % серной кислоты), загрязненного компонентами коррозионно-стойких сталей в виде гидратов железа, никеля, хрома и титана; раствора электрохимобработки (15 % натрия сернокислого, 20 % натрия азотнокислого), загрязненного шламами компонентов коррозионно-стойких сталей; раствора электроимпульсного полирования (10 % аммония сернокислого, 2-3% лимонной кислоты), загрязненного компонентами коррозионно-стойких сталей и взвешенными частицами, а также промывных вод перечисленных технологических процессов.

На основании экспериментов была установлена принципиальная возможность обезвреживания всех исследованных жидкостей методом гальванокоагуляции. Для конкретного раствора были подобраны гальванопары, определены условия проведения процессов гальванокоагуляции и осаждения.

В зависимости от вида СОЖ и условий процесса гальванокоагуляции содержание нефтепродуктов снижалось с 50-160 г/л до 0,05...15,6 мг/л.

Установлено, что все исследованные гальванопары ($Al - C$, $Al - Cu$, $Fe - C$, $Fe - Cu$) можно использовать для очистки СОЖ от нефтепродуктов, однако качество фильтрата, осадка и другие технологические

характеристики существенно различаются.

Лучшие результаты по обезвреживанию СОЖ в целом были получены при использовании гальванопары $Fe-C$. При оптимальном времени обработки 10-20 мин осадок получался достаточно плотным, содержание нефтепродуктов в большинстве опытов составляло менее 0,5 мг/л.

При содержании ионов хром в исходных промывных водах 60...100 мг/л гальванокоагуляционная обработка в течение 10-20 мин позволила снизить их содержание в одном литре до нескольких миллиграммов, а в некоторых опытах они отсутствовали полностью.

Способ очистки сточных вод основан на использовании в предложенном технологическом процессе реактора «ЛОТОС», основной функцией которого является очистка растворов, содержащих до 1 г/дм³ шестивалентного хром [99]. Реактор состоит из унифицированных модулей, смонтированных в едином каркасе. Он представляет собой емкость, заполненную определенным количеством насыпного реагента, в качестве которого используются отходы некоторых производств.

Насыпной реагент является малорасходуемым компонентом. Его среднесуточный расход составляет 0,001...0,1 % общего количества и зависит от объема и состава обрабатываемых гальваносток. Реагент добавляют один раз в месяц. Обработка гальваносток в реакторе проводится непрерывно.

Впервые установка такого типа была построена на заводе «Молния» в 1993 г. Пропускная способность ее составляла около 1 м³/ч. Установка предназначалась для очистки гальваносток любого состава, обработку вели в непрерывном режиме.

Производственные испытания установки с реактором «ЛОТОС» показали, что гальваностоки очищаются реактором не только от шестивалентного хрома, но и от стальных нежелательных элементов, находящихся в растворе, снижение концентраций составило 20 %. Окончательная очистка стоков от ионов тяжелых металлов (ИТМ) и части анионов проводилась в реакторах-отстойниках с использованием реагентного способа очистки. Финишная доочистка стоков сорбционным фильтром позволила довести сбросы до норм, предъявляемых к воде, используемой в оборотном цикле водопользования гальванического производства. Результаты очистки гальваносток реагентным методом с использованием реактора «ЛОТОС» приведены ниже.

Применение реактора «ЛОТОС» в технологическом процессе очистки гальваносток позволяет обрабатывать гальваностоки в едином потоке, отказаться от специальных реагентов для очистки стоков от шестивалентного хрома и цианидов, исключить необходимость подкисления стоков, уменьшить использование щелочных реагентов вплоть до полного отказа от них, сократить число оборудования, сократить численность производственного персонала. Установку можно легко встраивать в существующие схемы очистного оборудования с минимальными затратами. При использовании реактора «ЛОТОС» можно организовать замкнутый цикл водопользования и сократить объемы образующихся гальваношлам за счет снижения объемов применяемых реагентов и др.

	До очистки	После очистки
Водородный показатель pH	5,79	8,15
Содержание веществ, мг/м ³ : сульфаты SO_4^{2+}	52,40	55,02
хлориды Cl^{-1}	4740,00	60,40
нитраты NO_3^{-1}	16,24	0,30
нитриты NO_2^{-1}	1,30	0,40
азот аммонийный NH_4^{+1}	2240,00	31,40
фториды F^{-1}	2,94	1,06
цианиды CN^{-1}	13,10	0,08
железо $Fe_{общ}$	151,00	0,07
медь Cu^{+2}	1,10	0,02
никель Ni^{+2}	13,20	0,02
хром Cr^{+6}	404,60	0,00
хром Cr^{+3}	4,92	0,07
цинк Zn^{+2}	926,00	0,03
кадмий Cd^{+2}	2,88	0,01

Практические результаты испытаний и эксплуатации установки были использованы при реконструкции очистных сооружений гальванических производств на заводах «МЭИ» и ОАО «МПО им. И. Румянцева». В целях минимизации негативных последствий производственной деятельности на этих заводах в качестве основной принята схема организации технологического процесса очистки гальваностокосов с разделением кислых хромсодержащих и щелочных циансодержащих потоков, при которой отмечается существенное уменьшение использования химических реагентов (рис 4.9).

Очищенная вода используется в оборотном водоснабжении гальванического производства. Пополнение воды производится в объеме, равном ее технологическим потерям и объемам, уходящим со шламами. Общие потери воды не превышают 12...15 % первоначального объема сточных вод.

Площадь, занимаемая одним реактором «ЛОТОС» с пропускаемой способностью 2,0 м³ гальваностокосов в час, составляет 0,2 м² при высоте 1,5 м. Повышение производительности реактора возможно за счет увеличения его высоты. Потребление электроэнергии одним реактором при обработке 2,0 м³ гальваностокосов в час составляет около 0,5 кВт.

Предлагаемый способ может с успехом использоваться в совокупности с другими технологиями при очистке сточных вод предприятий кожевенной и химической отраслей.

Для организации оборотного водопользования на Первом московском заводе радиодеталей была разработана и внедрена новая технология практически безреагентной очистки сточных вод, которая позволяет использовать очищенную воду для нужд гальванического производства [100].

В гальваническом цехе Первого московского завода радиодеталей выполняют цинкование, никелирование, серебрение и покрытие изделий сплавом

олово-висмут. В связи с небольшим объемом работ концентрации олова и висмута в сточных водах много ниже ПДК для вод, используемых в оборотном водопользовании. В процессе серебрения применяется беспроточная промывка. Однако дополнительные операции (обезжиривание, травление, хроматирование) приносят в сточные воды нефтепродукты, медь, хром и другие загрязняющие вещества.

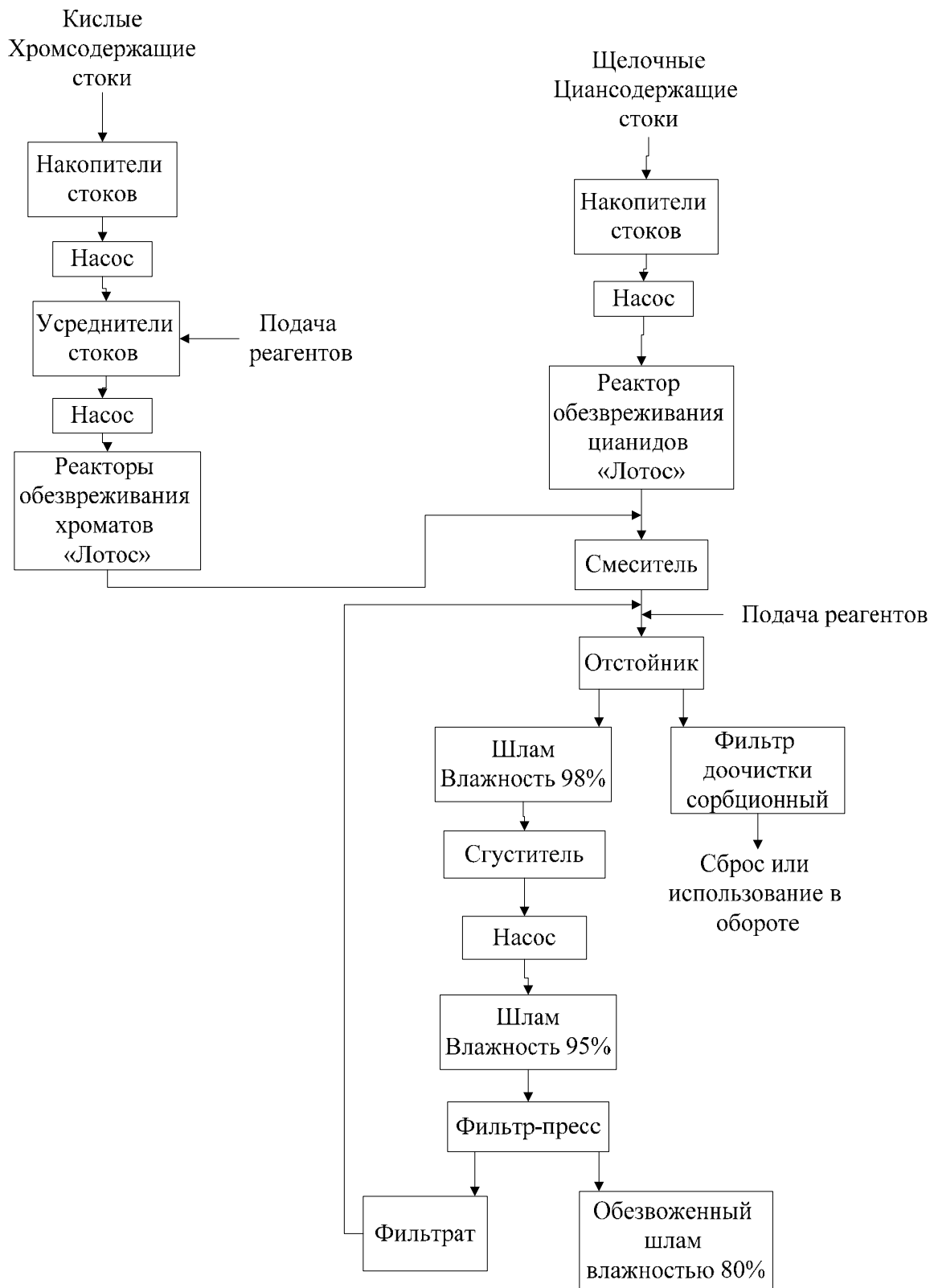


Рис. 4.9. Технологическая схема очистки стоков гальванического производства с использованием реактора «Лотос»

Ранее нейтрализация сточных вод осуществлялась известковым молоком с дальнейшим отстаиванием в горизонтальных отстойниках непрерывного действия. При нейтрализации стоков до pH – 8...8,5 содержание ионов никеля в них снижалось с 40...50 до 5...15 мг/дм³ при ПДК 0,5 мг/дм³. что же касается шестивалентного хрома, привносимо в сточные воды в процессе хроматирования цинковых покрытий, то очистка от него специально не проводилась.

Для восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного было принято решение использовать существующий усреднитель кислотнощелочных стоков в качестве своеобразного гальванокоагулятора, для чего в него засыпались железная стружка и коксовая крошка. При растворении железной стружки и образовании в стоках ионов двухвалентного железа шестивалентный хром восстанавливался до трехвалентного и дальнейшая очистка проводилась путем нейтрализации и отстаивания гидроокиси хрома в отстойниках периодического действия.

Для полного осаждения всех ионов тяжелых металлов, содержащихся в сточных водах гальванического производства, необходимо поддерживать pH среды в пределах 9,7...10,0, что осуществить на практике очень сложно. Как известно, гидратообразование никеля завершается при pH – 9,5, а при pH – 10...10,5 начинается растворение цинка и олова (табл. 4.12). Для сброса очищенной воды в канализационную сеть завода необходимо поддерживать pH в пределах 6,5...8,5, поэтому были приняты решения:

- для снижения концентрации никеля в сточных водах установить в гальваническом цехе в процессе никелирования ванну улавливания и в дальнейшем оснастить ее электролизером для выделения чистого никеля;
- использовать скопившийся и образующийся гальванический шлам в качестве сорбента и щелочного реагента;
- использовать существующие илоуплотнители в качестве отстойников периодического действия, оснастив их системой барботажа для перемешивания сточных вод с осадком;
- обрабатывать скопившийся в илоуплотнителях осадок с помощью флокулянта «Супер-флок А-100».

Таблица 4.12

Наименование ингредиентов	pH среды			
	Гидратообразование		Растворение	
	Начало	Конец	Начало	Конец
Никель	6,7	9,5	-	-
Медь	6,0	7,0	-	-
Хром	4,0	6,8	12,0	15,0
Железо (II)	6,5	9,7	13,5	-
Железо (III)	1,6	6,0	14,0	-
Цинк	5,4	8,0	10,5	13,0
Олово	0,9	4,7	10,0	13,5

Проведенные мероприятия позволили очищать сточные воды гальванического производства без использования реагентов и дополнительных фильтров, а

очищенную воду или сбрасывать в канализацию, или повторно использовать в гальваническом производстве на промывных операциях (ГОСТ 9.314-90).

Данная технология очистки сточных вод гальванического производства применялась на заводе в течение одного года. Результаты очистки сточных вод гальванического производства (рН = 6...9) приведены в табл. 4.13.

Таблица 4.13

Загрязнитель, мг/дм ³			Нормативная концентрация, мг/дм ³		Степень очистки, %
наименование	исходная концентрация	концентрация после очистки	сброса в канализацию	повторного использования	
Взвешенные вещества	20	Н/о	500	2,0	100
Нефтепродукты	9,7	0,3	4,0	0,5	97
Железо	9,6	0,15	3,0	0,3	98
Хром	1,0	Н/о	0,1	0,1	100
Медь	72	0,3	0,5	1,0	99,5
Никель	42	0,3	0,5	5,0	99,3
Цинк	8,5	0,4	2,0	5,0	98,8

Примечание. Н/о – концентрация загрязнителя в сточной воде ниже предела обнаружения.

Процесс очистки протекает достаточно интенсивно. Время очистки стоков от загрязнений до нормативных концентраций оборотной воды, не превышала 15 мин. Через 35-40 мин вода очищалась до такой степени, что ее можно было сбрасывать в канализацию. Характер процесса во многом определяется режимами барботирования.

Формирование осадка проводилось флокулянт «Супер-флок А-100», который добавляли в количестве 0,5 % массы сухого осадка. В дальнейшем в сточные воды добавляли 1 г/м³ 0,1 %-го водного раствора флокулянта. При этом прозрачность воды составляла более 30 см, а концентрация взвешенных веществ находилась ниже предела обнаружения. Время полного осаждения составляет от 30 мин до 1 ч. При наличии двух отстойников периодического действия можно обеспечить бесперебойную подачу оборотной воды на промывные операции гальванического участка.

В работе [139] исследован механизм процесса удаления хрома на различных загрузках, установлены технологические параметры процесса. Экспериментально подтверждено, что в фильтре с комплексной загрузкой «активированный уголь-магний» осуществляется нейтрализация сточных воды при входной концентрации хрома (VI) в них до 200 мг/л. При различных рН среды входящих в фильтр хромсодержащих сточных вод можно получить необходимый эффект очистки без корректировки рН, однако скорость реакции зависит от рН входящего раствора. Применение гальванокоагуляции снижает капитальные затраты на 35 %, эксплуатационные – на 36 %, эффект очистки достигает 98-99 %.

Определены оптимальные условия обеззараживания сточных вод методом гальванокоагуляции [141]. Проведено сравнение результатов обезвреживания сточных вод в аппаратах колонного и барабанного типов (табл. 4.14). Исследовано влияние величины pH, времени пребывания жидкости в аппарате, расхода воздуха на степень очистки от хрома. Технология эффективна в широком диапазоне концентраций и pH среды, проста в аппаратурном оформлении и надежна в эксплуатации, характеризуется низкими энергозатратами.

Таблица 4.14

**Технико-экономические характеристики
гальванокоагуляторов**

Показатель	Барабанный тип	Колонный тип
Производительность по раствору, м ³ /сут	50,1	без ограничения
Расход энергии, кВт-ч/кг	0,5...3,0	0,0015...0,5
Расход железного скрапа, кг/м ³	0,1...0,6	0,1...0,6
Степень очистки при нормальной производительности, %	90...99	96...99
Занимаемая площадь (оценка), %	100	20...30
Металлоемкость реактора (оценка), %	100	10...15
Строительно-монтажные работы (оценка), %	100	10...25

Примечание. Процессы идут при температуре окружающей среды.

Институтом «Казмеханобр» разработан гальванокоагуляционный способ очистки от ионов ТМ (мышьяка, хрома, цветных металлов), а также нефтепродуктов и растворенных в воде органических веществ [47]. Способ заключается в контакте сточных вод одновременно с медной и стальной стружкой (скрапом) без использования внешнего источника электротока. При отсутствии меди в очищенной воде вместо медной стружки можно использовать графит с размером зерен 10...20 мм. Обработка осуществляется во вращающихся реакторах барабанного типа. Коагулятор барабанный (КБ-2 и КБ-6) предназначен для непрерывной очистки сточных вод в металлургической, химической, горной промышленности и др. Эффективность технологического процесса на уровне 95...99 %. Расход стоков до 60 м³/ч. Расход железного скрапа – 10 кг/м³. Загрузка разовая железного и медного скрапа – в соотношении 2,5:1 = 4,55 т. Расход электроэнергии – 0,3...0,5 кВт-ч/м³. Рабочий объем корпуса – 6,5 м³. Коагулятор КБ-2 работает в кислой, слабокислой, нейтральной или щелочной среде на открытом воздухе при температуре окружающей среды от – 40 до +45 °С. Оптимальное время обработки в барабане – 20 мин. Эффект увеличивается при предварительном нагревании сточных вод до 40...60 °С.

Для очистки сточных вод от сульфидов на Курском кожевенном заводе в течение ряда лет проводились исследования по использованию метода гальванокоагуляции в неподвижных и подвижных реакторах, заполненных либо смесью из кусочков кокса и железных стружек (соотношение 1:1), либо смесью из кусочков кокса, ферромарганца и железных стружек (соотношение 1:1). Полученные положительные результаты [101].

Глава 5

Ионообменные материалы для комплексной очистки сточных вод

Держава забезпечує санітарно-епідемічне благоолуччя.

Стаття 49.

Ніхто не зобов'язаний виконувати явно злочинні розпорядження чи накази.

За відання і виконання явно злочинного розпорядження чи наказу настає юридична відповідальність.

Стаття 60.

Незнання законів не звільняє від юридичної відповідальності.

Стаття 68. Конституція України.

На рынке Украины появились новые ионообменные материалы иностранных производителей для комплексной очистки сточных и природных вод, недостатком которых при всех их положительных свойствах является высокая стоимость. Вместе с тем, на украинском предприятии ГП «Смолы» постоянно проводятся работы по созданию новых марок эффективных сорбентов для очистки сточных вод от ТМ и водоподготовки, не уступающих по своим свойствам иностранным аналогам [41]. На предприятии в промышленном масштабе освоен выпуск новых различных слабокислотных катионитов: КМ-2п, СГ-1М, КМА и др. Все перечисленные катиониты кроме процессов водоподготовки могут быть успешно использованы для очистки сточных вод от солей железа, меди, ртути и других соединений (табл. 5.1).

Разработана технология и освоен промышленный выпуск слабоосновных анионитов АНС, АМН-2 (технологические аналоги АН-31), которые кроме способности извлекать анионы сильных кислот, обладают свойством эффективно сорбировать органические примеси.

Таблица 5.1

Ионообменные материалы ГП «Смолы» (Украина)

Марка	Матрица, функциональная группа	Назначение
1	2	3
Катиониты		
СГ-1М-1 слабокислотный	Полиакриловая матрица, содержащая карбоксильные группы	Для удаления карбонатной жидкости и щелочности
КМ-1-2п-1 слабокислотный	На основе сополимера акрилонитрила и дивинилбензола, содержащие карбоксильные группы	Водоподготовка, водоочистка, гидрометаллургия

1	2	3
КМА слабокислотный	На основе сополимера метилакрилата и дивинилбензола, содержащей карбоксильные группы	То же
КСМ-2 сильнокислотный макропористый	На основе сополимера стирола с дивинилбензолом, содержащий сульфогруппу	Умягчение и обессоливание, разделение и выделение цветных и редких металлов в гидрометаллургии, в каталитических процессах, очистка сточных вод, разделение и очистка веществ в химической промышленности
КМ-2п слабокислотный макропористый	На основе сополимера акрилонитрила и дивинилбензола, содержащие карбоксильные группы	Умягчение и обессоливание, в гидрометаллургии для извлечения железа и других металлов из растворов и пульп, для разделения веществ в химической промышленности, очистка сточных вод промышленных растворов, очистка биологических растворов
СГ-1М слабокислотный макропористый	Полиакриловая матрица, содержащая карбоксильные группы	То же
КУ-2-8 сильнокислотный гелевый	Сополимер стирола и дивинилбензола, сульфогруппа	Водоподготовка, очистка сточных вод, разделение и выделение цветных и редких металлов в гидрометаллургии, каталитические процессы, химическая промышленность
Аниониты		
АНС слабоосновная макропористая	Стиролдивинилбензол с третичными аминогруппами	Водоподготовка, водоочистка переработка растворов и пульп в гидрометаллургии
АМН-2 слабоосновная макропористая	То же	Переработка растворов и пульп в гидрометаллургии
АМН-100 слабоосновная макропористая	Полиакрилат с бензилдиэтил-аммониевыми группами	Повышенная селективность к ионам молибдена, ванадия, галлия и других цветных металлов в гидрометаллургии, очистка сточных вод и растворов, извлечение галлия из растворов глиноземных производств
АМ-2Б слабоосновной макропористый	Сополимер стирола с дивинилбензолом, содержащий сильно- и слабоосновные группы	В гидрометаллургии для разделения цианитовых комплексов цветных и благородных металлов при сорбции из рудных пульп сложного солевого состава

1	2	3
АМ-8	Сополимер стирола и дивинил бензола с бензилтриметиламмониевыми группами	Водоподготовка; извлечение, разделение и концентрирование анионных комплексов различных металлов из растворов и пульп в гидрометаллургии, очистка сточных и возвратных вод, в химической промышленности.
АМ сильноосновный гелевый	То же	В гидрометаллургии для извлечения урана из сернокислых и карбонатных растворов; очистка сточных и возвратных промышленных растворов от цианидов меди цинка; в процессах концентрирования молибдена из солянокислых, сернокислых и карбонатных растворов; для сорбции висмута из солянокислых растворов
АМП сильноосновный гелевый	Сополимер стирола и дивинилбензола с бензилпиридиниевыми группами	Сорбция урана из сернокислых растворов при подземном выщелачивании, очистки сточных и возвратных вод, извлечение йода из хлоридных сред; очистка никелевых электролитов от цинка
АМ-п	Сополимер стирола и дивинилбензола с бензилтриметиламмониевыми группами	В гидрометаллургии для извлечения урана из карбонатных растворов сложного солевого состава; для очистки промстоков от цианидов и органических веществ; извлечение молибдена из сернокислых и карбонатных растворов; деминерализация вод
Поролас-Т, неиногенный сорбент	Получаемый суспензионной полимеризацией дивинилбензола в присутствии пенообразователя, с последующим кондиционированием	Очистка сточных вод и газовых выбросов от органических загрязнений
Сорбент ТВЭКС-ТБФ твердый	Продукт суспензионной сополимеризации стирола и дивинилбензола с использованием трибутилфосфата	Извлечение и разделение радиоактивных металлов из азотнокислых растворов и пульп; доочистка радиоактивных промстоков до санитарных норм; сорбционное концентрирование благородных, редких и тяжелых металлов

Для очистки сточных вод от железа и нитратов предлагается сильноосновный анионит АМ (п), выпускаемый ГП «Смолы» (г. Днепродзержинск) в

промышленном масштабе.

На этом же предприятии освоен выпуск и успешно используется неионогенный сорбент «Поролас Т», который имеет развитую поверхность пор ($100 \text{ м}^2/\text{г}$) и эффективно извлекает из сточных вод различные органические соединений и соли ТМ.

Вторым крупным производителем ионообменных материалов на Украине является ОАО «Азот» (г. Черкассы), которое выпускает целую гамму смол:

- катионитовых (КУ-2-8, КУ-2-8ЧС, КУ-2-8-КР, КУ-23);
- анионитовых (АВ-17-8, АВ-17-10П, АВ-29-12П, АВ-17-6, САН-810М, САВ-990).

Например, катионит КУ-2-8 – это сильнокислотный катионит гелиевой структуры, активная группа – сульфогруппа. Размер зерен – $0,315 \dots 1,25 \text{ мм}$, полная статическая обменная емкость – $1,8 \text{ мг-моль/см}^3$, динамическая емкость – 526 г-моль/м^3 . Регенерацию производят раствором HCl или H_2SO_4 . Применяют для разделения и удаления цветных и редких металлов в гидрометаллургии, при очистке оборотных и сточных вод, для регенерации отходов гальванотехники и металлообработки и др.

Анионит АВ-17-8 – это сильноосновный анионит, активная группа – четвертичные триметиламмониевые группы. Размер зерен – $0,315 \dots 1,25 \text{ мм}$. Применяется в гидрометаллургии, для очистки сточных и оборотных вод, в водоподготовке, химической промышленности и др.

Третьим крупным поставщиком ионообменных смол на Украине является фирма «Химимпэкс» (г. Киев). Она поставляет сильнокислотные катиониты КУ-2-8, КУ-2-8Na, КУ-2-8ЧС и др., а также сильноосновные аниониты АВ-17-8, АВ-17-10П/0,8, АНС и др., которые применяются при очистке сточных и возвратных вод, в гидрометаллургии, в процессах водоподготовки, в химической промышленности.

На Украинском рынке поставщиком ионообменных фильтров для очистки сточных вод от солей ТМ имеется множество различных фирм и предприятий: «Гидро Тех Инжиниринг» (Днепропетровск, Киев, Донецк), ЧКД ДУКЛА, а.о. (Чехия), группа компаний «Промтех вод» (Киев, Днепропетровск, Донецк, Одесса и др.) и т.д.

Ионообменный метод очистки хромсодержащих промывных вод и отработанных электролитов, разработанный в Воронежском государственном университете, успешно работает на ПО «Электроаппарат» в г. Тирасполе (рис. 5.1).

Сотрудниками Киевского национального университета (КНУБА) предложена комплексная технология очистки кислых ($\text{pH } 3\text{--}4$) промывных сточных вод гальванических производств, отвечающая всем требованиям, а также аппаратное оформление этой технологии [104].

На рис. 5.2 представлена принципиальная технологическая схема очистки. Сточные воды очищаются от взвесей и органических загрязнений на фильтрах 2 и 3 соответственно. Затем ионы тяжелых металлов извлекаются на Н-катионитовом фильтре. Очищенная вода после подщелачивания раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ может быть возвращена в производство. После противоточной реге-

нерации ионообменной смолы раствором H_2SO_4 (1 моль/л) образуется кислый элюат, содержащий ионы Fe^{2+} и Ni^{2+} примерно в равном соотношении, суммарная концентрация которых находится в пределах 10...20 г/л.

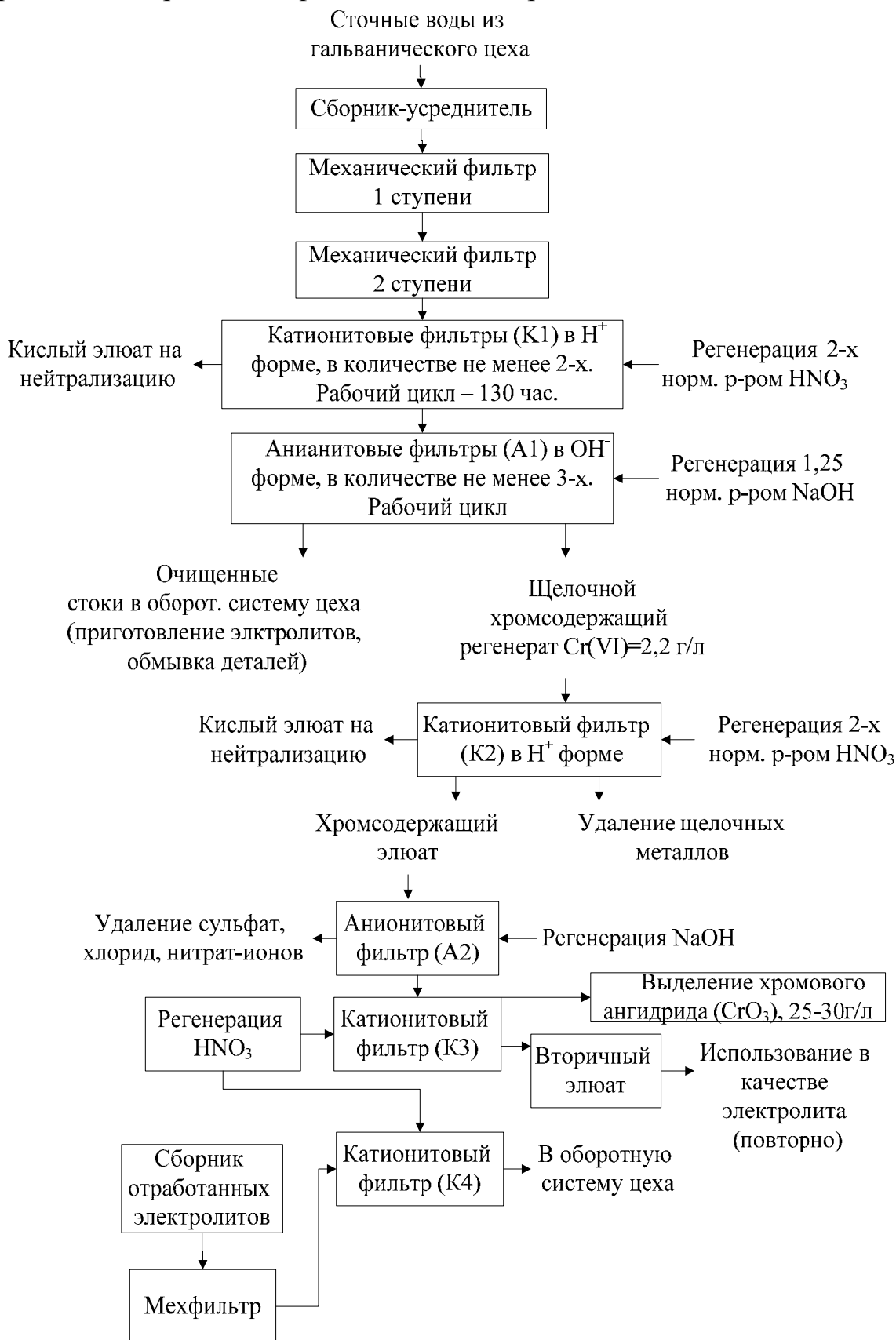


Рис. 5.1. Технологическая схема очистки хромосодержащих сточных вод и отработанных электролитов

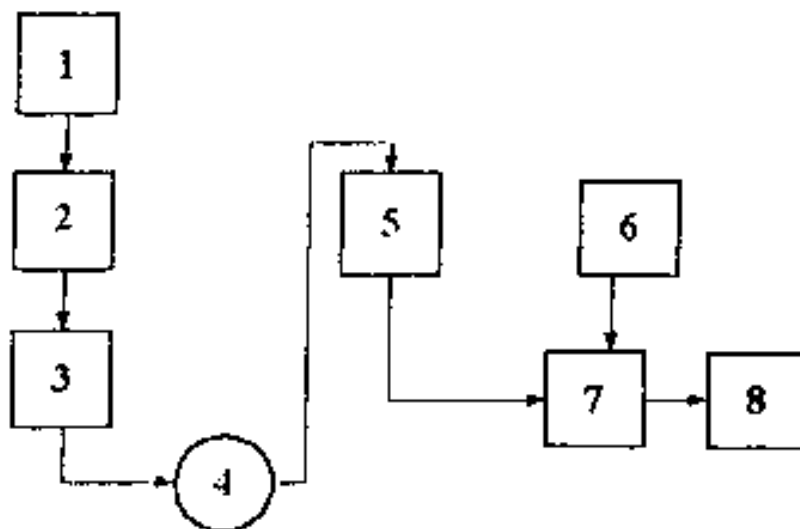


Рис. 5.2. Схема очистки промывных сточных вод: 1 – коллектор промывной воды; 2 – фильтр с полистирольной загрузкой; 3 – угольный адсорбер; 4 – насос; 5 – Н-катионитовый фильтр; 6 – дозатор щелочи; 7 – смеситель-нейтрализатор; 8 – коллектор очищенной воды

Для селективного выделения указанных металлов из элюата авторами применялся метод гидролитического осаждения ионов железа в виде гидроксида железа (III). При этом вначале необходимо перевести железо из двухвалентного в трехвалентное состояние. Для окисления Fe^{2+} и Fe^{3+} использовался пероксид водорода. Он является эффективным окислителем при низких значениях pH, которые характерны для кислых промывных сточных вод. Более того, реакцию окисления Fe^{2+} пероксида водорода катализируют ионы железа и никеля, присутствующие в данном растворе.

Предлагаемый метод удаления окисленных ионов железа из никельсодержащего раствора основан на существенном различии величин pH осаждения гидроксидов Fe(III) и Ni(III).

Для надежного и полного выделения ионов железа из элюата авторами предложено в нейтрализуемый раствор добавлять компонент, обладающий буферными свойствами, – борную кислоту.

Таким образом, в результате проведенных исследований создан замкнутый технологический цикл очистки промывных сточных вод, позволяющий ее повторное использование на предприятии. Регенерация дорогостоящего никеля из отходов сорбционной очистки обеспечивает рентабельность процесса. Для промывных вод, содержащих более двух тяжелых металлов, их регенерация в результате разделения неэффективна. Переработку элюатов регенерации катионита лучше осуществлять по разработанным авторами технологиям.

Рассмотрена возможность сорбционного концентрирования ионов $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Fe(III)$ полиамфолином АНКБ-35 в широком диапазоне pH равновесного раствора, концентраций металлов, скорости потока [105]. Для ионита АНКБ-35 установлен ряд селективности металлов при pH раствора 2...5. Найдены оптимальные условия сорбции и десорбции ионов, показано влияние природы и концентрации кислоты на эффективность извлечения ионов

тяжелых металлов из ионита АНКБ-35 (аминокарбоксильный).

Проведено сопоставление значений подвижности Cu^{2+} , рассчитанных из удельной электропроводности и миграционного потока в ионообменных материалах различной природы – как промышленно выпускаемых органических, так и неорганических, на основе амфорного фосфата циркония [106]. Для большинства материалов подвижность составляет $1,0 - 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Исходя из эксплуатационных преимуществ неорганических ионообменных материалов, предложено использовать их в процессах электродеионизационной очистки растворов, содержащих ионы цветных металлов.

Ионы хрома (VI) эффективнее сорбируются в кислой среде из растворов хромовой кислоты [107]. Эффективность сорбции увеличивается с увеличением концентрации хроматов в воде. При очистке стоков от хроматов преимущество следует отдавать циркуляционным замкнутым системам водопользования перед прямоточными, потому что в этих системах можно поддерживать концентрацию хроматов на более высоком уровне. Используются на первой стадии ионирования катионит в H^+ форме, а на второй стадии анионит в OH^- форме, который обеспечивает высокую эффективность извлечения хроматов на анионите АВ-17-8.

Сокорницкий клиноптилолит является ценным материалом, который применяется в очистке питьевой воды в крупных городах Украины, а также может быть использован для очистки сточных вод от ионов ТМ, радионуклидов и т.д. [108]. Исследованы ионообменные свойства сокорницкого клиноптилолита. С помощью ионселективных электродов изучена динамика обмена ионов меди. Установлено, что природный клиноптилолит – ионообменник кальциевой формы. На нем большая часть ионов меди заменяется на катионы кальция (почти 86,5 %), на ионы натрия около 12 %, а на ионы калия приходится всего 1,5 %. Показано возможность извлечения ионов меди до уровня ПДК.

В качестве перспективного ионообменного материала могут быть нерастворимые в воде полиэлектролитные комплексы (ПЭК), которые в силу особенностей состава и свойств образующих их полиэлектролитов, могут обладать свойствами анионитов, катионитов или полиамфолитов. В работе исследуется ПЭК на основе поли-N, N-диметил, N-диаллиламмоний, хлорида (ПДМДААХ) и натриевых солей лигносульфоновых кислот (ЛС-Na) [69]. Исследуемый ПЭК стабилен в широком диапазоне значений pH и солесодержания, кроме того данный ПЭК может рассматриваться как амфолит. Полученные данные показали, что ПЭК обладают свойствами ионообменных материалов.

Сорбционная емкость на примере для меди и никеля исследуемого ПЭКа в 4,25 раза больше сорбционной емкости бентонитовой глины, что свидетельствует о перспективе использования в технологии очистки сточных и природных вод.

Как правило, в гальванической линии за каждой ванной покрытия устанавливается ванна улавливания. Детали с покрытием переносятся в ванну улавливания и далее – в ванну проточной промывки. Квадратный метр покрываемых деталей уносит из кроющей ванны от 100 до 300 мл электролита.

В случае никелирования, например, унос составляет от 18 до 25 г металлического никеля на 1 м² покрываемых деталей. Уносимый с деталями электролит смазывается в ванну улавливания. Далее электролит из ванны улавливания в том же объеме (но с другой концентрацией) переносится вместе с деталями в следующую ванну проточной промывки и попадает в сточные воды.

Принципиальное отличие нового метода состоит в том, что не допускается смешения тяжелых металлов, перекрываются пути их попадания в сточные воды и выделяется каждый металл в чистом виде, пригодном для его повторного использования в гальваническом производстве [117].

Указанные преимущества достигаются благодаря принципиально новому подходу к организации всего процесса и применению новых материалов. Основной недостаток всех существующих методов – сложность утилизации осадков вследствие их многокомпонентности и переменного состава.

Предложенная технология предусматривает сорбцию ионов тяжелых металлов, попадающих в ванну улавливания, при помощи универсального катионита КУ-2-8, прошедшего дополнительную очистку. Таким образом перекрывается путь попадания тяжелых металлов в сточные воды. Количество сорбента, необходимое для предотвращения роста концентрации тяжелого металла в стоке выше ПДК, можно определить по приведенной табл. 5.2. Если производительность линии, частота регенерации, норма уноса электролита или концентрация металла в кроющей ванне отличаются от приведенных в таблице, то количество сорбента и площадь электродов должны быть пропорционально изменены. Сорбент производится в промышленных масштабах и легко доступен, его очищают непосредственно в установке. В ценах 1990 г., его стоимость составляла 2,5 р. за 1 кг.

Таблица 5.2

Количество сорбента (катионит КУ-2-8), площадь катодов и расход электроэнергии при производительности линии 10 м²/ч, частоте регенерации 1 раз в смену

Гальванический процесс	Концентрация металла в кроющей ванне, г/дм ³	Количество сорбента, кг	Плотность тока в электролизе, А/дм ²	Площадь катодов, м ²	Расход электроэнергии для выделения металла, кВт·ч/кг
Никелирование	86	39	0,7	3,7	2,75
Меднение	80	29	1,0	0,8	2,50
Цинкование	22-50	15	2,0	0,3	2,40
Кадмирование	25	6	2,0	0,1	1,40

Отличительная особенность разработанного процесса – простота аппаратного оформления. Для внедрения требуется всего лишь сорбционные колонки, два насоса и простейший электролизер. В зависимости от наличия свободных площадей сорбционные колонки могут быть вынесены за пределы линии гальванопокрытия, либо помещены непосредственно в ванну улавливания.

Если сорбционные колонны (рис. 5.3) вынесены за пределы линии покрытия, то после истощения сорбента колонну системой вентиляей отключают от ванны улавливания, переключают на электролизер, в котором с помощью насоса осуществляются циркуляцию электролита в системе колонна – электролизер. Регенерированную колонну подключают вместо истощенной, которую переключают на регенерацию, и цикл повторяется.

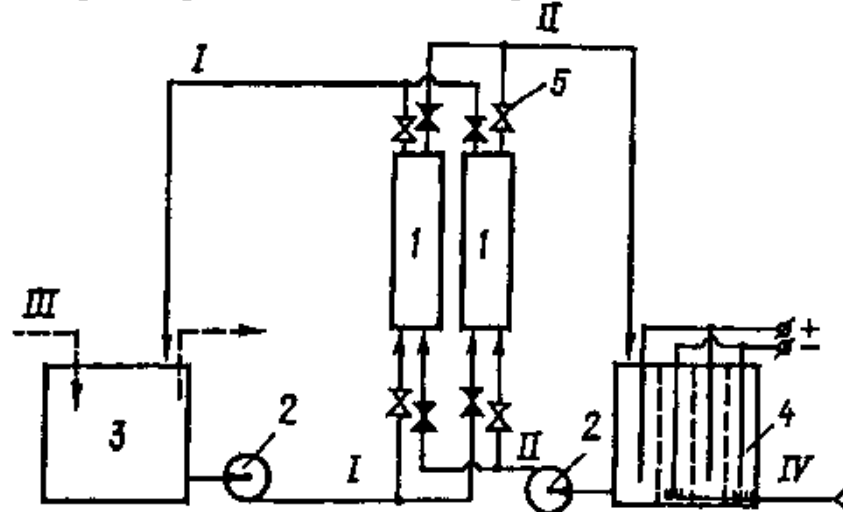


Рис. 5.3. Схема установки: 1 – сорбционная колонна; 2 – насос; 3 – ванна улавливания; 4 – электролизер; 5 – вентиль; I – поток раствора ванны улавливания; II – поток регенерационного раствора; III – движение деталей по линии; IV – подача сжатого воздуха

Если сорбционные колонны помещены непосредственно в ванну улавливания (рис. 5.4), то после истощения сорбента их тельфером или вручную переносят для регенерации в электролизер. Отрегенерированные колонны переносят в ванну улавливания. Для уменьшения потерь электролита предусмотрена продувка сорбента сжатым воздухом. Нейтральные соли типа хлорида и сульфата натрия, накапливающиеся в ванне улавливания, выводят из системы путем периодического спуска части ее содержимого в сток и добавлением умягченной воды.

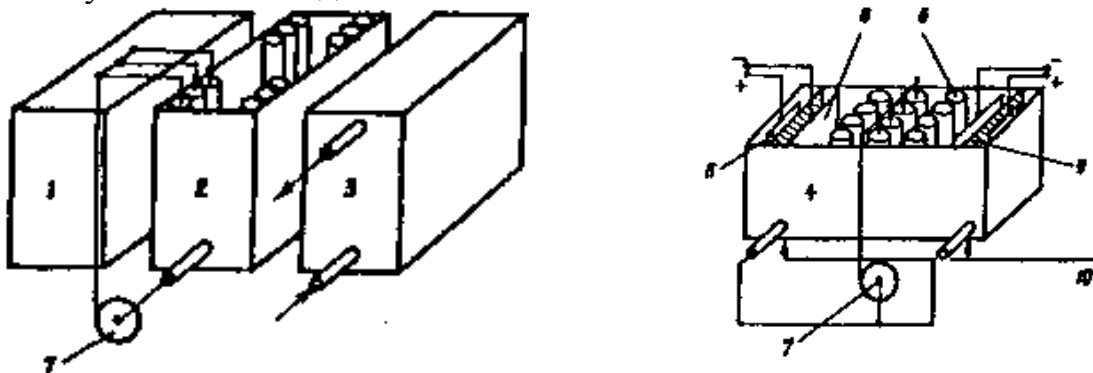


Рис. 5.4. Схема установки при использовании погружных колонок: 1 – ванна покрытия; 2 – ванна улавливания с колонками; 3 – ванна проточной промывки; 4 – ванна регенерации и электролиза; 5 – анод; 6 – колонки; 7 – насос; 8 – катод; 9 – мембрана; 10 – сжатый воздух

Регенерационный раствор, циркулируя через электролизер и ионообменную колонну, вытесняет из нее ионы тяжелого металла, концентрация кото-

рых достигает 3-4 г/дм³, что позволяет одновременно осаждать металл на катоде электролизера. Полученные данные показывают, что спустя 12 ч электролиза концентрация металла в растворе уменьшается в 4 раза.

В результате протекания электродных реакций на катоде выделяется тяжелый металл, на аноде – кислота, которую можно использовать для регенерации сорбента. Рекомендуется использовать отработанные аноды кроющей ванны как катоды электролизера и по достижении достаточной по технологическим соображениям толщины покрытия вновь использовать их в кроющей ванне. Площадь катодов в электролизере определяется по данным таблицы. Аноды электролизера изготавливают из свинца – материал широко применяемого для этой же цели в гальванотехнике. Электролизер футеруется кислотостойкими материалами (поливинилхлоридом, полипропиленом и т.п.). Все компоненты электролита производятся промышленно и легко доступны. В ценах 1990 г. Их стоимость для составления 1 м³ электролита – 23 р. Для меди, цинка и кадмия применяют простые электролизеры ящичного типа, в которых отдельно завешивают аноды и катоды. Для никеля, выход по току которого резко зависит от pH раствора, аноды помещают в специальные камеры.

Преимуществами нового процесса являются:

- ионы тяжелых металлов (меди, никеля, цинка, кадмия и др.) извлекают непосредственно в ванне улавливания;
- металл извлекают в чистом компактном виде, пригодном для изготовления анодов гальванических ванн;
- не образуются шламы и другие не утилизируемые продукты;
- экономится вода на промывку;
- установленная мощность не превышает 2 кВт-ч;
- оборудование просто в изготовлении и эксплуатации.

Новая технология – это 100 %-е использование цветных металлов. Она не только предохраняет сточные воды от загрязнения цветными металлами, но и возвращает их в производство.

Утилизация металлов и обезвреживание шламов гальванопроизводств затруднены из-за поликомпонентности последних, и в настоящее время они скапливаются на предприятиях, представляя серьезную экологическую опасность.

Кардинально решить проблему позволяет ионообменная очистка сточных вод непосредственно после ванн промывки, т.е. когда промывные воды содержат не более 1-2 видов цветных металлов. Подобные решения существуют в промышленно развитых странах, таких как ФРГ, США, Канада и др. [120]. В состав действующих локальных установок очистки входят малогабаритные ионообменные фильтры, регенерация которых осуществляется на месте, а также, в зависимости от метода утилизации металлов, устройства для нейтрализации образующихся регенерационных растворов или электролизеры для извлечения цветных металлов. В качестве сорбентов обычно используют сильнокислотные катиониты в водородной или солевой формах, слабокислотные катиониты в солевой форме и комплекситы.

Опыт эксплуатации локальных ионообменных систем очистки показал следующее:

– сильнокислотные катиониты как в водородной, так и в солевой формах не селективны к ионам цветных металлов, что приводит к неполному использованию их емкостных свойств в процессе очистки;

– использование слабокислотных катионитов в солевой форме требует проведения двухстадийной регенерации – кислотной обработки для извлечения цветных металлов и последующей обработки щелочью для перевода сорбента в рабочую форму;

– использование сильнокислотных катионитов в водородной форме и слабокислотных катионитов в солевой форме вызывает соответственно нежелательное подкисление или подщелачивание очищенной воды, что приводит к необходимости ее нейтрализации;

– использование катионитов не позволяет извлекать цветные металлы в виде анионных комплексов, которые присутствуют в ряде электролитов;

– комплексообразующие смолы имеют высокое сродство ко всем формам цветных металлов (как катионным так и анионным), однако регенерация этих ионитов связана с определенными затруднениями;

– регенерация сорбентов непосредственно в установках очистки сопровождается дополнительным образованием кислых и щелочных (в случае слабокислотных катионитов) промывных вод, а также требует более высокого по сравнению со стехиометрическим расхода реагентов;

– использование в локальных системах очистки электрохимических методов утилизации металла не всегда целесообразно вследствие их высокой себестоимости и невозможности достижения оптимального режима эксплуатации электролизеров;

– использование отработанных регенерационных растворов для приготовления и корректировки электролитов в большинстве случаев требует проведения дополнительной стадии нейтрализации, что приводит к нежелательной минерализации получаемых концентратов металлов.

Устранение указанных недостатков возможно при организации централизованной региональной системы, которая включает очистку сточных вод непосредственно после ванн промывки с использованием компактных сменных фильтров с последующей регенерацией отработанных фильтров и утилизацией металлов из регенерационных растворов на специальном централизованном предприятии.

Цель данной работы [120] – разработка подобной системы, основанной на применении сорбентов, обладающих высокими избирательными и емкостными характеристиками по отношению к различным формам цветных металлов, буферными свойствами, осмотической устойчивостью, способностью достаточно полно регенерироваться, и сменных фильтров, конструкция которых обеспечит высокую пропускную способность и простоту эксплуатации, а также создание замкнутой технологической схемы процесса регенерации сорбентов и утилизации металлов.

В процессе исследований было установлено, что использование смеси (табл. 5.3) ионитов способствует повышению эффективности сорбционной очистки растворов от ионов цветных металлов, причем оптимальные состав и степень протонирования смеси КМ-2п и АН-511 определяются как типом,

так и формой присутствия металла в растворе, а также и кислотностью последнего. Особого внимания заслуживает факт высокого сродства смеси, содержащей 75 % катионита и 25 % анионита, с 25 %-й степенью протонирования, к катионам Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} .

Таблица 5.3

Оптимальные составы и характеристики смеси ионитов АН-511 и КМ-2п для очистки промывных вод различных гальванических процессов

Характеристика объектов	Процесс				
	сернокислотного меднения	пирофосфатного меднения	аммиачного меднения	никелирования	цинкования
Катионит:анионит	3:1; 2:2	0:4	4:0	3:1	3:1
Степень протонирования, %	25	50	100	25	25
рН очищенного раствора	7-7,5	7-7,5	7-7,5	7-7,5	7-7,5
Изменение удельного объема при переводе из протонированной в депротонированную форму, %	+7:0	-30	+30	+7	+7
Объемная емкость по цветному металлу, мг-экв/см ³					
экспериментальная	0,64	0,52	1,34	1,06	0,99
рассчитанная по ур. 1	0,48	-	-	0,86	0,74
Синергетический эффект, %	33	-	-	23	34

При использовании смеси наблюдается повышение емкости индивидуальных ионитов по отношению к ионам цветных металлов, которое объясняется созданием условий для максимальной реализации их емкостных свойств.

Результаты опытных испытаний очистки реальных промывных вод процессов сернокислотного меднения и никелирования, проводившихся с использованием смесей оптимального состава (табл. 5.4), показала, что концентрация цветных металлов в очищенной промывной воде не превышает значений ПДК, а состав ее таков, что она может быть повторно использована для промывки деталей или, в случае необходимости, направлена в городскую канализацию без дополнительной обработки. К существенным достоинствам применения смеси ионитов следует отнести также стабилизацию кислотности обрабатываемой воды на уровне рН 7...7,5 и незначительное изменение удельного объема (не более 7 %) при регенерации и переводе в рабочую форму. Кроме того, характер кривых процессов очистки промывных вод различных процессов свидетельствует о возможности и целесообразности их реализации в аппаратах с неподвижным слоем сорбента.

Исследование процесса регенерации сорбентов показало возможность полной десорбции металлов 0,5-м раствором H_2SO_4 . Однако, с учетом особенностей процесса электрохимического выделения металлов из элюентов, для реализации процесса регенерации был выбран раствор H_2SO_4 .

Таблица 5.4

**Технические характеристики очистки промывных вод,
образующихся в процессах сернокислотного меднения и никелирования**

Показатель	Меднение		Никелирование	
	до очистки	после очистки	до очистки	после очистки
Состав воды				
медь, мг/дм ³	200-250	<0,1	<0,1	<0,01
никель, мг/дм ³	<0,1	<0,01	330-370	<0,1
хлориды, мг/дм ³	3-5	<0,1	35-45	25-35
сульфаты, мг/дм ³	650-750	350-400	550-650	450-500
pH	2,0-2,5	7,0-7,5	6,0-6,5	7,0-7,5
жесткость общая, мг-экв/дм ³	0,5-1,0	<0,1	0,5-1,0	<0,1
ХПК, мг/дм ³	30-60	10-20	40-50	15-20
Обменная емкость сорбента по металлу, г-экв/дм ³	0,64		1,06	
Расход очищаемой воды, л/ч	3		3	
Продолжительность цикла, ч	200-250		200-250	

Анализ значений основных характеристик процесса регенерации свидетельствует о целесообразности применения для его реализации конического ионообменного аппарата со сплошным, движущимся снизу вверх, слоем ионита в ступенчато-противоточном режиме. Расчет, проведенный методом математического моделирования с использованием однокомпонентной внутридиффузионной модели, позволил определить размеры аппарата и режим его работы, обеспечивающие достижение требуемой степени регенерации (99,5%) при расходе близкого к стехиометрическому количества регенерирующих веществ.

В результате регенерации катионит переходит в H^+ форму, а анионит – в SO_4^{-2} форму. поскольку в процессе очистки сточных вод используют частично депротонированную форму смеси ионитов, необходимо осуществить ее перевод в рабочую форму, для чего регенерированную смесь обрабатывают раствором гидроксида натрия. Для обеспечения достижения требуемой степени депротонирования смеси ионитов в однородности ее состав эту операцию целесообразно осуществлять в статических условиях в реакторе с механическим или эрлифтным перемешиванием. В результате указанной операции образуется нейтральный раствор сульфата натрия, который повторно используется для приготовления рабочего щелочного раствора, а по достижении определенного уровня концентрации Na_2SO_4 подвергается электрохимическому разложению в электролизерах с асбестовой диафрагмой с получением раствора $NaOH$ и H_2SO_4 , которые используются в процессе регенерации.

Для утилизации металлов из отработанных регенерационных растворов

наиболее целесообразно использовать электролизеры с псевдооживленным слоем инертных частиц. Благодаря интенсивному воздействию псевдооживленного слоя на поверхность растущего осадка металла, в таких электролизерах на катодах образуются контактные отложения металлов высокого качества как и из разбавленных растворов. Осажденные на инертных подложках металлы могут быть пригодны для повторного использования в качестве анодов в процессах гальванопокрытий или отделены в виде фольги и направлены на переплавку. Отработанные электролиты представляют собой растворы серной кислоты, содержащие низкие остаточные количества металлов ($Cu - до 1, Cd - до 1, Zn - до 10, - до 10 \text{ мг/дм}^3$), которые могут быть повторно использованы для регенерации ионитов.

С использованием полученных результатов разработана система очистки промывных вод гальванических производств и утилизации металлов, включающая локальную установку очистки и централизованную установку регенерации отработанных ионитов (рис. 5.5). Реализация указанной системы позволит утилизировать до 98 % металлов, теряемых в процессе промывки деталей и снизить себестоимость процесса очистки промывных вод гальванических производств в 3...5 раз по сравнению с существующими методами.

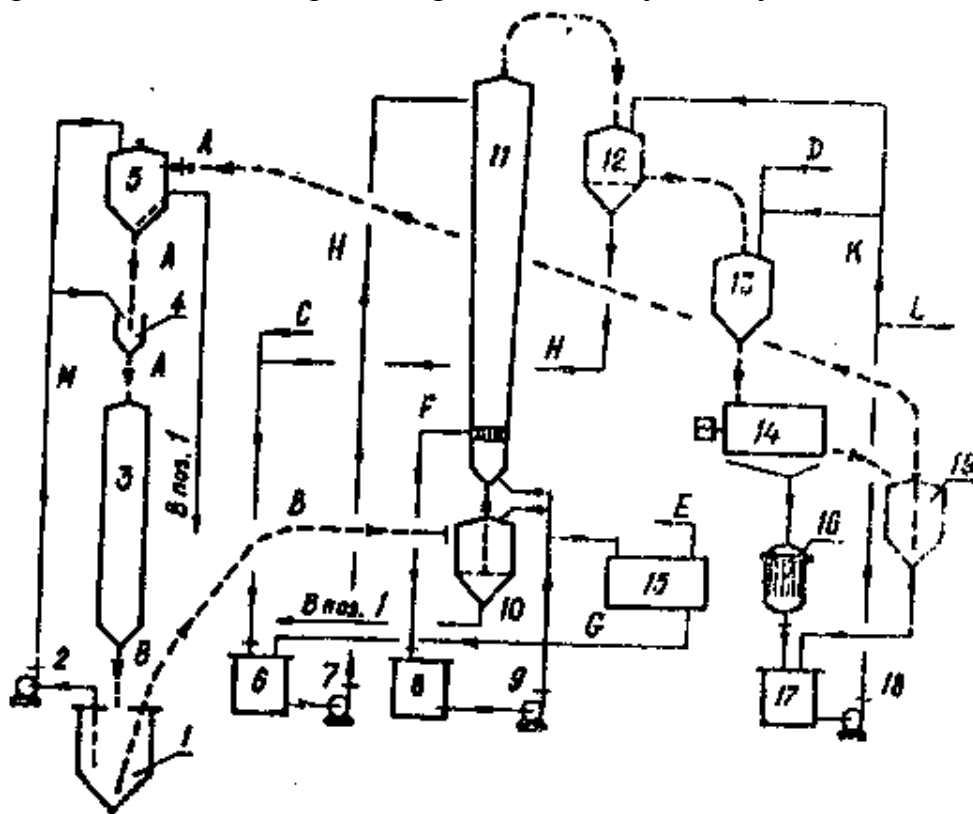


Рис. 5.5. Принципиальная технологическая схема центра регенерации сменных ионообменных фильтров утилизации цветных металлов: А – отрегенерированный сорбент; В – отработанный сорбент; С – серная кислота; D – раствор гидроксида натрия; Е – цветной металл; F – раствор соли цветного металла; G – рецикловая серная кислота; H – раствор серной кислоты; К – раствор сульфата натрия; L – раствор H_2SO_4 на электролиз; М – вода; 1 – бункер отработанного сорбента; 2, 7, 8, 18 – насос; 3 – сменный фильтр; 4 – воронка; 5, 10, 12, 19 – бункер; 6, 8, 17 – емкость; 11 – регенерационная колонна; 13 – щелочной решенератор; 14 – отжигатель измельченного сорбента; 15 – электролизер; 16 – фильтр

Глава 6

Современные сорбенты для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

«Без воды нет жизни. Вода – ценный, абсолютно необходимый человеку ресурс. Запасы хорошей воды не бесконечны. Поэтому их охрана и, там где возможно, умножение, становятся все более важным делом. Загрязняя воду, человек вредит себе и всем живым организмам»

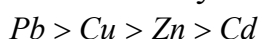
«Водная хартия», 6 мая 1976 г., Европарламент, г. Страсбург

В мировой практике использование сорбентов признано весьма перспективным для ряда природоохранных мероприятий. Эти сорбенты можно использовать для очистки или доочистки сточных вод различных промышленных предприятий, обезвреживания газовых выбросов, ликвидации разливов нефти и других химических продуктов. в настоящее время их производят в основном из углей различных марок, торфа и древесного угля.

В ряде стран разработаны методы получения более дешевых сорбентов из различных отходов, запасы которых ежегодно пополняются, а квалифицированное использование их не превышает 15...20 %.

В данном разделе рассмотрим современные сорбенты, получаемые из природных материалов и отходов, а также фитосорбенты.

НИИ геологии Днепропетровского госуниверситета были выполнены исследование сорбции меди, свинца, цинка и кадмия на 39 образцах почвогрунтов [109]. Установлено, что лессов и суглинков сорбционные емкости достигают: для свинца – 200...350 мг/г, для меди – 90...160 мг/г, для цинка – 80...140 мг/г. Для глин предельная сорбционная емкость ниже составляет для свинца – 100 мг/г, для меди – 40, для цинка – 60 мг/г. Сравнительная оценка сорбционной способности лессов и суглинков дала следующий ряд:



Исследования проводились на сточных водах гальванических цехов завода Коминтерн и ПО «Днепропресс» (г. Днепропетровск).

Весьма перспективно применение сорбентов марок СВ и С из опок (природных алюмосиликатов) Каменнорского месторождения Астроханской области [110]. По ресурсному потенциалу и качеству сырья месторождения можно отнести к числу уникальных. Был изучен минералогический состав пород с помощью различных методов. Опоки состоят из 75...80 % активного опал-кристоболитного кремнезема и 20-23% глинистого материала. они являются природными силикагелями следующего состава, %: 75...80 SiO_2 ; 23...18 Al_2O_3 ; 0,5...1,0 Fe_2O_3 ; 0,2...0,5 H_2O ; 0,3...0,5 $CaSO_4$; 0,2...0,8 $CaCO_3$.

Опоки Каменнорского месторождения не содержат даже следов соединений свинца, кадмия, мышьяка, бериллия. При оценке их качества важным показателем является высокая прочность при высокой пористости.

Наиболее перспективным для очистки воды от органических и неорганических токсикантов является сорбент С-10, который получают специальной термической обработкой. Опилки размалывают и отсеивают частицы размером 5-10 мм. Эти частицы нагревают в потоке горячего воздуха (400-450⁰С) в цементной печи, используя газовый факел. Затем горячую массу помещают в воду. В результате получают высокопористый сорбент, обладающий большой удельной поверхностью (200 мг²/г) и повышенной прочностью.

Сорбент С-10 характеризуется высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам тяжелых металлов (ТМ), что дает возможность использовать его не только для очистки воды от ионов ТМ, но и для концентрирования различных ионов с дальнейшим их определением в объектах окружающей среды.

Сорбент С-10 применяли для очистки воды от ионов цинка, кадмия, ртути, свинца, кобальта, меди и других ТМ (табл. 6.1), а также от нефтепродуктов, фенолов, сложных органических соединений, включая диоксины (табл. 6.2). Для опытов приготавливали растворы и поочередно со скоростью 0,001 м³/с пропускали через колонку диаметром 0,2 и высотой 2 м, в которую засыпали сорбент (высота слоя 1 м). Содержание ионов ТМ и органических соединений в растворе до и после сорбции определяли с помощью спектрометра С-302 (газ – ацителен-пропан).

Таблица 6.1

Изменение содержания ионов ТМ в растворе после очистки сорбентом С-10

Ионы ТМ	Содержание в растворе, мг/дм ³		
	до сорбции	после сорбции	ПДК
Pb ²⁺	10,35	0,01	0,03
Cd ²⁺	5,6	0,006	0,001
Zn ²⁺	3,3	0,003	5,0
Hg ²⁺	10,1	0,0001	0,0005
Cu ²⁺	3,2	0,003	1,0
Co ²⁺	3,0	0,003	1,0
Cr ³⁺	2,0	0,005	0,1
Cr ⁴⁺	2,0	0,005	0,005
Ni ²⁺	2,0	0,005	0,1

Таблица 6.2

**Изменение содержания органических токсикантов
в растворе после очистки сорбентом С-10**

Токсикант	Содержание в растворе, мг/дм ³		
	до сорбции	после сорбции	ПДК
Дизельное топливо	5,0	0,05	0,1
Мазут	5,0	0,01	0,3
Бенз(а)пирен	0,25	0,001	0,005
Фенол	1,0	0,0005	0,001
О.м.п-хлорфенолы	1,0	0,0005	0,001
2,4-дихлорфенол	0,5	0,002	0,02
2,4-динитрофенол	0,5	0,003	0,03
Диоксины	0,005	Н/о	0,000035

Из приведенных данных видно, что сорбент С-10, который является продуктом нехимической переработки опок Астраханской области можно эффективно использовать для очистки воды от ионов тяжелых металлов и органических токсикантов.

Вышеуказанными авторами было изучено, что оксиды кремния, сорбенты СВ и С эффективно поглощают различные катионы, включая ионы аммония, калия, рубидия и цезия [111]. авторами была экспериментально и теоретически изучена адсорбция ионов калия, рубидия, цезия, кальция, стронция и бария на природном сорбенте – опоке Астраханской области, представляющей собой алюмосиликат.

Автором из КНУСиА (г. Киев) на основе разработанных и запатентованных технологий регенерации тяжелых металлов предложена схема очистки, представленная на рис. 6.1 [112]. Внедрение такой схемы на гальванических и травильных производствах позволит приблизиться к положительному решению проблемы комплексной очистки сточных промышленных вод.

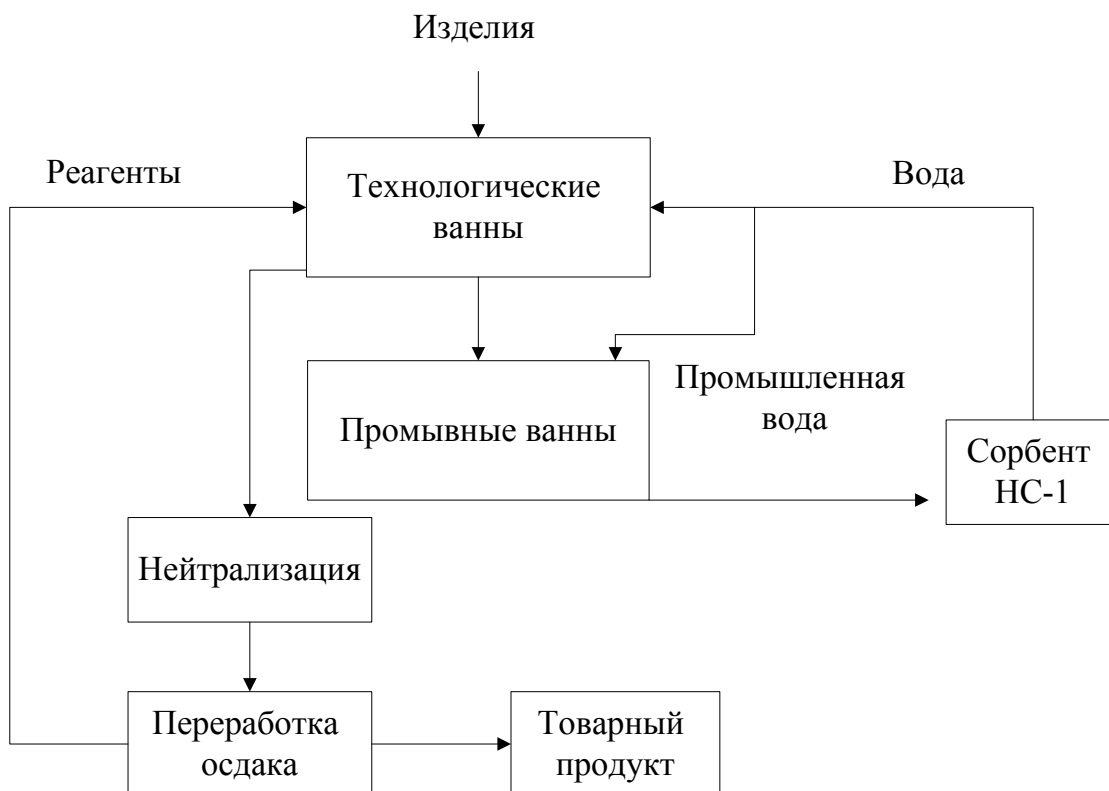


Рис. 6.1. Схема очистки сточных вод с регенерацией тяжелых металлов и замкнутой системой водоснабжения

В зависимости от состава раствора и шламов предложены мало- и безотходные технологии их переработки:

- позволяющая регенерировать до 95 % тяжелых металлов (Ni, Cr, Cu, Zn) в виде соли металла требуемого качества. соли могут быть непосредственно использованы как компоненты для получения исходного электролита;

- переработки никельсодержащих шламов, позволяющая получить сырье для замены чистых оксидов никеля и кобальта в эмалевых покрытиях. Из отходов производств был получен новый препарат – никелит-Т, используе-

мый вместо оксидов сцепления (NiO, CoO) в грунтовых эмалях;

- производства пигментов из отработанных растворов и шламов, содержащих соединения Cr, Fe, Zn, Cu . Пигменты с широкой цветовой гаммой используются при получении керамической плитки;

- получения ферромагнитных сорбентов из железосодержащих промышленных стоков. Исследования показали высокую эффективность сорбента по отношению к ионам тяжелых металлов.

В результате регенерации отработанных растворов в переработки накопленных на предприятиях токсичных шламов из отходов получены образцы ценных товарных продуктов.

Кроме реагентного, разработан сорбционный метод очистки промывных вод от ионов тяжелых металлов. Он применим для извлечения тяжелых металлов из растворов при их концентрации менее 30 мг/л. В качестве сорбента использовался специально обработанный природный минерал класса цеолитов. В статических и динамических условиях определялись емкостные свойства полученного сорбента НС-1 по отношению к ионам тяжелых металлов, а также изучалась возможность регенерации сорбента.

Максимальная емкость сорбента достигается примерно за 1,5 ч контакта с раствором и превышает 12 мг/л.

Испытания данного сорбента в динамических условиях подтвердили его высокую эффективность при извлечении Ni^{2+} и Cr_{3+} из промывных вод промышленных предприятий. При скорости фильтрования через слой сорбента 2 м/ч раствора концентрацией до 10 мг/л остаточная концентрация ионов тяжелых металлов в очищенной воде не превышает 0,03 мг/л. Это концентрация соответствует требованиям стандартов. Данная сорбционная технология позволяет эффективно очищать растворы с рН 4. При низких значениях рН происходит разрушение структуры сорбента, о чем свидетельствуют данные рентгенографического анализа. Емкость сорбента при этом резко снижается.

Отработанный сорбент может быть вторично использован после регенерации 10%-м раствором соды. Полученный в результате регенерации сорбента концентрированный раствор перерабатывается аналогично отработанным растворам гальванических производств.

В институте физико-органической химии НАН Беларуси разработаны хелатные волокнистые сорбенты «ФИБАН Х-1», «ФИБАН Х-2», «ФИБАН Х-3» для очистки воды от ионов тяжелых и переходных металлов, и в первую очередь от двухвалентного железа [113]. Эти сорбенты отличают наличием химически активных групп, способны взаимодействовать с находящимися в растворе ионами металлов с образованием хелатных комплексов. Такие группы можно ввести в полимерную матрицу путем химических превращений. В качестве полимерной матрицы было использовано волокно «Нитрон» Новополоцкого ПО «Полимер».

Волокнистые хелатные сорбенты получены в результате двухстадийного синтеза. В зависимости от условий протекания обеих стадий волокна содержат 3,0-6,5 мг-экв/г хелатных аминоацетатных карбоксильных групп и 0,5-1,5 мг-экв/г аминогрупп.

Способность волокнистых хелатных материалов сорбировать катиониты тяжелых и переходных металлов исследовали в динамических условиях, используя модельный раствор, содержащий по $4 \cdot 10^{-2}$ мг-экв/л $\text{CuCl}_2, \text{NiCl}_2, \text{CoCl}_2, \text{ZnCl}_2, \text{CdCl}_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 4 мг-экв/л CaCl_2 . Такая концентрация Ca^{2+} соответствует воде умеренной жесткости. Водородный показатель модельного раствора поддерживали равным 6,0.

Из литературных источников известно, что гранульные хелатообразующие сорбенты обладают высокой селективностью по отношению к ионам тяжелых металлов (А.С. 1702659 СССР), хорошо сорбируют золото, осмий, иридий, рутений, платину из растворов. Поэтому не была неожиданностью высокая сорбционная активность волокнистых хелатных сорбентов к ионам тяжелых и переходных металлов.

Эффективность исследуемых сорбентов сравнивали с эффективностью волокнистого сорбента «ВИОН КН-1» (табл. 6.3). При использовании гранульного хелатного сорбента АНКБ-35 проскок наблюдался уже в первой порции вытекающего раствора. Это объясняется невысокой скоростью обмена, которая может быть связана с большим (на порядок) диаметром гранул и малым набуханием сорбента.

Таблица 6.3

**Статическая обменная емкость и динамическая емкость
до проскока ионов тяжелых металлов, мг-экв/г**

Сорбент	Статическая обменная емкость	Динамическая емкость до проскока					
		Cu^{2+}	Pb^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}
«ФИБАН Х-1»	6,5	0,77	1,05	0,19	0,28	0,23	0,17
«ФИБАН Х-2»	5,0	0,40	0,20	0,16	0,10	0,14	0,30
«ФИБАН Х-3»	5,54	0,26	0,20	0,06	0,15	0,10	0,10
«ВИОН КН-1»	6,67	0,34	0,37	0,04	0,08	0,15	0,06

Из табл. 6.3 видно, что сорбент «ФИБАН Х-1» обладает высокой динамической емкостью до проскока по отношению к ионам всех металлов. Другие сорбенты обладают в 2-4 раза меньшей активностью даже по отношению к таким хорошо сорбируемым ионам, как $\text{Pb}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$.

Сорбент АНКБ-35 не обладает динамической активностью по одному катиону до концентрации 0,05 мг/л, хотя его равновесная емкость заметно отличается от нуля.

«ФИБАН Х-2» превосходит «ФИБАН Х-1» и «ФИБАН Х-3» по эффективности сорбции ионов Mn^{2+} . Динамическая емкость до проскока «ФИБАН Х-2» составляет 0,35...0,40 мг-экв/г, а «ФИБАН Х-1» и «ФИБАН Х-3» – 0,1 мг-экв/г.

Изучение десорбции ионов тяжелых металлов проводили в динамических условиях при 20⁰С. В качестве элюента использовали растворы соляной кислоты различной концентрации (0,5; 1,0; 2,0 н). Исследования показали, что сорбенты легко регенерируются небольшим количеством раствора соляной кислоты концентрации 0,5 н для всех изученных ионов металлов, за исключением свинца, для извлечения которого лучше использовать раствор азот-

ной кислоты концентрации 0,5 н.

Проведенные исследования показали, что самым эффективным по отношению к ионам всех изученных металлов, за исключением ионов марганца, является волокнистый сорбент «ФИБАН Х-1», поэтому исследования очистки воды от ионов двухвалентного железа проводили на этом сорбенте.

Сорбционная активность по ионам Fe^{2+} сорбента "ФИБАН Х-Г в 5-6 раз выше, чем сорбента "ВИОН КН-Г. Установлено, что волокнистый сорбент "ФИБАН Х-Г легко регенируется при пропускании через колонку растворов (концентрация 1-2 н) соляной или азотной кислоты.

Деформационно-прочностные характеристики хелатных сорбентов удовлетворительны для переработки волокон в нетканые материалы, которые удобно использовать в фильтрах для очистки воды и воздуха. Хелатные сорбенты устойчивы к воздействию агрессивных сред, характеризуются умеренным набуханием в воде, и водных растворах. Набухание увеличивается при их переходе из водородной формы в кальциевую и еще больше в натриевую.

Полученные сорбенты успешно конкурируют с лучшими на сегодняшний день японскими хелатными материалами IONEX TIN-600 корпорации Toqua Ind, которые выпускаются небольшими опытными партиями.

В Институте физико-органической химии НАН Беларуси создана опытно-промышленная установка, позволяющая получать в год 1-2 т волокнистого сорбента «ФИБАН Х-1», который перерабатывается в иглопробивное волокно. Получено токсико-гигиеническое заключение о соответствии сорбента требованиям безопасности, его можно применять для доочистки питьевой воды.

Эксплуатационные и экономические недостатки сорбционного метода очистки природных и сточных вод традиционными адсорбентами устраняются при использовании адсорбента, обладающего высокой поверхностной активностью зерен, позволяющего восстанавливать сорбционную способность посредством технологически несложной, непродолжительной по времени регенерации, проводимой непосредственно в фильтровальном сооружении наиболее эффективной основой для получения адсорбентов с целенаправленно регулируемые свойствами могут служить алюмосиликатные минералы, так как в их структуру можно вводить практически любые добавки органического и минерального происхождения, которые будут придавать поверхности зерен требуемые свойства.

Отличительным и положительным свойством этих минералов является «дефектность» их кристаллической решетки и способность к катионному замещению. Слоистая тетраэдооктаэдрическая структура алюмосиликатов позволяет принимать катионы не только в свою кристаллическую решетку, но и в межслоевые и межплоскостные пространства, а также на базальные плоскости частиц минерала. В качестве таких обменных катионов могут служить магний и кальций, которые имеют слабые связи с поверхностью частиц минерала и в водной среде достаточно легко переходят в раствор.

Катионы магния и кальция, как показали многолетние исследования на кафедре «Водоснабжение и водоотведение» Петербургского государственного университета путей сообщения, выполняют основную роль в ходе процес-

са сорбционного извлечения загрязнений сточных вод, участвуя вначале (посредством химического воздействия) в образовании новых соединений, а затем в создании коллоидных структур этих соединений на поверхности зерен адсорбента и в межзерновом поровом пространстве. Поэтому при изготовлении алюмосиликатного адсорбента в сырье в качестве активирующей добавки вводят соединения магния и кальция.

Важными технологическими особенностями активированного алюмосиликатного адсорбента являются:

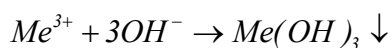
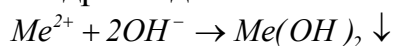
- способность к ионному обмену щелочноземельных и щелочных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^{+}) благодаря «дефектности» кристаллической решетки катионита, из которого изготавливается адсорбент;

- увеличение водородного показателя до 9 в профильтрованной через адсорбент воде;

- возникновение положительного потенциала на границе раздела «зерно адсорбента–жидкость» при фильтровании воды через слой адсорбента;

- восстановление сорбционной активности активированного алюмосиликатного адсорбента по отношению к ионам тяжелых металлов путем регенерации, проводимой непосредственно в фильтровальном сооружении.

При изготовлении активированного алюмосиликатного адсорбента благодаря природной ионообменной способности алюмосиликатной основы происходит замещение части трехвалентного алюминия катионами магния и кальция, входящими в состав активатора, а также заполнение «вакансий» в узлах кристаллической решетки и в межслоевом пространстве вышеуказанными катионами. В результате такого целенаправленного модифицирования и активирования алюмосиликатного сырья получается гранулированный материал, который при фильтровании воды через зернистый слой образует слабощелочную среду и положительный электрокинетический потенциал. Предпосылкой для создания щелочной среды являются оксиды магния и кальция, образующиеся в структуре адсорбента в процессе его изготовления. Оксиды магния и кальция образуют в воде гидроксиды, повышая таким образом pH за счет избытка анионов OH^{-} . Катионы тяжелых металлов, попадая в щелочную среду, вступают в реакцию и образуют труднорастворимые гидроксиды по схеме:



Произведение растворимости гидроксидов тяжелых металлов значительно меньше (в десятки и в сотни раз) произведения растворимости гидроксидов магния и кальция, поэтому равновесие химического взаимодействия смещается в сторону образования труднорастворимых гидроксидов тяжелых металлов. Кроме того из адсорбента в воду диффундируют обменные катионы – Mg^{2+} и Ca^{2+} , также способствующие повышению pH среды за счет избыточных анионов OH^{-} , связываемых в дальнейшем в гидроксиды тяжелых металлов. Диффузия катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} возможна благодаря непрочности связей с кристаллической решеткой катионита. Таким образом, формируются мицеллы гидроксидов тяжелых металлов с дальнейшим укрупнением их в агрегаты, образованием и ростом коллоидной структуры за счет сил электроста-

тического взаимодействия между положительно заряженной поверхностью зерен адсорбента и отрицательно заряженными мицеллами гидроксидов тяжелых металлов.

В процессе фильтрационного извлечения из воды ионов тяжелых металлов активная часть адсорбента, состоящая из катионов магния и кальция, продуцируя в водную среду, постепенно уносится вместе с фильтратом. Наступает момент, когда очистительные (защитные) функции адсорбента становятся недостаточными, и концентрация выносимых с фильтратом ионов тяжелых металлов превышает установленные ПДК. Требуется активация адсорбента, т. е. восполнение ушедших вместе с водой обменных катионов. При выборе активатора для восстановления сорбционных свойств адсорбента учитывались три наиболее важных фактора: во-первых, активатор должен растворяться в воде, чтобы активацию проводить раствором непосредственно в фильтровальном сооружении; во-вторых, ионообменный катион в ряду активности катионов должен быть расположен выше, чем кальций и магний; в-третьих, этот катион должен обладать щелочными свойствами и быть легко доступным для практического использования. Всем этим условиям в наибольшей степени отвечает катион натрия Na^+ в составе кальцинированной соды.

Как показала практика эксплуатации, обработка активированного алюмосиликатного адсорбента 3-4 процентным раствором кальцинированной соды в циркуляционном режиме в течение 30...35 мин восстанавливает защитные свойства адсорбента независимо от количества проведенных циклов регенерации, т. е. в течение длительного срока эксплуатации. Восстановление сорбционной активности фильтрующей загрузки осуществляется обработкой 3-4-процентным раствором кальцинированной соды в режиме циркуляции с интенсивностью 3 л-с/м². Регенерационный раствор используется многократно. Перед восстановлением необходимо промыть фильтрующую загрузку водой с интенсивностью 14 л-с/м².

В 2004 г. в ГУ «Городской лабораторный центр государственного санитарно-эпидемиологического надзора» (С.-Петербург) были проведены исследования активированного алюмосиликатного адсорбента производства ООО «Минерал» (торговая марка «Глинт»). Для исследования, эффективности работы адсорбента «Глинт» в качестве исходной пробы использовалась дистиллированная вода, приготовленная с добавлением реактивов, содержащих металлы: сульфаты никеля, кадмия, марганца, цинка, меди и хрома, железо трех-хлористое, свинец азотнокислый. Как показывают результаты исследований, адсорбент «Глинт» обладает способностью значительно снижать концентрации ионов тяжелых металлов в водных растворах (табл. 6.4).

Технология очистки промышленных сточных вод с использованием активированного алюмосиликатного адсорбента реализована на ФГУП «Рязанский приборный завод», в ЗАО «Электротяга» (С.-Петербург), ОАО «Завод по выпуску алмазного инструмента» (г. Томилино Московской обл.), АО «Муромский радиозавод» (г. Муром), ОАО «Ступинский металлургический комбинат» (г. Ступино Московской обл.), ОАО «Измеритель» (г. Смоленск) и на ряде других предприятий.

Таблица 6.4

Показатель	Концентрация загрязнений, мг/дм ³	
	в исходной воде	после очистки адсорбентом «Глинт»
Никель	94	0,0035
Свинец	58,5	0,007
Кадмий	81,1	0,004
Железо	100	<0,05
Марганец	81	0,0047
Цинк	66,3	0,0024
Медь	60,1	0,002
Хром ⁺³	180	0,006

Примечание. Метод исследования основывался на ПНДФ 14.1:2:4.140-98

Например, в ОАО «Ступинская металлургическая компания» (г. Ступино Московской обл.) с 2000 г. эксплуатируются напорные фильтры производительностью 3500 м³/сут, загруженные активированным алюмосиликатным адсорбентом (пять фильтров по 16 м²). Состав загрязнений, поступающих на фильтры, мг/л: нефтепродукты до 20, Cr³⁺ до 10, Cu²⁺ до 5, Fe³⁺ до 10, Al³⁺ до 5, Ni²⁺ до 10, Zn²⁺ до 5, pH 6...7,5. Состав фильтрата соответствует значениям ПДК вредных веществ для водоемов рыбохозяйственного назначения. Регенерация адсорбента производится через 5...7 суток 3-процентным раствором кальцинированной соды. Износ адсорбента составляет около 5 % в год. Себестоимость очистки 1 м³ сточных вод (по данным предприятия) – 4,5 руб.

На этом и других предприятиях используется активированный алюмосиликатный адсорбент со следующими характеристиками (по ГОСТ 51641-2000. Материалы фильтрующие зернистые). Общие технические указания: размер зерна 0,63-2 мм, объемная масса 0,95...1 г/см³, измельчаемость до 0,5, истираемость до 5, удельная рабочая поверхность 9...12 м²/г, минимальное значение pH фильтруемой воды 6.

Опыт промышленной эксплуатации указанных объектов показывает, что технологический процесс сорбционной очистки сточных вод отличается надежностью и экономичностью при высоком качестве. Как правило, очищенные сточные воды повторно используются на технологические нужды. Переход предприятий на замкнутый цикл водоснабжения улучшит экологическую обстановку в регионе, обеспечит рациональное использование водных ресурсов.

В последние годы в качестве хемосорбентов наряду с гранулированными материалами применяются и волокнистые, которые, благодаря развитой удельной поверхности, обладают высокой скоростью и полнотой улавливания вредных веществ из водной среды [115]. Были получены положительные результаты по извлечению шестивалентного хрома, являющегося высокотоксичным веществом, волокнистым сильноосновным сорбентом ВИОН АС-1 в гальванических цехах многих производств, в частности ОАО "Куприт" (г. Киров). Водный раствор, направляемый на хемосорбцию, кроме шестивалентного хрома содержит кислоты, присутствие которых должно сказываться на сорбционной способности материала.

Задача авторов заключалась в изучении влияния анионов кислот (азотной, серной, соляной), которые обычно используются в гальванических цехах при пассивации деталей, а также pH среды на сорбцию шестивалентного хрома волокнистыми хемосорбентами разной основности.

В таблице 6.5 приведены свойства исследованных хемосорбционных волокон ВИОН, содержащих сильно- и низкоосновные пиридиновые группы и алифатические амины.

Таблица 6.5

Волокно	Химически активная группа	Статическая обменная емкость, моль/г
ВИОН АН-1	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	2,5
ВИОН АС-1	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+ - \text{R} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	1,0
ВИОН АН-5	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	2,5

Сорбцию указанных волокон изучали в статических и динамических условиях при pH – 1 + 8. Для изменения pH использовали азотную кислоту и гидроксид натрия.

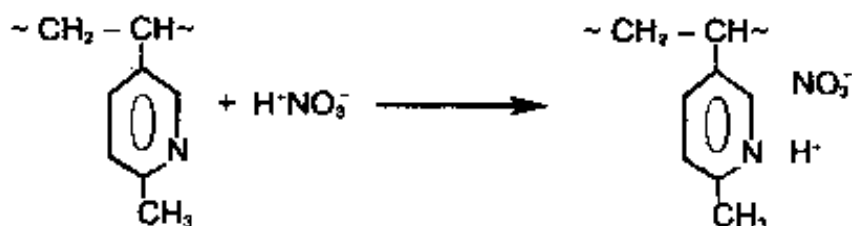
Полученные данные свидетельствуют о том, что степень извлечения волокном ВИОН АС-1 анионов кислот определяется в большей степени их химической природой и в меньшей противоионом сильноосновного сорбента. Максимальная степень улавливания достигается для нитрат-ионов по сравнению с сульфат- и хлорид-ионами.

Невысокая концентрация хромат-ионов в растворе (1,3 мг-экв./л) практически не влияет на полноту извлечения ионов Cr волокном ВИОН АС-1, что связано с доступностью активных групп сорбента. При этом степень улавливания хромат-ионов значительно выше, чем нитрат-ионов. Так, сорбция ионов Cr⁶⁺ волокном в С1-форме составляет 1,25 мг-экв./г, а ионов NO₃⁻ только 0,2 мг-экв./г, в то время как для волокна в HCO₃⁻-форме эта разница менее значительна. Это связано с тем, что волокно в С1-форме в большей степени сорбирует ионы Cr⁶⁺, чем волокно в HCO₃⁻-форме. Самая высокая сорбция наблюдается у волокна в NO₃⁻ – форме, на что вероятно влияет основность противоиона сорбента.

При концентрации Cr^{6+} в растворе выше 1,3 мг-экв./л присутствие нитрат-ионов затрудняет процесс обмена хромат-ионов с противоионом сорбента, что сказывается на снижении сорбционной способности волокна ВИОН АС-1. Однако сорбция нитрат-ионов в области высоких концентраций Cr^{6+} незначительна и при концентрации выше 2,5 мг-экв./л практически приближается к нулю.

Данные о сорбционных свойствах ВИОНАС-1 в Cl^- - и HCO_3^- -формах в динамических условиях согласуются с такими же данными в статических условиях. Сначала в растворе, проходящем через хемосорбент, определяется содержание нитрат-ионов, а затем хромат-ионов. При этом рассчитанная ДОЕ по Cr^{6+} волокна в Cl^- - и HCO_3^- -формах составляет 1,60 и 1,36 мг-экв./г соответственно.

В целях расширения области применения хемосорбента ВИОН АС-1 определяли максимальное насыщение волокна хромат-ионами в водных растворах с различными значениями pH. В растворах азотной кислоты (pH – 1-3) происходит значительное повышение сорбции Cr^{6+} , что, по мнению авторов, связано с протонированием неалкилированного азота ви-нилпиридина. Реакция алкилирования указанного хемосорбента, ввиду стерических затруднений, происходит на 50 %, поэтому в составе волокнистого хемосорбента ВИОН АС-1 наряду с четвертичным азотом присутствует низкоосновный пиридиниевый азот. Последний при обработке растворами азотной кислоты подвергается протонированию, которое происходит по схеме



Аналогичным образом происходит сорбция хромат-иона в области низких значений pH волокном ВИОН АН-5, содержащим алифатические амины и низкоосновным пиридиниевым волокном ВИОН АН-1.

На сорбцию Cr^{6+} волокнами ВИОН при pH > 3 влияет основность химически активных групп сорбента. Волокно ВИОН АС-1 сорбирует Cr^{6+} больше, чем волокно ВИОН АН-5, при этих же условиях низкоосновное волокно ВИОН АН-1 вообще не извлекает ионы хрома из раствора.

Одновременно с поглощением шестивалентного хрома происходит его восстановление до пяти- и трехвалентного состояния. Наибольшей восстанавливающей способностью обладает, как и следовало ожидать, сильноосновный сорбент ВИОН АС-1.

Не менее важной характеристикой хемосорбента является его регенерация, что позволяет многократно использовать материал для очистки сточных вод. Исследуемые волокнистые сорбенты ВИОН регенерируются разбавленными растворами бикарбоната, карбоната и гидроксида натрия. На степень регенерации влияет основность используемого реагента. Например, при регенерации волокна ВИОН АС-1 1 %-м раствором гидроксида натрия достигается степень регенерации 80 %, а при использовании карбоната или бикарбоната той же концентрации – всего 60 и 20 % соответственно.

На основании экспериментальных данных можно сделать вывод, что сорбционная способность анионообменных волокнистых материалов ВИОН при улавливании шестивалентного хрома зависит от химической природы аниона кислоты и рН среды. Сильноосновный материал ВИОН АС-1 сорбирует ионы Cr^{6+} в присутствии азотной, серной и соляной кислот в такой последовательности: $NO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$. Это связано с размером ионного радиуса и способностью иона к гидротации.

При рН – 1 ÷ 3 сорбционная емкость исследуемых сорбентов по Cr^{6+} выше, чем при более высоких значениях рН вследствие протонирования низкоосновных групп анионообменных волокон. Волокнистые сорбенты ВИОН АС-1 и ВИОН АН-5 сорбируют Cr^{6+} из водной среды при рН > 3 в отличие от волокна ВИОН АН-1, что обусловлено его низкой основностью.

Проведенные исследования позволяют рекомендовать волокна ВИОН для промышленного использования с учетом рН сточных вод. Новые хемосорбенты переданы на испытания в ОАО «Куприт».

Сорбционная очистка сточных вод химических производств с помощью активных антрацитов

Исследованы структурные и сорбционные свойства, элементный состав образцов активных (гранулированного и пылевидного) антрацитов, а также их модификация окисленных разными способами [116]. Оценена возможность использования этих дешевых сорбентов для очистки заводских сточных вод сложного состава от органических веществ – спиртов, эфиров, бензола и его производных и примесей неорганических ионов (меди, хрома, ванадия, молибдена, кобальта, никеля и др.) и сорбции различных элементов, в том числе редких, из природной воды.

Для очистки промышленных сточных вод необходимы самые различные сорбенты как высокочистые и высокоемкие (в основном дорогие и дефицитные), так и поглотители средней емкости и избирательности, а также сорбенты, где более низкая сорбционная емкость и селективность может компенсироваться доступностью и невысокой стоимостью.

Экономическая эффективность сорбционной (ионообменной) очистки воды на углеродных материалах связана с возможностью многократного применения их после регенерации. Расходы на регенерацию составляют обычно 40...50 % от стоимости очистки. При использовании гранулированных углей очистку воды зачастую проводят в динамических условиях – в режиме фильтрования, а также во взвешенном слое, порошкообразных углей – в статических условиях при перемешивании; уголь при этом не регенерируют [116].

Сорбционная (ионообменная) очистка технических и сточных вод углеродными материалами описана во многих работах. При этом следует отметить, что по имеющимся в литературе данным трудно однозначно оценить эффективность и конкурентноспособность антрацитов по сравнению с другими материалами, особенно при решении конкретных задач. Сведения об использовании пылевидного антрацита (отхода производства) в литературе отсутствуют.

Цель данной работы – изучение возможностей применения активного (гранулированного и пылевидного) и окисленного антрацитов производства Первомайского ПО "Химпром" для очистки органических веществ из водных растворов, ионизированных примесей (кальция, меди, хрома) из высокоминерализованных растворов, микроколичеств различных примесей из природных вод. Так же были исследованы пылевидный антрацит в качестве коагулянта в смеси с другими реагентами при очистке сточных вод завода химреактивов.

Наряду с образцами антрацитов, для сравнения использовали аналогично обработанные другие типы технических активных углей – АР-3, АР-Б, АР-В, СКТ, БАУ, ДОУ, сорбенты на основе природных углей – бурые угли Б-1, Б-2, "соленые" С, полукоксы бурых углей КПК и КПК-Ф различного месторождения. Модифицирование антрацита – придание ему селективных катионообменных свойств проводили путем окисления воздухом, азотной кислотой, гипохлоридом натрия и пероксидом водорода.

Основные физико-химические характеристики исследованных углей показаны в табл. 6.6. Как видно, сорбенты на основе антрацита (А-1, А-2 и др.) имеют довольно высокую величину удельной поверхности ($S_{уд}$) и общий объем пор (W_s). В их структуре преобладает микропоры ($V_{ми}$) с радиусом 1,0...1,5 нм. Окисление антрацита А-1 воздухом приводит к развитию пористости – увеличиваются объем всех разновидностей пор и $S_{уд}$.

При обработке гипохлоритом и азотной кислотой общий объем пор существенно уменьшается. Аналогичные изменения наблюдались при обработке различными окислителями обычных активных углей. Такая обработка приводит к значительному увеличению статической обменной емкости (СОЕ) по катионам. Это наблюдается как для образцов на основе ископаемых углей – антрацитов (А-1, А-5), полукоксов (КПК, КПК-0, КПК-Ф-0), так и для древесных углей (БАУ и ДОУ). В большинстве случаев окисленные образцы имеют разнообразные кислотные группы – карбоксильные и фенольные.

Таким образом, в определенных условиях на основе антрацита могут быть получены сорбенты с характеристиками пористой структуры, близкими к техническим углям, а также катионообменники с достаточной высокой обменной емкостью и различными протоногенными кислородсодержащими группами. Катионообменники с природой поверхности, подобной техническим окисленным углям, могут быть получены и на основе полукоксов. Это дает основание полагать, что использование исходных и модифицированных образцов антрацита возможно в тех же областях, где применяются технические и модифицированные (окисленные) активные угли.

Можно полагать, что окисленные и модифицированные другими способами углеродные сорбенты из названных нетрадиционных источников сырья смогут заменить известные активные и окисленные угли и в других системах. Это предположение подтверждается данными по сорбции соединений хрома из промышленных сточных вод и по сорбции микроколичеств различных элементов, в том числе редких, из природных вод (табл. 6.7). В этих случаях сорбируемость на антрацитах соизмерима с сорбируемостью на других углеродных материалах.

Таблица 6.6

Некоторые структурно-сорбционные характеристики и элементный состав углеродных сорбентов различного происхождения

Образец	Объем пор, см ³ /г			S _{уд} , м ² /г	СОЕ по 0,1 н NaOH мм/г	Количество функцио- нальных групп, мм/г			Элементный Состав, м.д. %					
	W _S	V _{ми}	V _{ми}			I*	II**	III***	C	H	N	S	O	Зола
A-1	0,371	0,278	0,038	213	0	0	0	0	94,2	1,1	0,7	0,0	1,5	2,5
A-1 о. воздухом****	0,554	0,383	0,171	483	0,6	0,2	0,2	0,2	89,2	1,9	0,9	0,4	7,3	1,3
A-1 о. HNO ₃ ****	0,245	-	-	-	0,4	0,3	0,1	0	0,0	-	-	-	-	-
A-1 о. NaClO****	0,222	-	-	-	0,4	0,2	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-
A-2 о. HNO ₃	0,493	0,348	0,045	362	0,4	0,3	0,1	0	-	-	-	-	-	-
A-3 о. воздухом ****	-	-	-	-	1,0	0,6	0,3	0,1	-	-	-	-	-	-
A-4 о. NaClO	-	-	-	-	1,2	0,8	0,4	0	-	-	-	-	-	-
A-5 о. H ₂ O ₂ ****	-	-	-	-	1,6	0,2	0,4	1,0	-	-	-	-	-	-
КПК	0,037	0,015	0,022	38	0,4	0,2	0	0,2	80,2	6,4	1,8	0,3	6,4	5,2
КПК о. воздухом	0,125	0,100	0,025	104	2,2	1,0	0,2	1,0	73,3	5,1	2,4	0,3	14,3	5,2
КПК-Ф	0,290	-	-	-	0,6	0,4	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-
КПК-Ф о. воздухом	0,262	-	-	-	2,8	1,8	0,2	0,8	5,3	2,1	3,5	0,5	1,9	7,5
БАУ	0,350	0,250	0,100	750	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
БАУ о. воздухом	0,680	0,400	0,280	740	2,0	0,8	0,4	0,8	-	-	-	-	-	-
ДОУ	0,350	0,150	0,360	480	1,8	1,0	0	0,8	-	-	-	-	-	-

* сильнокислотные карбоксильные группы;

** слабокислотные карбоксильные группы;

*** фенольные группы;

**** модифицированный окислением антрацит.

Таблица 6.7

Сорбция микроэлементов природной воды углеродными материалами в динамических условиях

Сорбент*	Коэффициент извлечения примесей (K**), %											
	Cs	Ca	Sr	Ba	Cu	La	Zr	Nb	V	Mo	Co	Ni
Б-1	62	70	68	65	65	63	63	63	82	86	62	62
Б-2	65	73	75	78	75	74	78	77	85	88	68	67
С	58	55	52	59	62	58	59	61	65	69	55	54
А-2	30	33	34	35	72	41	70	65	92	92	68	65
БАУ	25	35	38	40	75	45	75	72	98	98	71	70
БАУ-О	98	98	99	98	100	100	88	75	100	100	98	99
ДОУ	95	96	98	100	100	99	85	78	99	98	99	100

* Б-1 и Б-2 – бурые угли, С – соленый уголь, А-2 – антрацит;

** $K = ((C_o - C_p) / C_o) 100$, где C_o – 80-100 мг/дм³; C_p – равновесная концентрация металлов; навеска сорбента – 5 г., объем – 500 см³, скорость потока – 100 см³/ч

Таким образом, активные и окисленные антрациты, в том числе пылевидные, могут быть перспективными сорбентами для практического использования при решении задач селективного извлечения отдельных микропримесей из воды и сложных систем.

Использование пылевидного антрацита для очистки промышленных стоков завода химических реактивов. Были изучена применимость пылевидного антрацита вместо технического порошкообразного активности угля ОУ-А (ГОСТ 4453-74) для очистки сточных вод завода химреактивов [116]. Опыты проводили со сточными водами производства хлорида меди (I) разного состава – 1 г/дм³ Си + 5 г/дм³ СН₃СООН; 0,35 – 2,45 г/дм³ Си + 0,1 – 2,2 г/дм³ НСl; 8,15 г/дм³ Си + 192 г/дм³ СН₃СООН, а также смешанные стоки завода состава: 5,7 г/дм³ Си; 0,71 г/дм³ Fe_{общ}; 30,6 г/дм³ СН₃СООН; 2,5 г/дм³ НСl; 0,19 г/дм³ Са или 17,0 мг/дм³ Си; 30 мг/дм³ СН₃СООН; 2,0 мг/дм³ НСl.

В качестве осадителей использовали NaOH и смесь NaOH + Na₂CO₃. Наиболее эффективная очистка наблюдалась при pH 11 – 12 с добавлением вместо угля ОУ-А пылевидного антрацита, при перемешивании и нагревании до 50 °С. Остаточная концентрация меди, как и в случае использования активного угля ОУ-А, составляла 0,02...0,06 мг/дм³. Расход углеродного материала зависел от содержания меди, но в целом был близок к норме расхода порошкообразного угля ОУ-А, составляющего 0,4-0,5 кг на 1 кг извлеченной меди.

Можно предположить, что при очистке сточных вод сложного состава от

меди углеродный материал, очевидно, действует не только как сорбент, но и как составная часть поглощаемого композита уголь – оксид металла. Как следует из полученных данных, такие системы обладают в ряде случаев более эффективной поглощающей способностью, чем отдельные компоненты.

Схема комбинированной очистки осадитель ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) + уголь ОУ-А обычно используется в действующей технологии заводов химреактивов. На основании изложенного, а также с учетом данных, можно сделать вывод, что замена относительно дорогого осветляющего древесного угля ОУ-А пылевидным антрацитом позволит значительно удешевить процесс.

Разработаны сорбенты для поглощения из водных растворов ионов тяжелых металлов на основе клиноптилолита, алунита, силиката кальция и гидроталькита, модифицированных полифосфатами [118]. Установлено, что они обладают высокой сорбционной емкостью и избирательностью по отношению к Ni^{2+} , а также наиболее эффективны при удалении Ni^{2+} из СВ гальванического производства.

Исследовали процесс извлечения Cu^{2+} и Ni^{2+} из водных растворов путем сорбции на частицах клиноптилолита различных классов крупности. Установлено, что использование тонкодисперсного сорбента (<1 мкм) позволяет сократить продолжительность сорбционной обработки до 30 с, а количество отработанного сорбента – в 8 раз, по сравнению со среднедисперсными (25 – 40 мкм) сорбентами [119]. Показана возможность применения флокулярной микрофлотации для отделения тонкодисперсного сорбента, "нагруженного" ионами тяжелых металлов, от воды. Последнее позволяет использовать сорбенты без предварительной грануляции.

Процесс адсорбции ионов меди и никеля из разбавленных растворов на тонкодисперсном сорбенте – клиноптилолите протекает быстрее, чем на среднедисперсном и грубодисперсном, причем расход тонкодисперсного сорбента значительно меньше (в ~ 8 раз), чем среднедисперсного.

Применение тонкодисперсного клиноптилолита для очистки воды от ионов меди и никеля позволяет использовать очень короткое (порядка 30 с) время сорбционной обработки.

Отделение тонкодисперсного клиноптилолита от обработанной воды легко осуществляется флокулярной микрофлотацией с использованием катионного полиэлектролита.

Комбинация тонкодисперсного сорбента и флокулярной микрофлотации является перспективным направлением в создании высокоэффективного метода очистки воды от тяжелых металлов.

Очистка сточных вод нетрадиционными сорбентами

Осадки, образующиеся при ферритной очистке СВ гальванических производств, обладают значительной адсорбционной способностью по отношению к катионам тяжелых металлов и органическим веществам [121], однако их получение экономически невыгодно, поскольку расход энергии на нагрев большого объема гальваносток до температуры 70...80 °С высок. Более целесообразно получать ферритные осадки из концентрированных суспензий

гальванических шламов. Ферритизированные гальваношламы (ФГШ) имеют дефекты кристаллической решетки, что значительно усиливает их адсорбционные свойства и позволяет использовать для глубокой очистки СВ.

Авторы разработали [122] технологию обезвреживания гальваношламов, заключающуюся в смешении суспензии шлама с раствором соли железа (II), подщелачивании смеси до pH – 9-10, нагреве до 60...70 °С, барботаже и последующем обезвреживании получаемых ферритных осадков.

Ферритные осадки, которые использовали при исследовании процесса очистки СВ от катионов металлов, были получены в лабораторных условиях из реальных шламов авиационного предприятия. В абсолютно сухом шламе было определено валовое содержание металлов, мг/кг: 19600 меди; 4920 никеля; 424 свинца; 468 цинка; 15000 хрома; 1280 кадмия; 34 кобальта.

Анализ воды на содержание ИТМ проводили атомно-абсорбционным методом с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра С-115-М1.

Минимальная доза, необходимая для очистки СВ от катионов металлов до требуемых нормативов, составляет 1:10. Незначительное улучшение качества воды наблюдается при дозе 1:15. дальнейшее увеличение дозы практически не влияет на степень очистки стоков.

Также было установлено, что при увеличении времени обработки СВ степень очистки растет до определенного момента, затем рост прекращается. Оптимальное время обработки 60-80 мин.

ФГШ, получаемые в процессе ферритизации гальваношлама, имеют щелочной резерв, поэтому при их введении в очищаемые СВ наблюдается изменение исходного значения pH. При изучении влияния данного показателя на эффективность очистки установлено, что при pH 8-9 значительно снижается концентрация цинка, кадмия и хрома в очищенной воде, при pH 7...7,5 – меди и никеля. При очистке смешанных СВ наиболее полное удаление всех металлов наблюдается при pH 7,5...8,5, которое при необходимости достигается добавлением щелочных или кислотных реагентов ($Ca(OH)_2$, H_2SO_4).

Исследования, проведенные на модельных СВ, позволили определить оптимальные условия процесса очистки стоков от ионов ТМ. Полученные результаты были использованы при очистке гальваностоков авиационного предприятия (табл. 6.8).

Таблица 6.8

**Результаты реагентной (известковым молоком)
и сорбционной очистки гальваностоков авиационного предприятия**

Извлекаемый металл	C _{исх} , мг/л	Реагентная известковым молоком		Сорбционная с ФГШ	
		C _{кон} , мг/л	α, %	C _{кон} , мг/л	α, %
Никель	28,15	0,70/0,61	97,5/97,8	0,33	98,8
Медь	32,63	1,51/0,93	95,4/97,1	0,58	98,2
Хром	76,12	2,04/0,94	97,3/98,8	0,75	99,0
Цинк	30,45	1,72/0,85	94,3/97,2	0,43	98,6
Кадмий	75,00	1,63/1,50	97,8/98,0	0,60	99,2

- Примечание.** 1. Для реагентной очистки исходное значение pH равно 3,29, конечное 7,75.
2. Для сорбционной очистки D=1:10, время процесса – 75 мин., pH 8,12 после добавления ФГШ.
3. В числителе приведены данные реагентной очистки без ФГШ, в знаменателе – с ФГШ.

Применение ФГШ для реагентной и сорбционной очистки гальваностокоток от ионов ТМ позволяет значительно повысить эффективность процесса. При нейтрализации СВ известковым молоком среднее значение степени очистки по всем металлам составляет 96,5 %, при добавлении суспензии ФГШ – уже 97,8 %, при сорбционной очистке – 98,8 %.

Уменьшение остаточного содержания ионов ТМ при реагентной очистке с применением ФГШ можно объяснить тем, что ферритные осадки являются утяжеляющей добавкой, позволяющей интенсифицировать процессы осветления стоков и уплотнения осадка. ФГШ способствуют коагуляции мелкодисперсных и коллоидных частиц гидроксидов металлов и тем самым уменьшают концентрации ИТМ в очищенной воде. Установлено, что по сравнению с обычным режимом нейтрализации скорость осветления СВ увеличивается в 3...3,5 раза, а объем образующего осадка уменьшается в 1,5... 2 раза.

Результаты проведенных исследований позволили предложить следующую технологическую схему очистки гальваностокоток от катионов металлов с применением ФГШ (рис. 6.2).

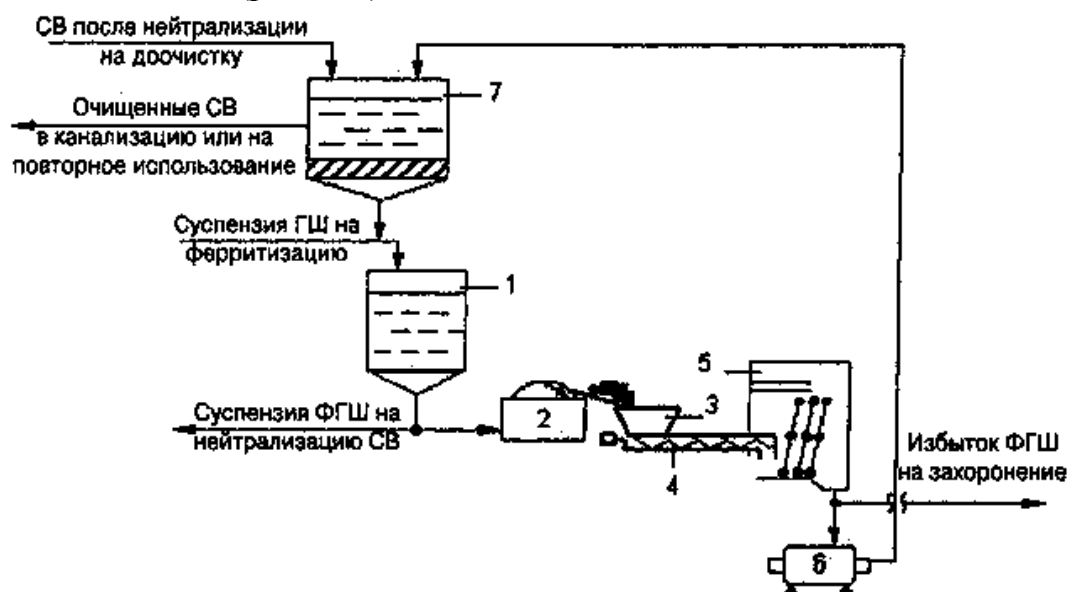


Рис. 6.2. Технологическая схема очистки гальваностокоток от катионов металлов с применением ФГШ

В реакторе ферритизации 1 после обезвреживания гальваношлама образуется суспензия ФГШ, которая разделяется на два потока. Часть суспензии подается в реактор нейтрализации гальваностокоток в целях сокращения расхода $\text{Ca}(\text{OH})_2$, интенсификации процессов осветления СВ и уплотнения осадка, часть обезвреживается на фильтре 2 и поступает в приемную емкость 3. Из этой емкости ФГШ с помощью шнека 4 направляется на сушку в сушилку 5,

а из нее – в шаровую мельницу 6 для измельчения. Сорбционная доочистка стоков проводится в реакторе 7, куда поступают жидкая фаза из илоуплотнителя и необходимое количество измельченного ФГШ.

После завершения очистки и отстаивания вода сливается в канализацию (или поступает на повторное использование), а загрязненный ФГШ смешивается с исходным шламом и направляется в реактор ферритизации 1 на обезвреживание. Так как в предлагаемом технологическом процессе происходит увеличение количества сорбента, его избыток можно реализовать в виде товарного продукта другим предприятиям или вывезти на захоронение, как отход V класса опасности.

К основным достоинствам предлагаемой технологии можно отнести следующие:

- возможность получения дешевого сорбента на предприятии;
- отсутствие необходимости в дополнительных площадях и реагентах для регенерации сорбента;
- возможность повторного использования очищенной воды;
- реализация технологии без кардинального изменения существующей схемы реагентной очистки СВ известковым молоком.

В институте эколого-технологических проблем (ИЭТП) исследовали углеродосодержащие отходы с целью получения из них товарной продукции, в том числе сорбентов для очистки сточных вод гальванических производств, содержащих большое количество тяжелых металлов, и загрязненных нефтепродуктами водных поверхностей [123].

Для производства сорбентов использовали различные многотоннажные углеродосодержащие отходы деревопереработки микробиологической и биохимической промышленности.

Составные части исследованных гидролизных лигнинов имеют следующую зольность, %: подсолнечная лузга 5...12, кукурузная кочерыжка 3...5, рисовая лузга 20...30, отдубина 3...5. Благодаря высокоразвитой пористой структуре лигнины обладают ярко выраженными сорбционными свойствами. Их дисперсность зависит в основном от фракционного и ботанического составов перерабатываемого сырья. Размер фракций большей части сырья менее 1 мм.

Древесные отходы могут быть представлены частицами любых размеров, их необходимо подвергать контрольному грохочению, а иногда и дроблению.

Были исследованы окускованные (гранулированные или брикетированные) сорбенты из целлолигнина, гидролизного лигнина и различных отходов деревопереработки (опилки, стружка, шлифовальная пыль и др.).

Технология получения окускованных сорбентов включает подготовку отходов (по крупности и влажности), их окускование, карбонизацию, активацию и охлаждение. Для зерненных сорбентов последовательность операций сохраняется, но исключается окускование.

Окускование отходов проводилось без связующих материалов на промышленном грануляторе мод ОГМ-1.5. Гранулы и брикеты цилиндрической формы изготавливались небольшого формата (диаметр до 15 мм). карбонизацию проводили в печах при температуре 600...900 °С, активацию – в реакто-

ре кипящего слоя при температуре 700 °С с обработкой карбонизатов смесью водяного пара и инертного газа (аргон) до различных степеней обгара.

Активация приводит к развитию микро- и мезопор.

Специально для очистки гальваносток использовали гранулированные сорбенты (размер гранул до 6 мм) из отходов деревопереработки и лигнинов.

Сорбенты из древесных отходов, полученные в ИЭТП, значительно дешевле аналогов (табл. 6.9).

Таблица 6.9

Характеристики гранулированных сорбентов

Показатель	Фирма				
	АО «Вне- дрение» (Россия)	АООТ «ЭХЗМ» (Англия)	«Sutcliffe Carbon» (Англия)	«Chemviron Carbon» (Бельгия)	ИЭТП (Россия)
Марка	АГМ	АГ-3	207 ЕА	F 200	ИЭТП
Сырье	Каменный уголь	Каменный уголь	Каменный уголь	Каменный уголь	Каменный уголь
Размер гранул, мм	0,5-0,2	0,5-1,5	1,5-3,5	0,5-1,7	1,0-3,0
Прочность на истира- ние, %	73	75	90	80	75
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,70	0,75	0,70	0,75	0,85
Объем сорбирующих пор, см ³ /г	0,35	0,30	0,40	0,43	0,45
Цена 1 т, долл.	1625	1560	2850	2900	1095

Для испытаний сорбентов в ЗАО «Экотехнология» по техническому заданию ИЭТП была изготовлена опытная установка (рис. 6.3).

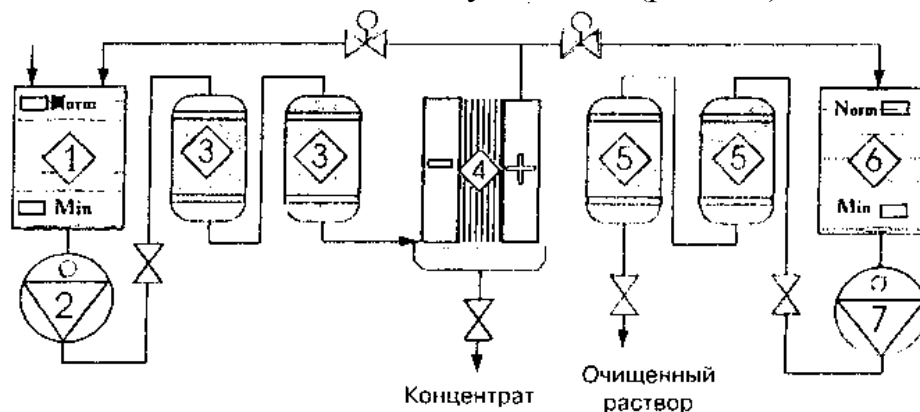


Рис. 6.3. Установка очистки промышленных стоков: 1 – емкость для исходного раствора; 2 – насос; 3 и 5 – реактор с углеродсодержащим сорбентом; 4 – электроосмотический аппарат; 6 – емкость для предварительно очищенного гальваностока; 7 – насос

За период длительных испытаний содержание основных тяжелых металлов в исходных гальваностоках изменялось в широком диапазоне, поэтому четких закономерностей по сорбции различных металлов установлено не было. Однако большая часть сорбентов из отходов, а также некоторые карбонизаторы обеспечивали высокую степень очистки гальваносток. В большинстве случаев наибольшая степень очистки отмечалась в первый час «работы» сорбентов (табл. 6.10).

Результаты очистки гальваностокков гранулированными сорбентами

Сорбент	Сток	Содержание элементов в стоке, мг/л				
		Fe	Zn	Cu	Cr	Al
Из древесных отходов	Исходный	27	10	0,3	9	5
	После очистки сорбентом в течение 1 ч	0,5	0,2	<0,01	0,3	0,2
	Степень очистки, %	98,15	98,0	97,0	96,7	96,0
	После очистки сорбентом в течение 4 ч	0,05	0,02	<0,01	0,15	0,1
	Степень очистки, %	99,1	99,0	97,0	98,3	98,0
Из лигнинов	Исходный	1,5	16,5	0,01	0,8	0,02
	После очистки сорбентом в течение 1 ч	0,06	0,15	<0,01	0,1	<0,01
	Степень очистки, %	96,0	99,1	0,0	88,0	50,0
	После очистки сорбентом в течение 2 ч	0,25	1,5	<0,01	0,25	<0,01
	Степень очистки, %	Сорбент насыщен тяжелыми металлами				

При сорбировании ионов тяжелых металлов, которые при сжигании углеродсодержащих сорбентов могут перейти в продукты сгорания, целесообразно их накапливать для использования как составную часть катализаторов или для компактного захоронения.

В материале приведены закономерности сорбционного извлечения из воды ионов ТМ, встречающихся в промышленных сточных водах (меди (II), кадмия (II), свинца (II)) с помощью нетрадиционных сорбентов: горелой породы, базальтового волокна и композиционного сорбента на основе отходов алюминиевого производства [124]. Для повышения эффективности очистки сточных вод были разработаны методы модифицирования этих материалов различными модификаторами.

Горелая порода (ГП) – высокопористый отход угольного производства, твердый остаток от самосгорания угольных терриконов, широко распространенный в угольных регионах. По химическому составу это кремнезем с примесью оксидов алюминия и железа. В качестве объекта исследований выбрана ГП (общая пористость 52...60 %) месторождения "Дальние горы" г. Киселевска, имеющая следующий состав, %: 68,2 SiO₂; 21,5 Al₂O₃; 4,7 Fe₂O₃; 5,6 остальное. Большие запасы, особые физико-химические характеристики, дешевизна, возможность регенерации и утилизации природных и модифицированных сорбентов делают экономически целесообразным их применение в процессах очистки питьевой и технологических вод.

Базальтовое волокно (БВ) получают из расплава базальта и других магматических пород основного типа способом раздува первичного волокна. БВ представляет собой "ковер", состоящий из слоев хаотично расположенных штапельных волокон толщиной до 3 мкм, соединяющихся за счет сил естественного сцепления. Химический состав БВ следующий, %: 47,8 SiO₂; 15,85 Al₂O₃; 8,9 CaO; 6,3 FeO; 5,8 MgO; 15,4 остальное. Материал несгораем, невзрывоопасен и экологически чист. Однако его потребление ограничено из-за недостатка информации по квалифицированному применению. Наиболее

широко его используют в качестве теплоизолятора.

Композиционный минеральный сорбент (KS-C) – материал, основным компонентом которого являются отходы, которые образуются на стадии электролиза при производстве солей алюминия. В качестве одного из способов промышленной переработки таких отходов предложена технология получения композиционного сорбента. Для этого отходы смешивали с глиной в соотношении 1:1 и прокаливали в печи ($t = 100...1200$ °C). Затем полученный сорбент охлаждали, измельчали и выделяли фракцию размером 1,5...2 мм.

Проведенные исследования показали возможность использования ГП, БВ и KS-C в процессах водоподготовки. Однако эффективность очистки воды от ТМ такими сорбентами недостаточна, поэтому с целью повышения сорбционной емкости необходима их дополнительная обработка. Была исследована возможность использования ряда веществ для химической модификации сорбционного материала. Модификацию проводили путем обработки сорбента раствором реагента, в результате которой на поверхности сорбента образовывались активные центры, способствующие сорбции ионов металлов. В качестве модифицирующих реагентов были выбраны растворы фосфата натрия (Na_3PO_4), карбоната натрия (Na_2CO_3) и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Сорбенты модифицировали выдерживанием в растворе реагента-модификатора в течение 1 ч.

Удельная емкость сорбционных материалов зависит от природы реагента-модификатора (табл. 6.11). Из таблицы следует, что сорбционная способность изучаемых сорбентов изменяется таким образом: сорбенты, модифицированные КМЦ, > сорбенты, модифицированные Na_3PO_4 или Na_2CO_3 , > немодифицированные сорбенты.

Таблица 6.11

**Зависимость сорбционной способности сорбента
от его природы и реагента-модификатора**

Сор- бент	Моди- фикатор	Коэффициент распределения, л/кг			Степень очистки, %		
		Cu^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
ГП	-	240	144,5	256,3	19,4	12,6	20,4
	Na_3PO_4	425	351,7	618,4	29,8	26,0	38,2
	Na_2CO_3	628	282,5	666,8	38,6	22,0	40,0
	КМЦ	839	552,4	3654,4	45,6	35,6	78,1
БВ	-	364,6	272,3	1087,0	26,8	21,4	52,2
	Na_3PO_4	548,5	328,1	5454,3	35,4	24,7	84,5
	Na_2CO_3	400,4	409,9	2321,0	28,6	29,0	69,9
	КМЦ	752,2	751,8	89096,0	42,9	42,9	98,9
KS-C	-	385,6	235,1	406,5	28,3	19,1	28,9
	Na_3PO_4	799,9	412,5	1370,3	43,8	29,2	57,8
	Na_2CO_3	799,9	317,5	1045,2	43,8	24,1	51,1
	КМЦ	1794,8	524,4	5414,1	64,2	34,4	84,4

Немодифицированные сорбенты располагаются следующим образом: БВ > KS-C > ГП для Pb^{2+} и Cd^{2+} ; KS-C > БВ > ГП для Cu^{2+} . Максимальная степень очистки от Cu^{2+} (64,2%) достигается при использовании KS-C, Cd^{2+} (42,9 %) и Pb^{2+} (98,9 %) – при использовании БВ, модифицированного КМЦ.

Поглощение ионов металлов описанными сорбентами протекает с разной

скоростью, о чем свидетельствуют проведенные кинетические исследования.

Кинетические исследования показали, что время достижения равновесия при извлечении ионов ТМ определяется главным образом природой сорбента. При использовании ГП и KS-C в немодифицированном виде и после модификации растворами фосфата и карбоната натрия распределение ионов металла между раствором и сорбентом устанавливается за 5 — 20 мин, а при использовании немодифицированного БВ и всех сорбентов, модифицированных КМЦ, в среднем за 1 ч.

Весьма эффективными для очистки вод являются сорбенты из вторичных материальных ресурсов — отходов сельского хозяйства и деревоперерабатывающей промышленности — фитосорбенты [125].

Исследование сорбционной способности фитосорбентов по отношению к радионуклидам, содержащимся в подземных водах и открытых промышленных водоемах, показало, что, используя только сорбенты, решить проблему очистки сильноминерализованных радиоактивных вод, например, шлейфовых вод оз. Карачай, невозможно.

Тем не менее при оптимизации количества фитосорбента степень сорбции стронция-90 — основного радиоактивного компонента этих вод — достигала 60 %.

При очистке вод открытых водоемов были получены хорошие результаты. Так, при высокой дозировке фитосорбента ФС-728 (10...12 мг/мл) степень сорбции цезия-137, который был внесен в пробу воды из оз. Иртяш, достигала 91 %. Однако авторы считают, что для сорбции цезия целесообразнее использовать сорбенты, более специфичные по отношению к цезию, например ферроцианиды или модифицированные фитосорбенты [125]. Более высокие результаты были получены при очистке вод открытых водоемов от стронция-90. При оптимизации дозировки фитосорбента степень сорбции достигала 100 %.

Проведенные исследования показали, что дезактивацию сильноминерализованных радиоактивных вод, каковыми являются подземные воды оз. Карачай, невозможно осуществить за один прием. В частности, сорбционной очистке должно предшествовать обессоливание. Для этих целей можно использовать промышленные установки, укомплектованные ультрафильтрационными и обратноосмотическими аппаратами. ЗАО "Фильтропор-Групп" под руководством д-ра техн. наук В.А. Лялина разработало и выпустило установку "Водопад WU" (рис. 6.4), которая отличается от существующих сочетанием биологических, химических и физических методов очистки с мембранными и сорбционными процессами. После очистки вода возвращается в промышленные водоемы, а использованные сорбенты утилизируются.

Проведенные исследования показали, что фитосорбенты типа ФС-710 и ФС-728 можно с успехом использовать при решении широкого круга проблем, начиная от дезактивации низкоактивных жидких радиоактивных отходов и закачивая очисткой воды из питьевых и промышленных водоемов до соответствующих норм качества.

Поиск новых технических решений и новых материалов для извлечения 3х валентного мышьяка особенно актуален, т.к. существующие в настоящее время технологии водоподготовки и очистки сточных вод не обеспечивают снижения концентрации до уровня ПДК (50 Мкг/л) [126]. Во многих европейских странах и в США готовят проекты по снижению ПДК до 10 мкг/л.

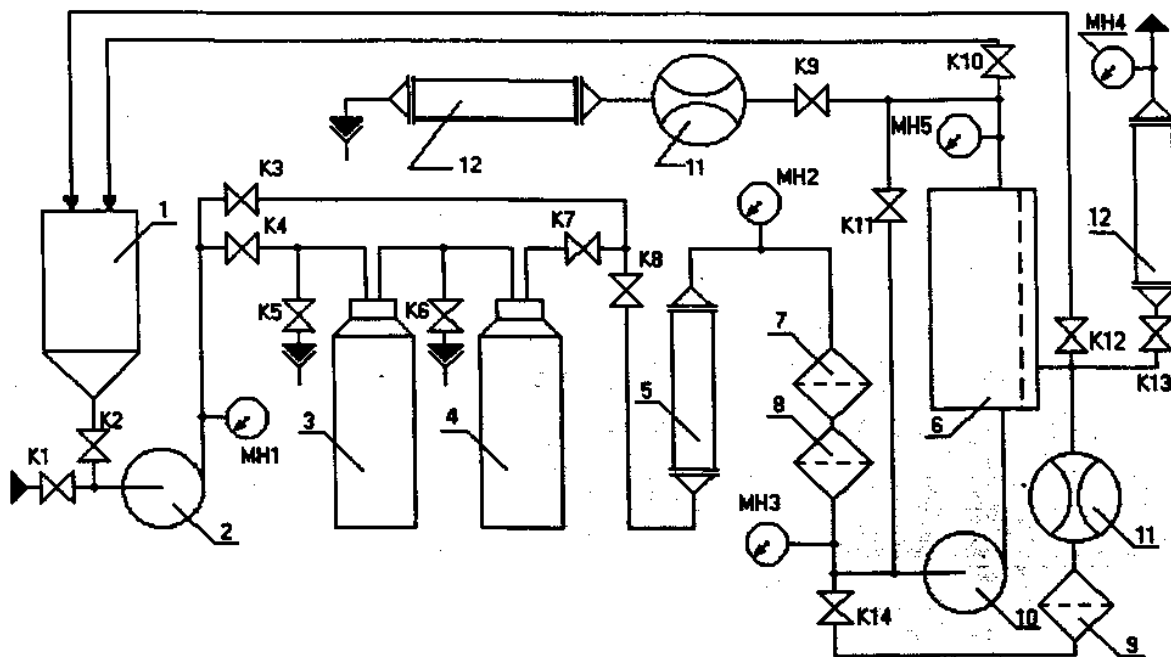


Рис. 6.4. Универсальная установка для очистки воды «Водопад WU»: 1 – емкость для регенерационного раствора; 2 – насос; 3 – аппарат для удаления железа; 4 – аппарат для удаления свободного хлора; 5 – аппарат для стабилизации состава подаваемой воды («активатор»); 6 – мембранный аппарат; 7 – фильтр грубой очистки; 8 – фильтр тонкой очистки; 9 – фильтр стерилизующий; 10 – насос; 11 – расходомер; 12 – аппарат для удаления радионуклидов; K1 – K14 – краны; MH1 – MH5 – манометры.

В регионах (Тайвань, Чили, Аргентина, ЮАР) в поверхностных и грунтовых водах которых мышьяк содержится в больших количествах (250...1100 мкг/л), проблема очистки питьевой воды до санитарных норм существует до настоящего времени.

Авторы [126] исследовали сорбционную способность фитосорбентов 728 (из древесных опилок), 744 и 745 (из солодовых ростков), 761 и 762 (из ячменной шелухи) относительно мышьяка. По эффективности сорбенты можно расположить в такой последовательности:

$$762 > 745 > 728 \sim 761 > 744.$$

Все исследованные фитосорбенты достаточно эффективно сорбируют мышьяк при его концентрации >1 г/л, т.е. при таких высоких концентрациях, когда ионы $A_s(II)$ удаляются из стоков, как правило, методами реагентной обработки.

Значение ПДК при очистке стоков фитосорбентом 728 было достигнуто при pH – 2, фитосорбентом 761 при pH – 3, фитосорбентом 745 при pH – 5...8, всеми сорбентами при pH 7-8.

Исследована биосорбция ионов тяжелых металлов живыми клетками бактериальных штаммов *Baccillus cereus* B4368 и *Alcaligenes rutrophus* CH34, обладающими различными механизмами устойчивости к тяжелым металлам [127]. Показано, что эффективность биосорбции зависит от вида использованной биомассы и типа защитных реакций бактерий на действие тяжелых металлов. Вариантами биотехнологической обработки сточных вод служит реактор «кипящего слоя».

Глава 7

Очистка сточных вод, содержащих соединения тяжелых металлов, с помощью комбинированных методов очистки

«Для охраны водных ресурсов необходимы усиленные научные исследования, подготовка специалистов и разъяснительная работа среди населения.

Каждый из нас обязан ради блага всех расходовать воду экономно и с толком.

Значительную роль в сохранении водных запасов играет растительный покров, особенно лес.

Вода не знает границ. Поэтому в ее охране и использовании необходимо международное сотрудничество»

Водная хартия

6.05.1976 г., Европарламент, г. Страсбург

Охрана от загрязнения водных ресурсов и рациональное их использование в Украине относятся к приоритетным вопросам. В решении этой важнейшей экологической и экономической проблемы должно особое внимание уделяться очистке промышленных сточных вод от солей ТМ. Большинство промышленных предприятий имеют гальванические производства, сточные воды которых составляют половину промышленных стоков, содержащих соли ТМ. Систем замкнутого водооборота не имеют 95 % крупных предприятий. На каждом шестом предприятии не осуществляются мероприятия по обезвреживанию промышленных сточных вод. Продолжается сброс в канализацию соединений ТМ.

Выше уже рассматривались различные отдельные, а иногда и совместимые методы очистки сточных вод, содержащих соединения ТМ. Комбинированные методы являются потенциально экологически наиболее совершенными и чистыми, так как при их использовании возможна полная очистка от различных загрязняющих веществ, в том числе и от различных соединений ТМ. В последние годы резко расширились мембранные методы, вследствие разработки новых типов высокоэффективных полимерных и керамических мембран; для доочистки стоков до норм ПДК стали применять сорбционные методы на базе новых сорбентов и т.д.

За рубежом в последнее время широко используют для очистки промывных вод гальванических производств мембранные методы, в частности обратный осмос. Это позволяет не только дешево и эффективно очищать такие воды до норм сброса в открытые водоемы, но и с помощью полученных фильтратов (пермеатов) создавать замкнутые системы водоснабжения. Однако при этом возникает проблема в утилизации концентратов солей (ретентатов), которые при этом образуются. Представлена работа, которая посвящена разработке технологии малоотходной очистки промывных вод гальванопроизводств обратным осмосом с рациональным соединением с другими методами водоочистки [128].

Установлено, что для очистки промывных вод гальванопроизводств от катионов ТМ до определенных норм необходимо использовать мембрану типа МГА-100 (г. Владимир, Россия). Полученные ретентаты целесообразно использовать для приготовления рабочих растворов гальванических ванн. Для этого их необходимо предварительно очищать от специальных добавок в

электролите, а также от коллоидных и механических загрязнений, которые образуются при электролизе. В зависимости от характера загрязнений необходимо использовать ультрафильтрацию, сорбцию и др.

Разработана принципиальная технологическая схема для очистки промывных вод гальванопроизводств, которые содержат смесь ионов ТМ, что характерно для большинства предприятий Украины (рис. 7.1), которая объединяет методы обратного осмоса и гальванокоагуляцию.



Рис. 7.1. Технологическая схема малоотходной очистки промывных вод, содержащих смеси ионов ТМ

Разработана технология локальной малоотходной очистки промывных вод, содержащих ионы CrO_4^{2-} , обратным осмосом в сочетании с другими методами: ультрафильтрацией и электродиализом (рис. 7.2) [128].

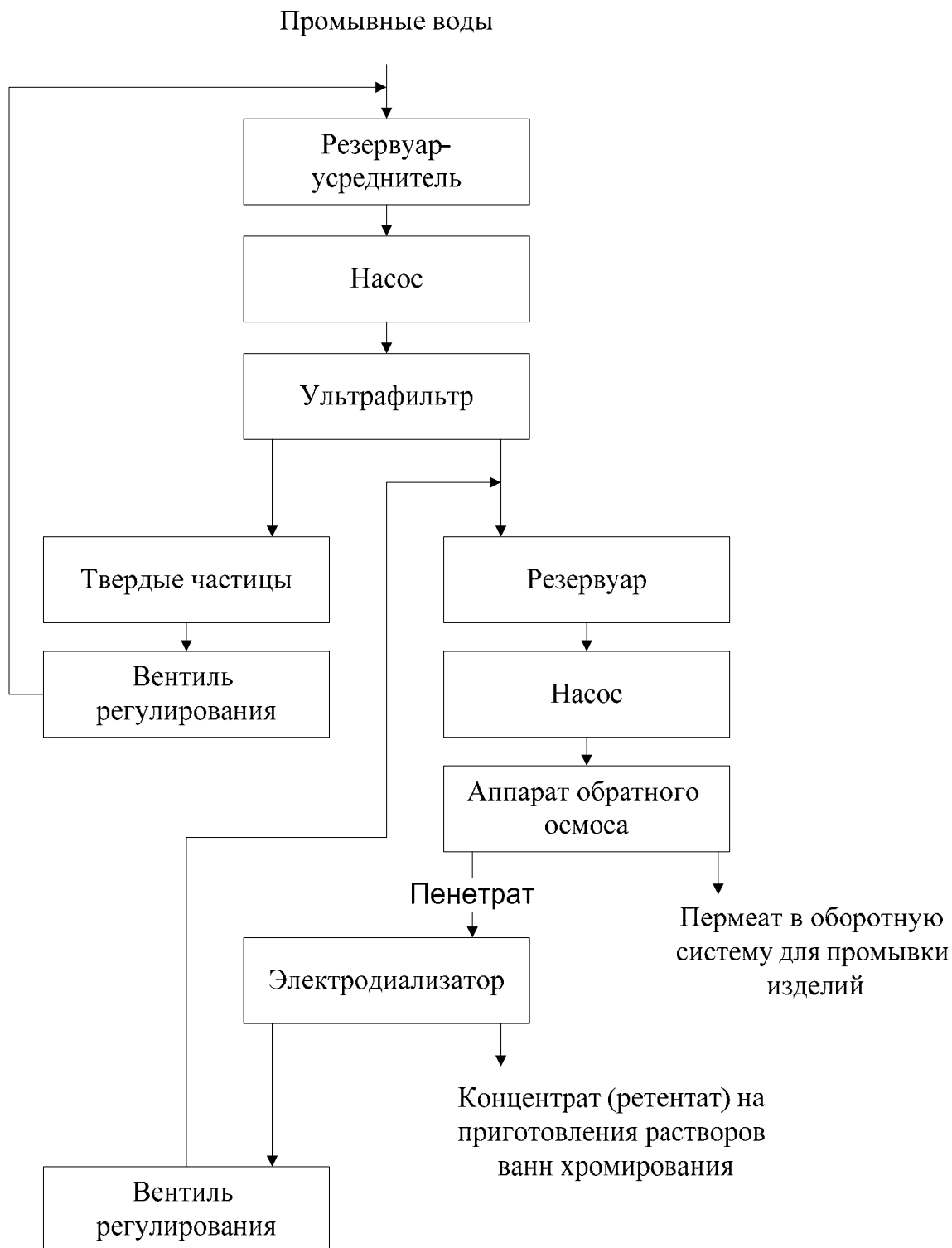


Рис. 7.2. Технологическая схема локальной очистки промывных вод, содержащих ионы CrO_4^{2-} .

Срок эксплуатации ацетатцеллюлозных и ионообменных мембран при этих условиях 2-3 года. Периодически, в зависимости от продолжительности фильтроцикла, мембраны необходимо регенерировать специальными растворами.

Данная технология прошла испытания на Каменск-Подольском механическом заводе (очистка от анионов $Cr_2O_7^{2-}$ и внедрена на НВО им. Королёва С. П. (г. Киев).

В последнее время для повышения качества очистки сточных вод некоторые их виды стараются выделить в отдельную линию, например, никельсодержащий сток [129]. В этом случае, а также для производств с узкопрофильной гальваникой появляется возможность создания локальных систем эффективной очистки непосредственно на гальванических участках. Никелирование — популярный и широко применяемый гальванический процесс. Никелевые покрытия отличаются высокой коррозионной стойкостью, хорошими механическими свойствами и привлекательным видом.

Схема линии никелирования гальванического производства представлена на рис. 7.3. Непременным условием успешного проведения гальванических операций является тщательная очистка поверхности изделия. Удаление смазочных загрязнений происходит в ванне обезжиривания 1, как правило, содовым раствором. В некоторых случаях после химического обезжиривания дополнительно применяют электрохимическое. После обезжиривания и промывки 2 изделия горячей и холодной водой для обеспечения полной активации поверхности применяют травление 3, в результате чего с металлического изделия удаляется слой окислов. Эта операция осуществляется, преимущественно в серной кислоте при 50-60°C. После холодной промывки 4 изделие поступает в ванну никелирования 5. Основными компонентами любого электролита никелирования являются: соль никеля — источник ионов, осаждающихся на катоде; соли способствующие повышению электропроводности и депассивации никелевых анодов; буферные соединения, поддерживающие определенный уровень pH раствора электролита. Широко применяемый в гальванике стандартный электролит матового никелирования имеет следующий состав, г/л: $NiSO_4$ — 150-200; $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$ — 30-40; H_3BO_3 — 30-40; $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ — 60-80.

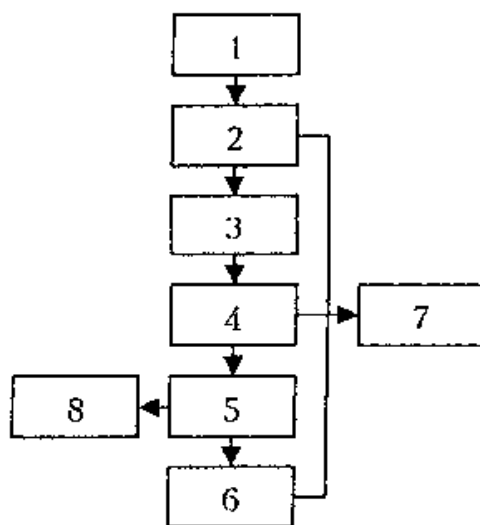


Рис. 7.3. Технологическая схема линии никелирования

Величина pH электролита поддерживается в пределах 4,5-5,5. Электролиз проводится при температуре 20-55°C. Для получения блестящих покрытий в

раствор электролита добавляют специальные органические добавки (бутинил, сахарин и др.). После операции никелирования следует промывка изделия 6 для удаления с поверхности компонентов электролита. В настоящее время успешно применяется многокаскадная противоточная промывка, которая при оптимальном числе ванн в каскаде обеспечивает существенное сокращение количества промывных вод.

Таким образом, линия никелирования имеет два вида сточных вод: мало-концентрированные промывные воды 7 и концентрированный отработанный электролит 8, сбрасываемый с периодичностью один раз в месяц. Ежемесячная сменяемость раствора ванны никелирования обусловлена ее постепенным загрязнением различными примесями, в первую очередь железом, т.к. покрытия наносятся, как правило, на стальные изделия. Содержание железа в растворе электролита должно быть не более 0,1 г/л; превышение этого значения приводит к хрупкости покрытия и является причиной сильного питтинга.

Сброс в канализацию высококонцентрированного раствора отработанного электролита недопустим, а проблема его качественной очистки, которая предусматривает извлечение соединений железа из раствора и регенерацию электролита в настоящее время практически не решена. Проблема отработанного электролита на предприятиях обычно решается следующим образом: концентрированный раствор поступает в резервуары-наполнители откуда порциями добавляется в промывные сточные воды. Такая система обезвреживания отработанного электролита экономически не рациональна, загрязняет промывную воду и не позволяет вернуть в производство соединения никеля.

Авторами [129] предложена технология очистки отработанного электролита никелирования предусматривающая селективное извлечение из него соединений железа и повторное использование очищенного концентрированного раствора в производстве. Принципиальная схема такой обработки представлена на рис. 7.4. Отработанный электролит из ванны никелирования 1 поступает в реактор 2, где к нему при 75°C добавляется алюмосиликатный реагент 3, который связывает в нерастворимое соединение железо, находящееся в растворе. Образовавшийся осадок отделяется на фильтре 4. В дальнейшем этот осадок 5 может быть использован в производстве стройматериалов. Фильтрат 6 после химического анализа корректируется по основным компонентам для повторного использования в качестве электролита никелирования. При наличии органических примесей фильтрат обрабатывают активированным углем.

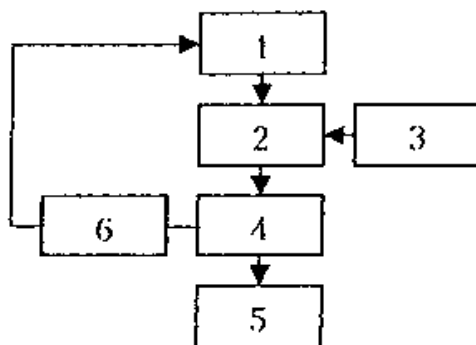


Рис. 7.4. Схема регенерации отработанного электролита

Промывные сточные воды линии никелирования имеют рН 4, концентрацию взвешенных веществ до 50 мг/л, а тяжелых металлов до 100 мг/л. Существующие на отечественных предприятиях технологические схемы обезвреживания промывных сточных вод не предусматривают возможности выделения, концентрирования и регенерации ценных компонентов, в первую очередь никеля.

Реализация технологии извлечения металла из стоков гальванического производства методом обратного осмоса, ультрафильтрации, электродиализа требует сложной аппаратуры и в некоторых случаях экономически невыгодна для очистки больших объемов воды.

При разработке системы обезвреживания промывных вод линии никелирования авторами предложены два альтернативных варианта, каждый из которых позволяет вернуть в производство соли никеля и таким образом компенсировать потери электролита никелирования. Первый вариант базируется на сорбционной очистке. Его технологическая схема приведена на рис. 7.5. На первой стадии очистки происходит удаление из промывной воды 1 взвешенных веществ на скорых песчаных фильтрах 2, на второй — органических загрязнений на сорбционных фильтрах 3 с загрузкой из гранулированного активированного угля. Далее ионы тяжелых металлов (никеля и железа) извлекаются из раствора на катионите в Н-форме 4. Периодическая регенерация 5 ионообменного фильтра осуществляется 5 %-м раствором серной кислоты 6. Последующая переработка элюата 7 производится по схеме очистки отработанного электролита (рис. 7.2). Данная технология позволяет получить очищенную воду 8, регенерировать дефицитный никель и исключить загрязнение водоемов токсичными веществами.

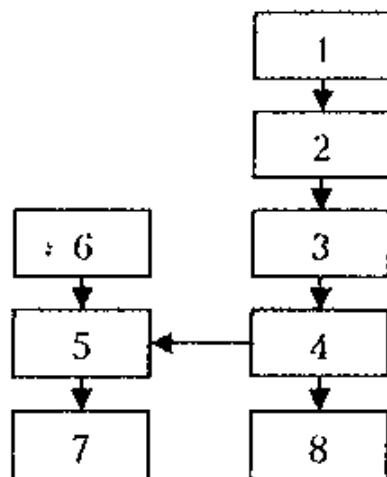


Рис. 7.5. Схема сорбционной очистки промывных вод

По второму способу очистки (рис. 7.6) промывные сточные воды 1 поступают в реактор 2, в который добавляется 30 %-й раствор пероксида водорода 3 из расчета 5 см³ на 1 л очищаемой воды. При 50 °С в реакторе H₂O₂ окисляет соединения двухвалентного железа в трехвалентное, а также большинство органических загрязнителей. Эти химические реакции протекают довольно активно, так как их катализируют ионы тяжелых металлов.

Для извлечения ионов Fe³⁺ из раствора необходима его нейтрализация до рН 6. В качестве реагента-нейтрализатора авторами предлагается использо-

вать основной карбонат никеля 4 (рис. 7.6), который выделяется в хвосте рассматриваемого метода очистки.

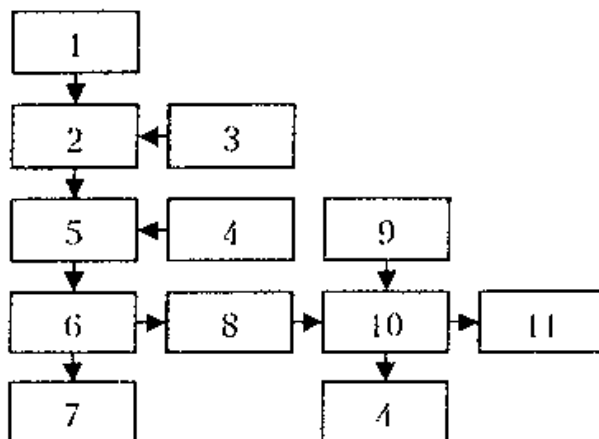


Рис. 7.6. Схема реагентной очистки промывных вод

В результате нейтрализации в реакторе 5 образуется осадок $Fe(OH)_3$, который имеет развитую поверхность и способен сорбировать примеси, оставшиеся в растворе, что увеличивает эффект очистки. На фильтре 6 удаляется осадок $Fe(OH)_3$ 7, который утилизируется, а фильтрат 8 обрабатывается 20 %-м раствором соды 9. При 60°C и pH 8,3 в реакторе 10 образуется кристаллический осадок основного карбоната никеля $x Ni(OH)_2 \cdot y NiCO_3 \cdot z H_2O$. Наличие в растворе H_2O_2 значительно увеличивает скорость осаждения и фильтрационные характеристики, понижает влажность осадка более чем на 10 %. После очистки вода 11 соответствует требованиям нормативных документов и может сбрасываться в канализацию. Раствор, полученный после растворения основного карбоната никеля в 20 %-й серной кислоте, можно использовать для доукрепления ванн никелирования.

Разработана полностью автоматизированная технологическая схема очистки феноловых сточных вод производства консервной жести с использованием $NaClO$ и H_2O_2 [130]. Предложена технология ступенчато-дискретного введения реагентов для регулирования величин pH и Eh сточных вод для окисления фенолов и применением в качестве катализатора ионов Sn^{2+} . использован комбинированный непроточный смеситель-реактор-отстойник для окисления фенола и осаждения олова.

Изучены процессы мембранного разделения растворов, содержащих ионы тяжелых металлов ($Cr(VI)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Pb(II)$) методом комплексообразования/ультрафильтрации [131]. Показана перспективность использования последнего для очистки вод, образующихся в процессах кондиционирования осадков городских сточных вод, с целью последующего использования осадков в сельском хозяйстве в качестве удобрений.

Водоочистной комплекс «Элион-М» предназначен для очистки промывных вод гальванических цехов от ионов тяжелых металлов и отработанных технологических водных растворов на предприятиях машиностроительного комплекса [132].

Водоочистной комплекс обеспечивает необходимые фазоводисперсные пре-

вращения примесей за счет электрохимических процессов, их извлечения путем флотации, осветления и фильтрования, электрохимическое получение кислоты и щелочи из очищаемых водных растворов, а также их обеззараживание. Элементы комплекса гидравлически взаимосвязаны, что обеспечивает оптимальные условия его функционирования. Габариты комплекса в 2-3 раза меньше по сравнению с аналогами равной производительности, материалоемкость и энергоемкость снижаются на 20...30 %, затраты ручного труда на обслуживание – на 50...70 %.

Водоочистной комплекс «Элион» выполнен по блочно-модульному принципу, что позволяет компоновать его с учетом конкретных условий применения и возможностей потребителя.

Водоочистной комплекс «Элион» получил наиболее широкое применение при очистке промывных вод гальванических цехов.

В этом случае при компоновке комплекса используются следующие блок модули:

- М1 – электролизер-реактор;
- М2 – флотатор-осветлитель;
- М3 – флокулятор-фильтр;
- М4 – гидроробот;
- М5 – электрокорректор;
- М6 – электроконцентратор;
- М7 – электрогенератор хлора;
- М8 – устройство газонасыщения;
- М9 – устройство сбора шлама;
- М10 – устройство обезвоживание и сушки шлама.

Таблица 7.1

Основные модификации блока М1 установок «Элион»

Наименование блока М1	Характеристика блоков-модулей	Назначение блоков-модулей
«БЭГМА-Р» («БЭГМА-Н»)	Бездиафрагменный с растворимыми (нерастворимыми) плоскопараллельными электродами и карманом «газового слоя»	Для восстановления шестивалентного хрома, обесцвечивания красителей, насыщения жидкости электролитическим газом
«ДЭГМА-С» («ДЭГМА-В»)	Диафрагменный, статический (динамический), вращающийся, с металлической засыпкой в качестве электродов	То же, что и «БЭГМА» без насыщения газом. Обеспечивает генерацию ионов железа Fe (II), Fe (III) или их смесь в различном соотношении
«КАГМА-С» («КАГМА-В»)	Контактный, комбинированный, статический (динамический, вращающийся), с металлической засыпкой в качестве электродов	То же, что и «БЭГМА» обеспечивает повышение концентрации генерируемых ионов металла в обрабатываемой воде
«ДЭКТА-С» («ДЭКТА-В»)	Диафрагменный, комбинированный, -статический (динамический) с металлической засыпкой в качестве электродов	То же, что и «БЭГМА» обезвреживание фторидов в воде

Выбор блоков-модулей и их комбинация зависят от видов технологического процесса основного производства, качеств исходной воды и состава примесей.

В качестве блока М1 применяются электрореакторы с растворимыми стальными анодами или растворимой металлической засыпкой а при отсутствии в смеси промывных вод шестивалентного хрома – электрореакторы с малоизнашивающими анодами.

Блоки М2 («Флотос») и М3 и Флок-фил») обеспечивают выделение нерастворимых примесей из воды за счет процессов флотации, осветления, флокуляции и фильтрования. Компоновка блоков м» и М3 может быть горизонтальной или вертикальной. Горизонтальная компоновка применяется при ограниченной высоте помещения, в котором размещается водоочисткой комплекс, вертикальная – при достаточной высоте помещения к ограниченной производственной площади очистных сооружений.

При помощи блока М4 (гидроробот «Аквароб») осуществляется принудительная периодическая регенерация фильтрующего материала в блоке М3, а также удаление осадка из блоков М1 и М2.

Таблица 7.2

Основные модификации блока М4 установок «Элион»

Наименование блоков М4	Характеристика блоков-модулей	Назначение блоков модулей
Гидроробот «Аквароб» (АР-1)	Сифонного типа с гидростатическим управлением	Регенерация фильтрующего материала, сброс первых порций фильтрата, промывка дренажной системы фильтра
«Аквароб» (АР-2)	То же, что и АР-1	То же, что и АР-1 с устройством для периодического (непрерывного) сброса осадка из блока М2
«Аквароб» (АР-3)	То же, что и АР-2 (с возможностью электронного управления)	То же, что и АР-2 с устройством для периодического (непрерывного) сброса осадка из блока М1 и пульсирующего режима его работы

Блок М5 («Экор») предназначен для безреагентного электрохимического корректирования рН и Eh очищенной воды, а также для получения кислоты и щелочи, используемых в блоке М1 или других блоках.

Таблица 7.3

Основные модификации блока М5 установок «Элион»

Наименование блоков М4	Характеристика блоков-модулей	Назначение блоков модулей
Электрокорректор рН и Eh «Экор Ф»	Диафрагменный, фильтр – пресного типа с инертной диафрагмой	Для корректирования рН и Eh воды в пределах рН=2,5-11,5 и Eh=(-0,8-1,2). А при низком солесодержании (0-200 мг/л) и концентрации хлоридов менее 20 мг/л

«Экор-П»	Диафрагменный, рамный, погружного типа с инертной диафрагмой	То же, что и «Экор-Ф» а также получения кислоты и щелочи при высоком солесодержании (более 200 мг/л) и концентрации хлорида более 20 мг/л
«Экор-К»	Диафрагменный, контактный, с металлической засыпкой в качестве электродов	То же, что и «Экор-Ф» и «Экор-П» с дополнительным обессоливанием воды

Блок М6 («ЭКОН») обеспечивает извлечение хорошо растворимых солей из обрабатываемой воды с одновременным электрохимическим корректированием рН и Eh воды. При этом общее солесодержание снижается на 40...50 %, в том числе содержание хлоридов – 20...40 %, сульфатов – на 30...50 %, нитратов – 10...30%. Блок М5 применяется при создании замкнутых систем водного хозяйства и выполняется в двух модификациях: диафрагменного и контактного типа.

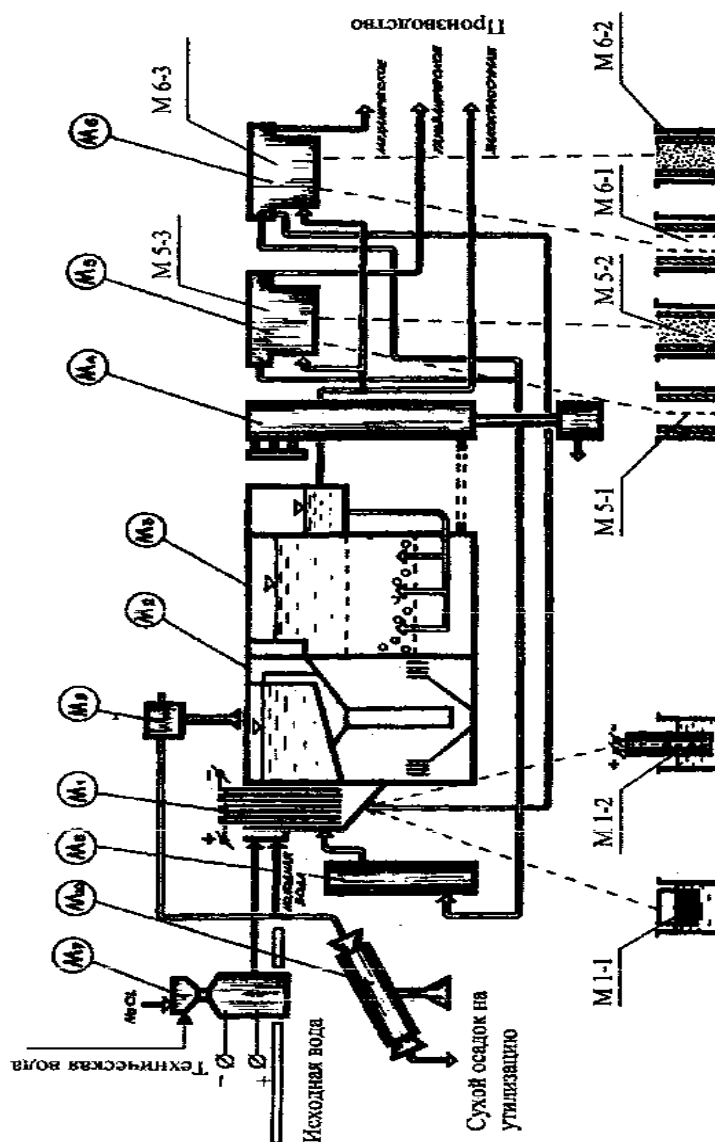


Рис. 7.7. Блочно-модульная схема БМВК «Элион-М»

Блок М7 («Оксиген») предназначен для обезвреживания цианосодержащих вод за счет генерации электролитического хлора при электролизе раствора

поваренной соли, Расход соли снижен в блоке М7 в 3-4 раза по сравнению с известными устройствами. Щелочь, дополнительно генерируемая в блоке М7, используется при обеззараживании цианосодержащих растворов.

Блок М8 («Сатурн») обеспечивает получение 1 азотжидкостных растворов, используемых для интенсификации процессов превращения примесей в блоке М1 и флотации в блоке М2.

Блок М9 предназначен для съема шлама с поверхности воды в блоке М2.

Блок М10 обеспечивает обезвоживание и сушку шлама с целью его последующего захоронения или утилизации. В качестве блока М10 может быть использовано серийно выпускаемое оборудование, предназначенное для этих целей.

Основное оборудование водоочистного комплекса (за исключением блоков М1, М5, М6) выполняется в обычном исполнении без устройства специальных антикоррозионных покрытий, а также не требует применения дефицитных материалов, реагентов, арматуры и т. п.

Качество очищенной воды допускает повторное использование ее в замкнутом цикле водного хозяйства гальванического цеха, а также сброс в производственную канализацию. Возможно получение качества очищенной воды по требованию заказчика. Себестоимость 1 м² гальванического покрытия при очистке промывных вод на водоочистном комплексе «ЭЛИОН» снижается на 5...10 %.

Водоочистной комплекс «ЭЛИОН» прошел испытание на Ленинградском оптико-механическом объединении (ЛОМО), Талдомском заводе «Промсвязь» и успешно эксплуатируется на Орловском заводе «Стекломаш», Киевском заводе «Геофизприбор», Московском автомобильном заводе им. Лихачева (ЗИЛ), Тираспольском заводе «Точлитмаш», Львовском ПО «Орбита», Одесском заводе «Медлабортехника» и др.

Длительная эксплуатация комплекса показала его высокую надежность в работе и простоту в эксплуатации. Образующиеся твердые отходы по своему составу и качеству пригодны для утилизации в металлургической промышленности.

На Димитровградском автоагрегатном заводе (Россия) существует следующая схема промывки деталей после операции щелочного цинкования в цехе гальванопокрытий: ванна статической промывки и две каскадные противоточные ванны, в которых направление потока воды противоположно направлению движения деталей. Эта схема не обеспечивает полной очистки сточных вод реагентным методом.

Авторы [133] предлагают другую схему подачи воды на промывку деталей после операции цинкования. Для этого устанавливают пять ванн статической промывки, причем вода финишной промывки постоянно циркулирует через адсорбционную установку. Через определенное время вода из последней ванны переливается в предпоследнюю, из предпоследней - в предыдущую и т.д. Свежая вода наливается только в последнюю ванну в объеме суточного выноса. Вода же из первой ванны промывки поступает на установку электролитической очистки, где происходит разделение раствора на щелочь и воду. После очистки вода поступает в эту же ванну промывки, а щелочь – в ванну цинкования (рис. 7.8).

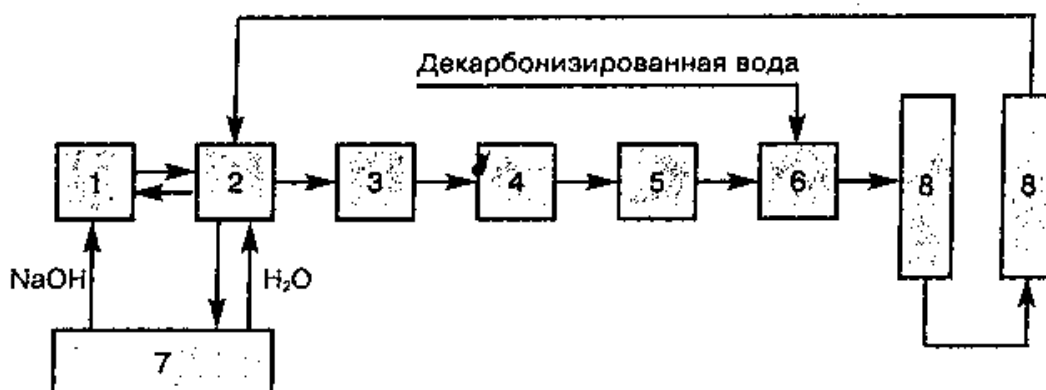


Рис. 7.8. Схема локальной очистки промывных вод в технологической цепочке щелочного цинкования: 1 – ванна щелочного цинкования; 2-6 – ванны статической промывки; 7 – установка электролитической очистки с мембранным фильтром; 8 – адсорбционные колонки с минеральным сорбентом.

Локальная очистная установка предназначена для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Она обеспечивает замкнутый цикл водоснабжения в гальваническом производстве, минимальный расход электролита за счет устранения выноса электролита с промывными водами.

Промывная вода, подаваемая на установку, должна иметь температуру не выше 30 °С, концентрация в ней тяжелых металлов <60 мг/л. Установка состоит из сорбционных колонок с минеральным сорбентом, марка которого зависит от состава промывных вод, концентрации очищаемых ионов и температуры раствора. Число колонок, последовательность их соединения (в сорбционном или фильтрующем режиме) зависят от объема стока и наличия механических примесей в очищаемой воде. Обычно первая колонка работает в адсорбционном режиме, последняя – в фильтрующем. Диаметр колонки рассчитывается в соответствии с требованиями технологического процесса, используемый материал определяется агрессивностью примесей в очищаемой воде. Обычно используют сталь 18Х18Н10Т (ГОСТ 7350-77). Колонки изготавливают из стекла или обычной стали с последующей антикоррозионной защитой. Загрязненная вода из последней ванны промывки подается в адсорбционную колонну с помощью насоса.

В описанной схеме локальной очистки проточные ванны и ванна улавливания заменены непроточными ваннами статической промывки. Первая ванна соединяется с емкостью, в которой находится электролит, что дает возможность постоянно компенсировать его потери (вынос, испарение). Очистка проводится в замкнутом режиме путем подключения установки локальной очистки к емкости для сбора жидкости в аварийном сбросе.

Через 1-2 года работы установки в непрерывном режиме сорбент насыщается катионами тяжелых металлов (при цинковании – ионами цинка), поэтому необходимо проводить его регенерацию. Сроки регенерации определяются анализом воды в последней ванне промывки.

Срок службы сорбента 2 – 5 лет, регенерировать его можно многократно.

Для регенерации используют 15 %-ный раствор серной кислоты. Полученный элюат (в небольших количествах) применяют для дальнейшей реге-

нерации, щелочь – для подпитки основной ванны цинкования, а также для приготовления растворов обезжиривания.

Срок окупаемости установки – 1 год.

Одной из основных проблем гальванического производства остается замена цианистого электролита бесцианистым.

Авторы [133] статьи провели исследования по применению бесцианистого электролита цинкования для получения цинкового покрытия, отвечающего всем техническим требованиям. Были выбраны два щелочных электролита цинкования: с блескообразователями НТЦР и "Цинкамин-02". Результаты лабораторных исследований (на стандартных стальных образцах размером 100х70 мм в ячейке Хулла) и производственных испытаний (на сложнопрофильных стальных деталях) показали, что на участках с низкими значениями плотности тока характеристики покрытия из электролита с добавлением блескообразователя "Цинкамин-02" сравнимы с характеристиками покрытия из цианистого электролита.

При испытаниях был использован очиститель ДС-ЦО, который связывает ионы металла в нерастворимые соли. Проведено сравнение влияния щелочных электролитов цинкования на содержание ионов цинка в сточных и промывных водах при нанесении гальванопокрытия с блескообразователями НТЦР, а также "Цинкамин-02" совместно с очистителем ДС-ЦО. Анализ проб воды показал, что использование щелочного электролита цинкования с блескообразователем "Цинкамин-02" совместно с очистителем ДС-ЦО снижает содержание ионов цинка в сточных водах с 1,25 до 0,5 мг/л и в ваннах улавливания с 16,2 до 7,8 мг/л. Экономический эффект от внедрения щелочного электролита цинкования с "Цинкамин-02" на предприятии составил 313 тыс. руб. (в ценах 2004 г.).

В РХТУ им. Д. И. Менделеева создан ряд принципиально новых, экологически безопасных ресурсосберегающих технологий на основе электрохимических методов водообработки в сочетании с мембранным, сорбционным и флотационным методами очистки сточных вод [134].

Для практического применения создан ряд многоцелевых установок (электрофлотокорректор, электрофлотатор-фильтр, электродиализатор) производительностью до 10 м³/ч.

Электрофлотокорректор предназначен для корректирования рН сточной воды и извлечения из нее ионов металлов и растворимых органических соединений, способных образовывать при изменении рН дисперсную фазу, например, фоторезист СПФ-ВЩ или грунтовку ВКФ-93.

Электрофлотокорректор состоит из мембранного электролизера, секции электрофлотационной очистки, разделенной перегородкой на две независимые камеры для увеличения производительности аппарата, пенно-сборного устройства, включающего скребковый транспортер для сбора образующегося пенного продукта и мотор-редуктор с устройством привода (рис. 7.9). Мембранный электролизер выполняется трехкамерным и обеспечивает разделение продуктов электродных реакций с помощью ионообменных мембран. В камерах мембранного электролизера и электрофлотационной очистки распо-

ложены блоки электродов, состоящие из катодов (коррозионно-стойкая сталь) и нерастворимых металлоксидных анодов ОРТА, ОКТА или ТДМА (титановая основа с активным поверхностным покрытием смесью оксидов титана, рутения, марганца и кобальта).

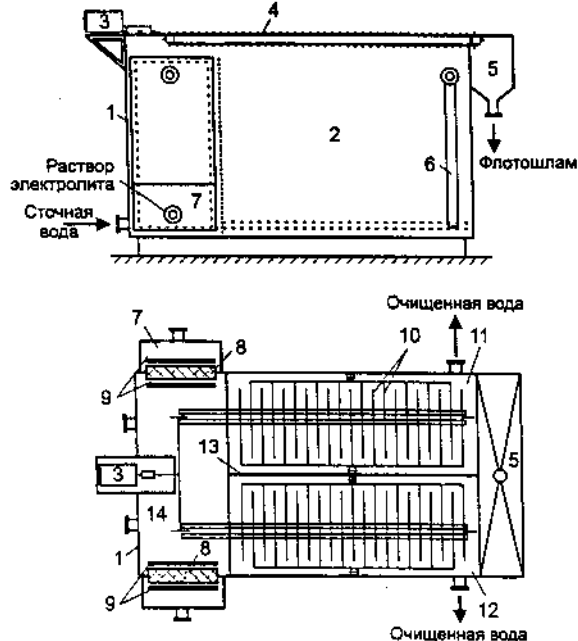


Рис. 7.9. Схема электрофлотокорректора: 1 — мембранный электролизер; 2 — секция электрофлотационной очистки; 3 — мотор-редуктор с устройством привода; 4 — скребковый транспортер; 5 — камера сбора флотошлама; 6 — водосборник; 7 — анодная камера; 8 — анионообменная мембрана; 9, 10 — электроды; 11, 12 — камеры секции электрофлотационной очистки; 13 — перегородка; 14 — катодная камера

Электрофлотокорректор работает следующим образом. При обработке сточной воды с рН 4-7 ее подают в катодную камеру мембранного электролизера. Скорость подачи сточной воды определяется в зависимости от состава и количества загрязнений и задается токовой нагрузкой на аппарате. Катодная камера отделена от анодных анионообменными мембранами МА-40. В катодной камере сточная вода электрохимически подщелачивается до величины рН, при которой протекают процессы образования дисперсных частиц гидроксидов металлов. Одновременно происходит их флотация пузырьками электролитического водорода, выделяющегося на катодах. Дальнейшая доочистка воды производится в секции электрофлотационной очистки, где осуществляется флотация частиц гидроксидов металлов электрохимически генерированными на электродах газовыми пузырьками водорода и кислорода. Очищенная вода поступает в водосборник, обеспечивающий постоянный уровень заполнения аппарата водой, откуда вытекает из установки. Всплывшая в процессе электрофлотации на поверхность воды дисперсная фаза загрязнений формируется в пенный слой (флотошлам), который пенно-сборным устройством сдвигают с поверхности воды в камеру сбора флотошлама, откуда он затем выводится из установки. В анодных камерах происходит образование кислотного раствора электролита — анолита, расходуемого впоследствии на изменение рН очищенной воды до нейтральных значений или на другие технологические нужды.

Аппарат работает в непрерывном режиме и обеспечивает извлечение из сточных вод в интервале рН 4-10,5 ионов металлов – Си (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II), Fe (II, III), Al (III), Cr (III) и др. (индивидуально или в смеси) в интервале исходных концентраций до 150 мг/л, растворимых органических загрязнений при исходной концентрации в единицах ХПК до 2000 мг/л, а также возврат до 40 % очищенной воды на повторное использование в технологический цикл. При очистке щелочных сточных вод и растворов регенерируется 80...85 % щелочи. Остаточная концентрация ионов металлов в очищенной воде составляет 0,5...5 мг/л, органических загрязнений 100...300 мг/л; эффект очистки по ионам металлов 90...95 %, по ХПК 85...95 % при продолжительности процесса 15...20 мин. Оптимальные параметры очистки: анодная плотность тока в камере мембранного электролизера 5 А/дм², в камере электрофлотации – 1 А/дм²; напряжение соответственно 15...20 и 6...8 В. Общий расход электроэнергии составляет 3,5...4 кВт·ч/м³, габариты аппарата 1400×1000×1115 мм. Для глубокой очистки сточных вод, содержащих органические загрязнения (нефтепродукты, красители, поверхностно-активные вещества) с концентрацией до 100 мг/л, ионы металлов до 20 мг/л в диапазоне значений рН 6-10,5, предназначен электрофлотатор-фильтр. Его работа основана на совмещении процессов электрофлотации и сорбции, что позволяет в одной установке одновременно извлекать: из воды загрязнения, находящиеся в виде эмульсий, взвешенных веществ и коллоидных частиц электрофлотацией, а загрязнения, находящиеся в растворенном виде, – фильтрованием, а также снижать интенсивность, окраски воды фильтрованием.

Электрофлотатор-фильтр (рис. 7.10) работает следующим образом. Сточную воду подают в камеру смешения, откуда она переливается через вертикальную перегородку в камеру флотации. В результате электролиза воды в камерах смешения и флотации идет выделение на поверхности электродов газовых пузырьков (водорода и кислорода), которые, поднимаясь вверх, взаимодействуют с частицами загрязнений и выносят их на поверхность воды, образуя пенный слой. Осветленная вода, проходя через угольный фильтр, расположенный в камере сорбции, очищается от растворенных органических загрязнений. Флотошлам с поверхности воды сдвигается пенно-сборным устройством в камеру сбора флотошлама, откуда затем выводится из установки.

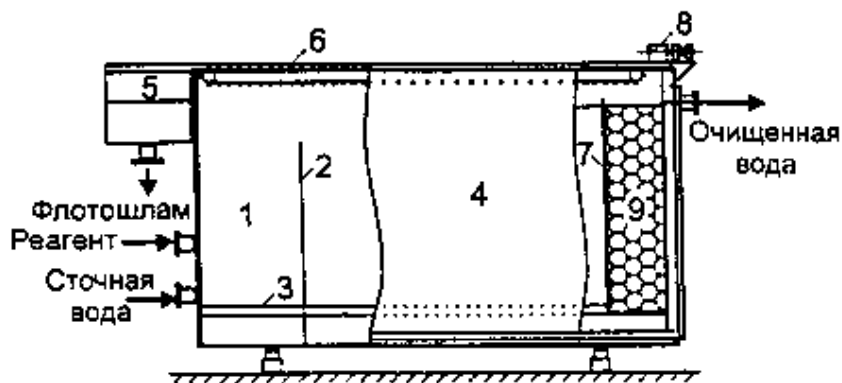


Рис. 7.10. Схема электрофлотатора-фильтра. 1 – камера смешения; 2 – перегородка; 3 – электроды; 4 – камера флотации; 5 – камера сбора флотошлама; 6 – скребковый транспортер; 7 – камера сорбции; 8 – мотор-редуктор; 9 – угольный фильтр

Интенсификация процесса очистки сточных вод осуществляется введением в очищаемую воду рабочих растворов реагентов. При очистке сточных вод, содержащих нефтепродукты, масла, жиры, ПАВ, красители, используются коагулянты (соли железа, алюминия). Для снижения содержания солей жесткости и ионов металлов в очищаемую воду вводят раствор щелочного реагента, содержащий фосфат-ионы, что приводит к образованию гидрооксифосфатов металлов, растворимость которых меньше, чем растворимость соответствующих гидроксидов металлов [2]. Ввод рабочих растворов реагентов осуществляется непосредственно в камеру смешения. Выбор схемы очистки, реагента и его дозы, материала загрузки фильтра зависит от химического состава сточных вод, исходной концентрации загрязнений и их фазово-дисперсного состояния, а также требуемой степени очистки. Применение электрофлотатора-фильтра позволяет снизить жесткость воды до 0,05...0,1 мг-экв/л, содержание ионов тяжелых металлов до 0,05...0,1 мг/л, органических загрязнений до 10...30 мг/л. Очищенная вода может использоваться для охлаждения оборудования и в системах оборотного водоснабжения.

Оптимальные параметры очистки: анодная плотность тока в камере смешения 1 А/дм², в камере флотации – 0,5 А/дм²; напряжение соответственно 8...10 и 6...8 В; общий расход электроэнергии 0,2...0,5 кВт-ч/м³ при продолжительности процесса 20...30 мин; расход реагента 1...5 г/м³; эффект очистки: по взвешенным веществам 100 %, по ХПК 98-99 %, по обесцвечиванию 70...85%. Габариты электрофлотатора-фильтра 2100×1115×1500 мм.

Положительные результаты, полученные при снижении содержания в сточных водах ионов тяжелых металлов, солей жесткости, органических примесей, позволили использовать электрофлотатор-фильтр на стадии подготовки воды для ее обессоливания с применением мембранного оборудования.

Для снижения солесодержания предназначен электродиализный аппарат. Он представляет собой установку фильтр-прессного типа, состоящую из пакетов, составленных чередующимися мембранами МА-40 и МК-40 на расстоянии 1,2 мм. Особенность конструкции электродиализатора заключается в том, что на краях мембранного пакета рядом с анодом и катодом установлены катионообменные мембраны. Во время работы аппарата идет электролиз воды, находящейся в приэлектродных камерах. На катоде выделяется газообразный водород, и в воде накапливается избыток гидроксил-ионов, которые не проходят в соседнюю камеру. На аноде образуется избыток водородных ионов, которые проходят через катионообменную мембрану и поступают в буферную камеру. Кислая среда предотвращает образование труднорастворимых осадков магния и кальция. Исходную воду подают в прианодную камеру, затем она последовательно проходит все дилуатные камеры и обессоливается.

Конструкция электродиализатора позволяет осуществить опреснение воды с одновременным снижением величины рН до нейтральных значений, получением растворов щелочи и смеси кислот. Объем обессоленной воды равен 97 % исходного. Содержание солей в воде после электродиализного обессоливания составляет 50...100 мг/л, такая вода по своим показателям удовлетворяет требованиям ГОСТ 9.314-90 «Вода для гальванического производства и схемы про-

мывок» и может быть использована повторно в производственном цикле. Напряжение на электродиализаторе составляет до 200 В, максимальный ток 60 А, расход электроэнергии для удаления 1 г-экв соли 50 Вт-ч.

На рис. 7.11 приведена принципиальная схема электрохимической очистки сточных вод с водооборотом, разработанная для НПО «Энергомаш» и реализованная в технологической части рабочего проекта. Производственная сточная вода поступает на очистку в количестве 44,3 м³/ч, а возвращается после очистки 43,5 м³/ч. Таким образом, на повторное водоснабжение направляется почти 98 % очищенной воды. Для нормального функционирования производства необходима подпитка системы свежей водой в количестве 0,8 м³/ч, что составляет около 2 % общего расхода. В результате электродиализного обессоливания сточных вод с исходным солесодержанием 3 г/л образуется вода с концентрацией солей 0,045 г/л, растворы щелочи и смеси кислот. Проектные показатели очистки сточных вод НПО «Энергомаш» представлены в табл. 7.4.

Таблица 7.4

Показатель	Сточная вода			
	исходная	после электрофлотокорректора	после электрофлотатора-фильтра	после электродиализатора
рН	4,5	9	9,2	7,5
Солесодержание, мг/л	3000	3000	3000	45
ХПК, мг/л	1500	300	10	10
Взвешенные вещества, мг/л	120	10	Отсутствуют	
Ионы металлов, мг/л:				
Fe _{общ}	25	0,3	<0,01	<0,01
Ni	10	0,5	0,1	0,1
Cu	8	1,2	<0,01	<0,01
Zn	12	0,8	<0,01	<0,01

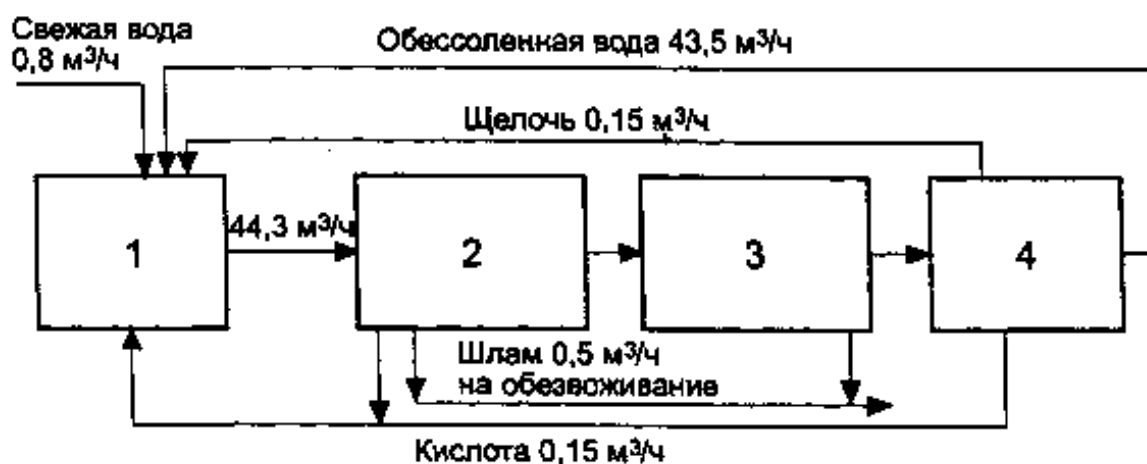


Рис. 7.11. Принципиальная схема электрохимической очистки сточных вод НПО «Энергомаш» с водооборотом. 1 – основное производство; 2 – электрофлотокорректор; 3 – электрофлотатор-фильтр; 4 – электродиализатор

Флотошлам – пенный продукт, удаляемый с поверхности электрохимических установок, в зависимости от состава сточных вод представляет собой индивидуальные гидроксиды металлов или их смесь. В состав флотошлама также входят карбонаты, фосфаты, сульфиды и органические примеси. В отличие от осадков, образующихся в отстойниках (влажность 99,9 %), флотошлам менее влажный (92...95 %), обладает хорошими фильтрующими свойствами. Его удельное сопротивление фильтрованию равно $(8...190) \cdot 10^{1f}$ см/г, фильтруемость (масса твердой фазы, образующейся на фильтровальной перегородке при получении единицы объема фильтрата) в 4-5 раз выше, чем для осадков отстойника, и составляет 4,6...4,8 кг/(м³-ч).

Разработана принципиальная технологическая схема глубокой очистки гальваносточков (pH=3,8...8,5) от ионов металлов для одного из заводов г. Перми (рис. 7.12) [135]. Технология основана на сочетании электрического метода, отстаивания и фильтрации.

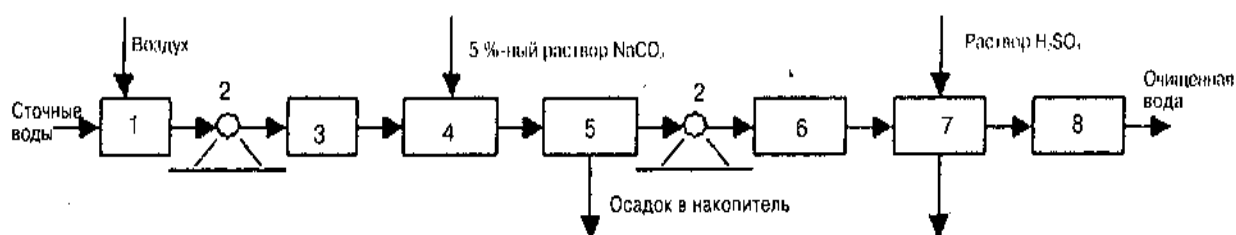


Рис. 7.12. Технологическая схема глубокой очистки сточных вод гальванического производства: 1 – сборник-усреднитель; 2 – насосы для перекачки сточных вод; 3 – электролизер; 4 – реактор-смеситель; 5 – отстойник; 6 – напорный песчаный фильтр; 7 – нейтрализатор; 8 – резервуар технической воды

Хромсодержащие сточные воды гальванического производства собираются в сборнике-усреднителе, имеющем устройство для воздушного перемешивания жидкостей. Из него стоки перекачиваются в электролизер проточного типа со стальными электродами для восстановления хрома (VI) до хрома (III) и образования гидроксидов хрома, железа и других металлов.

После электрокоагуляции стоки направляются в реактор-смеситель, в который подается 5 %-й раствор NaCO₃ для подщелачивания стоков (по мере необходимости), а затем — в отстойник для отделения гидроксидов металлов, образующихся при обработке сточных вод. Осадок из отстойника поступает в накопитель. В качестве аппарата для обезвоживания осадка используется фильтр-пресс, вакуум-фильтр или центрифуга.

Из отстойника гальваностоки направляются на напорный песчаный фильтр для глубокой доочистки от ионов тяжелых металлов, нейтрализацию, а далее в резервуар технической воды, откуда возвращаются в производство.

Предлагаемая технология позволяет снизить концентрацию ионов тяжелых металлов до требований, предъявляемых к технической воде категории II по ГОСТ 9.314-90 (табл. 7.5). Себестоимость очистки 1 м³ сточных вод гальванического производства по предлагаемой технологической схеме составляет 22,1 руб. (в ценах 2004 г.)

Эффективность очистки хромосодержащих сточных вод гальванического производства по разработанной технологии

Сточные воды	Концентрация ионов тяжелых металлов, мг/л					
	Cr ⁺⁶	Cr ⁺³	Fe ⁺³	Zn ⁺²	Cu ⁺²	Ni ⁺²
Исходные	34,0	-	3,6	4,2	6,7	4,8
После электрокоагуляции и осаждения	-	1,7	0,2	0,4	0,35	0,5
После фильтрации	-	0,2	0,06	0,15	0,1	0,07
По ГОСТ 9.314-90	-	0,5	0,1	1,5	0,3	1,0

Авторы на протяжении нескольких лет проводили исследования и опытные работы по очистке различных технологических растворов, в том числе гальваносток, с помощью мембранной технологии и сорбентов [136].

Преимущества этих технологий были учтены при разработке комплексной сорбционно-мембранной технологии.

На рис. 7.13 показана принципиальная технологическая схема установки сорбционно-электрохимической очистки гальваносток. Для промывки электроосмотического аппарата обессоливания – концентрирования предусмотрен бак со слабосолевым раствором.

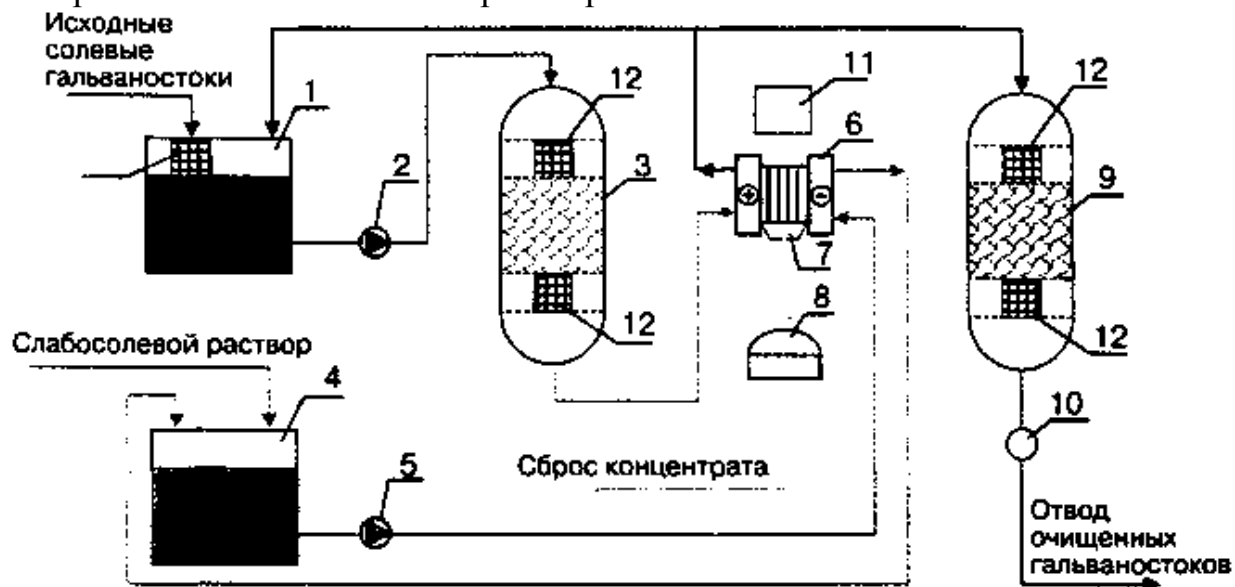


Рис. 7.13. Принципиальная технологическая схема установки сорбционно-электрохимической очистки гальваносток: 1 – бак исходных гальваносток; 2 – насос подачи гальваносток; 3 – сорбционный реактор предочистки; 4 – бак слабосолевого раствора; 5 – насос промывной; 6 – электроосмотический аппарат обессоливания – концентрирования; 7 – сборник концентрата; 8 – контейнер концентрата; 9 – сорбционный реактор доочистки; 10 – счетчик очищенных гальваносток; 11 – выпрямитель; 12 – сетчатый фильтр

Новизна установки заключается в возможности использования любых твердых сорбентов и электроосмотического концентратора с замкнутыми рассольными камерами с отечественными ионообменными мембранами марок МК-40 и МА-40.

Технические характеристики установки	
Производительность, л/ч	100
Коэффициент очистки	50
Коэффициент концентрирования	100
Рабочее напряжение на электроосмотическом концентраторе, В	50
Сила тока на электроосмотическом концентраторе, А	15

Химические анализы на содержание железа, цинка, меди, хрома и других компонентов проводили на анализаторе вод, почв и воздуха «Флюорат-02-3М».

В Институте эколого-технологических проблем (ИЭТП) (г. Москва) был разработан гранулированный сорбент из шлифовальной пыли деревопереработки, который имел более низкую стоимость по сравнению с различными отечественными и зарубежными аналогами (табл. 7.6).

Таблица 7.6

Характеристики гранулированных сорбентов

Показатели	Фирма				
	АООТ «ЭХЗМ» (Россия)	ОАО «Заря» (Россия)	Sutcliffe Carbon (Англия)	Chemviron Carbon (Бельгия)	ИЭТП (Россия)
Марка	СКТ	АГ-2А	207 С	APS-60	ГШП
Сырье	Торф	Каменный уголь	Кокс	Каменный уголь	Шлифовальная пыль
Размер гранул, мм	1,0-3,0	1,0-3,0	2,36-4,75	3,0	2,0-5,0
Прочность на истирание, %	66	75	95	90	78
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,83	0,80	0,70	0,70	0,83
Объем сорбирующих пор, см ³ /г	0,60	0,35	0,60	0,60	0,55
Удельная поверхность, м ² /г	850	750	1000	850	850
Цена 1 т, долл.	1850	1445	3050	3700	1144

Дальнейшее исследование показали, что при оптимальных режимах подготовки высококачественные сорбенты можно получать и из других отходов деревопереработки (опилки, кора и др.) и различных гидролизных лигнинов.

Предварительные результаты испытаний установки по очистке реальных гальваностокс различной концентрации, проведенных на электромеханическом заводе «Московский метрополитен», дали положительные результаты, концентрации основных загрязнителей были снижены до ПДК (табл. 7.7). В установке были использованы отечественный сорбент ГШП и ионообменные материалы.

С помощью комплексной сорбционно-мембранной технологии также можно очищать и концентрировать солевые жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), которые образуются в процессе ремонта и технического обслуживания атомных подводных лодок.

**Содержание элементов в гальваностоках электромеханического
завода «Московский метрополитен» , мг/л**

Элемент	Содержание в стоках		ПДК
	неочищенных	очищенных	
Железо	1,92	0,4	0,5
Медь	4,24	0,9	1,0
Хром	0,58	0,1	0,1
Цинк	1,28	0,7	1,0

В 1996 г. на базе этой технологии была разработана и создана мобильная установка "ЭКО-3" для очистки и утилизации солевых ЖРО низкого уровня активности. В 1996-1997 гг. за 800 ч работы установки очищено 400 м³ отходов. Очищенная вода была сброшена в акваторию Белого моря.

Отличительной особенностью технологии является то, что с целью повышения степени концентрирования в малых объемах ЖРО и для надежности работы электродиализного аппарата деминерализации предусмотрен электроосмотический аппарат концентрирования с непроточными рассольными камерами. Дилуатный тракт аппарата является трубопроводом насоса циркуляции ЖРО по рассольному тракту электродиализатора деминерализации. Благодаря этому был получен солевой раствор ЖРО с концентрацией 200 г/л, который подвергался отверждению методом цементирования.

Известно, что для улучшения антидетонационных и физико-химических свойств топлив в них добавляют парафиновые и ароматические углеводороды, кисло-содержащие соединения. Например, в целях повышения эксплуатационных свойств бензинов в них вводят до 2 % присадок.

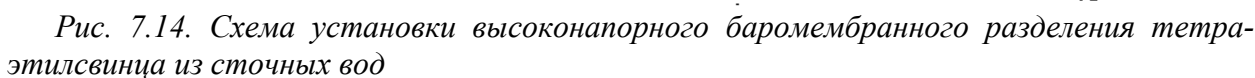
Из примесей, входящих в состав товарных нефтепродуктов и попадающих в сточные воды нефтебаз, наиболее опасным является тетраэтилсвинец. При хранении этилированного бензина в течении длительного времени в осадок выпадает до 15 % окислившегося тетраэтилсвинца, который при зачистке резервуаров попадает в сточные воды. Его содержание составляет 1-2 мг/л.

Для очистки этилированных сточных вод на нефтебазах и частных предприятиях создаются специальные узлы (станции). Первичным элементом этих узлов является отстойники – бензолушки. В таких же ловушках задерживаются нерастворимые примеси. Затем сточные воды с оставшимся тонкоэмульгированным и растворенными примесями этилированного бензина направляются на очистку физико-химическими и химическими методами.

Для очистки от таких примесей авторы [137] предлагают использовать установку высоконапорного баромембранного разделения (рис. 7.14).

Неочищенная сточная вода подается насосом высокого давления 1 из емкости 4 через фильтр грубой очистки 3 в секцию из трех баромембранных аппаратов 9.

Для сглаживания пульсации от насоса-дозатора в схеме предусмотрен гидроаккумулятор 8, на верхней сферической крышке которого располагается манометр 7. При трении плунжера насоса о втулки сальника сточная вода немного нагревается.



Сточные воды, содержащие 7...410 мг/л нефтепродуктов и различные вещества во взвешенном состоянии, после очистки соответствуют требованиям, предъявляемым к сточным водам, сбрасываемым в канализацию крупных городов. Даны рекомендации по проведению очистки сточных вод нефтебаз, достаточной для того, чтобы воды стали пригодными для мойки легкового (15 мг/л нефтепродуктов) и грузового (20 мг/л) автотранспорта.

Изучен процесс электромассопереноса ионов шестивалентного хрома и нитратов через диафрагму из разбавленных хромсодержащих растворов при различных исходной концентрации, плотности тока и т.д. [140]. Рассмотрено влияние на процесс конструкции установки в режиме ее работы. Определены оптимальные условия извлечения указанных ионов из промывной воды линий хромирования и пассивации цинка. Технология извлечения хрома из промывных вод гальванического производства отработана в промышленности.

Разработка технологии совместной утилизации хром- и железосодержащих растворов является достаточно перспективной как с экологической, так и с экономической точек зрения [142].

При восстановлении хроматов двухвалентным железом проходит реакция, которая в упрощенном виде может быть записана $3Fe^{2+} + Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+} + 3Fe^{3+}$. Отрицательным при реагентной обработке хроматов по такому методу является образование больших объемов высокодисперсных осадков, которые долго седиментируют и тяжело обезвреживаются.

Возможно образование в щелочной среде ферритов, обладающих магнитными свойствами и кристаллической структурой. Отделение таких осадков от воды значительно упрощается. Даже традиционное отстаивание проходит в этом случае значительно быстрее, а объем осадка ферритов в несколько раз меньше, чем гидроксидов при раздельной нейтрализации растворов.

Характерной особенностью соединений Fe(II) является возможность восстановления хроматов как в кислой, так и в щелочной среде. Это позволяет отказаться от обязательного подкисления воды (например, при восстановлении бисульфитом натрия), а следовательно, сэкономить реагенты и снизить концентрацию солей в обработанной воде.

Цель исследований [142] – определение оптимальных условий совместного обезвреживания хром- и железосодержащих растворов с получением низких остаточных концентраций ионов железа и хрома в маточном растворе, хороших магнитных свойств и меньшего объема выпадающего осадка.

Методика эксперимента состояла в смешивании растворов с Fe^{2+} и Cr^{6+} в определенном соотношении концентраций и осаждении полученной смеси щелочью. После окончания процесса ферритообразования измерялись магнитные свойства осадка, его объем и остаточные концентрации соединений хрома и железа.

Значительное влияние на процесс ферритообразования оказывает используемая щелочь. В данной работе установлено, что магнитные свойства осадка при использовании $Ca(OH)_2$ проявлялись лишь через некоторое время, что подтверждает ранее сделанный вывод о нецелесообразности применения $Ca(OH)_2$ в процессе очистки сточных вод ферритным методом, т.к. препятствует непосредственному применению магнитного поля и предполагает наличие высокообъемных сооружений для отстаивания.

При увеличении температуры от 20 до 60°C магнитная восприимчивость осадка с суммарной концентрацией Fe^{2+} и Cr^{6+} в 5 г/л увеличилась на 58%, а остаточная концентрация Fe(II) в маточном растворе уменьшилась пропорционально увеличению температуры, что говорит о более полном взаимодействии частиц при ферритизации и образовании более окристаллизованных осадков.

Исходные концентрации ионов железа и хрома в диапазоне 0.5-10 г/л существенно не влияют на остаточные концентрации их в маточном растворе при прочих равных условиях. Отмечено значительное влияние pH на протекание процесса ферритизации. Опыты в диапазоне pH от 7 до 11 для того же раствора показали, что с ростом pH увеличиваются относительные магнитные свойства осадка и уменьшаются остаточные концентрации Fe(II), что немаловажно при

использовании предложенного метода на практике. Например, при суммарной концентрации Fe^{2+} и Cr^{6+} 5 г/л, $K = 15$, $t = 30$ °С с увеличением pH от 8 до 11 магнитные свойства осадка увеличивались на 44 %.

Разработана технологическая схема очистки железо- и хромосодержащих сточных вод ферритным методом (рис. 7.15). Она включает реактор-смеситель, куда дозируются железо- и хромосодержащие стоки. После перемешивания смесь осаждается щелочью. Время пребывания смеси в реакторе-смесителе 10 мин; оптимальная температура 45 °С. Из смеси на магнитном фильтре грубой очистки отделяется основная масса осадка. Для более тщательной очистки используется фильтр тонкой очистки. Осадки обезвреживаются на фильтр-прессе и направляются на переработку. Очищенная вода нейтрализуется и сбрасывается в канализацию. Преимуществом данной схемы очистки является ее компактность и простота используемого оборудования. Отделенный от воды осадок может использоваться для приготовления красок, пигментов, сорбентов и т. п.

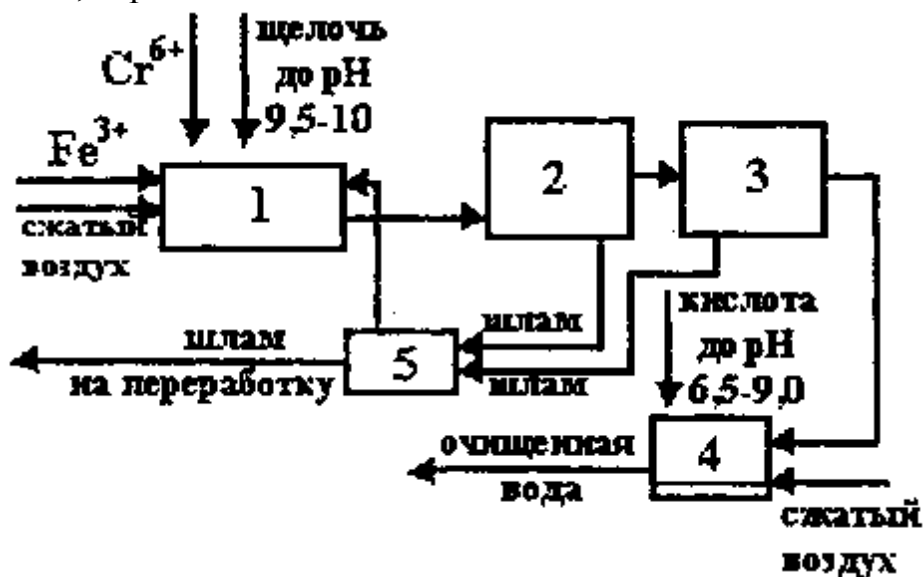


Рис. 7.15. Технологическая схема совместной очистки железо- и хромосодержащих сточных вод ферритным методом: 1 – реактор-смеситель; 2 – магнитный фильтр грубой очистки; 3 – магнитный фильтр тонкой очистки; 4 – нейтрализатор; 5 – фильтр-пресс

В гальвано-химическом производстве загрязненные стоки возникают в процессе обработки (покрытия) и промывки деталей.

Технологическое назначение промывки – удаление рабочих растворов с поверхностей обрабатываемых деталей или снижение концентрации их. после операций нанесения покрытий на поверхность деталей и приспособлений остается слой раствора того же состава, что и в рабочей ванне. Особенно много раствора остается на рельефных деталях. При промывке раствор и содержащиеся в нем вещества с поверхности полностью не удаляются, а снижается лишь его концентрация в результате разбавления промывной водой. Для оценки качества промывки согласно ГОСТ 9.314-90 применяют величину предельно допустимого содержания удаляемого вещества в промывной воде последней ступени промывки, а значит, и на поверхности деталей.

Выбор рациональной схемы промывки (погружная или струйная) и обез-

вреживания сточных вод определяется составом и концентрацией раствора, качеством воды, используемой на промывочных операциях, и требуемой степенью очистки стоков.

В АК «Туламашзавод» при хромировании труб применялись промывка погружным способом в проточной воде (рис. 7.16), выполняемая по следующей схеме [143]. Из ванны хромирования 1 деталь помещали в ванну улавливания 2. Затем ее переносили в ванну промывки холодной проточной водой 3, а после этого помещали в ванну горячей промывки 4. Стоки из ванн холодной и горячей промывки направляли на станцию нейтрализации.

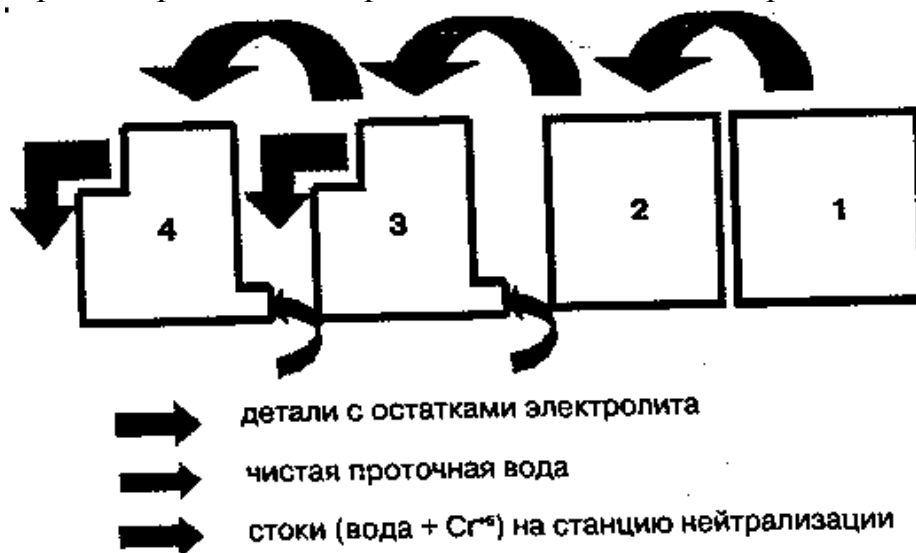


Рис. 7.16. Схема промывки труб погружным способом

В результате применения данного технологического процесса расходуется 20000 м³ воды в год и образуется большое количество хромосодержащих (Cr^{6+}) стоков, в результате обезвреживания которых получается 2,4 т гальвеношламов.

Для повышения безопасности и эффективности технологического процесса хромирования труб необходимо снизить потребление воды из природных источников (на 95 %) и не допускать образования хромосодержащих стоков, а также требуется внедрять технологический процесс бессточной промывки после хромирования на действующих производственных площадях с использованием имеющегося оборудования и технологической оснастки.

В процессе бессточной промывки используется специфическая особенность хромирования, которое протекает при температуре 65...72°C в ваннах, имеющих "зеркало" электролита площадью 0,7 м².

В течение рабочей смены, а также при выходе (нагревании) ванны на рабочий режим и остывании ее после работы происходит испарение воды из ванны. Для обеспечения необходимого уровня электролита воду обычно доливают перед началом следующей рабочей смены.

Специалистами было предложено доливать необходимое количество воды в течение всей смены, совмещая эту операцию с операцией промывки труб над ванной хромирования, что позволяет возвращать находящийся на поверхности детали электролит обратно в ванну.

Для промывки деталей разного вида требуется различное количество промывочных вод. Поэтому при доливании воды используется специальное дозирующее устройство, изготовленное из полипропилена (рис. 7.17). Дозирующее устройство состоит из корпуса 7, патрубка уровня 2, штуцеров подачи воздуха 3 и расхода воды 4 и обратного заправочного клапана 6.

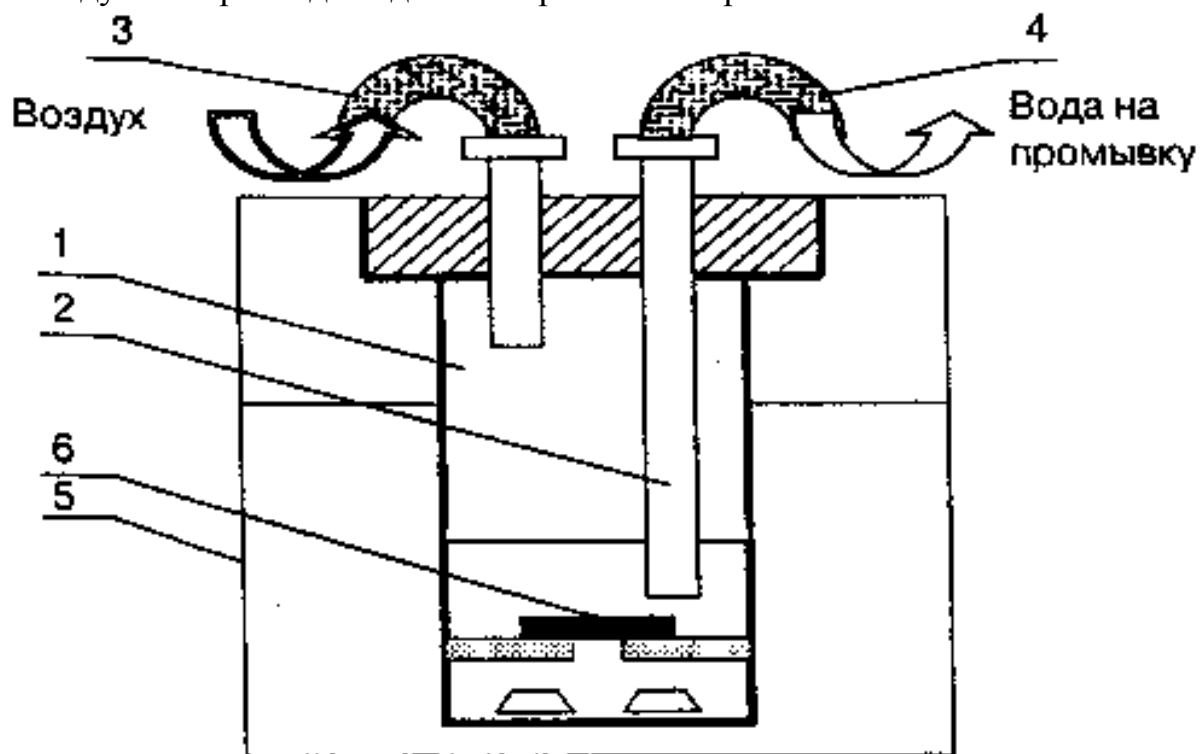


Рис. 7.17. Схема дозирующего устройства

Дозатор размещен в ванне 5 с дистиллированной водой, которая через обратный клапан 6 попадает в корпус 1. При подаче воздуха в корпус дозатора вода удаляется из него через штуцер 4. После прекращения подачи воздуха вода за счет разницы давлений вновь заполняет дозатор. Перемещая патрубок уровня в вертикальном направлении, можно регулировать объем подаваемой воды на промывку.

Линия бессточного хромирования (рис. 7.18) включает ванну хромирования 1, ванну комбинированной промывки 2, состоящую из двух рабочих отделений, и емкость с чистой дистиллированной водой 3. В ванне 2 и емкости 3 расположены шесть дозирующих устройств (4-9). В ванне хромирования 1 и в ванне 2 имеются три кольцевых спрейерных устройства струйной промывки (10-12). Управление операций промывки осуществляется с помощью пневматического пульта управления 13.

После завершения операции хромирования деталь поднимается вверх. В момент ее подъема для перемещения в первое рабочее отделение ванны промывки из дозирующего устройства 4 в кольцевое спрейерное устройство 10 подается вода, которая обмывает всю наружную поверхность трубы. В верхнем положении дозирующего устройства 5 начинает подаваться вода для внутренней промывки канала трубы. После этого труба переносится в первое отделение ванны 2, где осуществляется промывка погружным способом.

внутренней и наружной поверхностей. При подъеме детали вверх из дозирующего устройства 6 второго отделения ванны вода поступает в кольцевое спрейерное устройство 11, установленное в первом отделении ванны 2, при этом происходит вторая струйная промывка наружной поверхности. Когда труба находится в верхнем положении, водой из дозирующего устройства 7 промывается внутренняя поверхность. После этого деталь погружается во второе рабочее отделение ванны и проводится вторая погружная промывка. При подъеме трубы с помощью дозирующего устройства 8, установленного в емкости 3 с чистой дистиллированной водой, через кольцевое спрейерное устройство 12, выполняется третья чистовая струйная промывка, а в верхнем положении водой из дозирующего устройства 9 проводится окончательная промывка канала трубы.

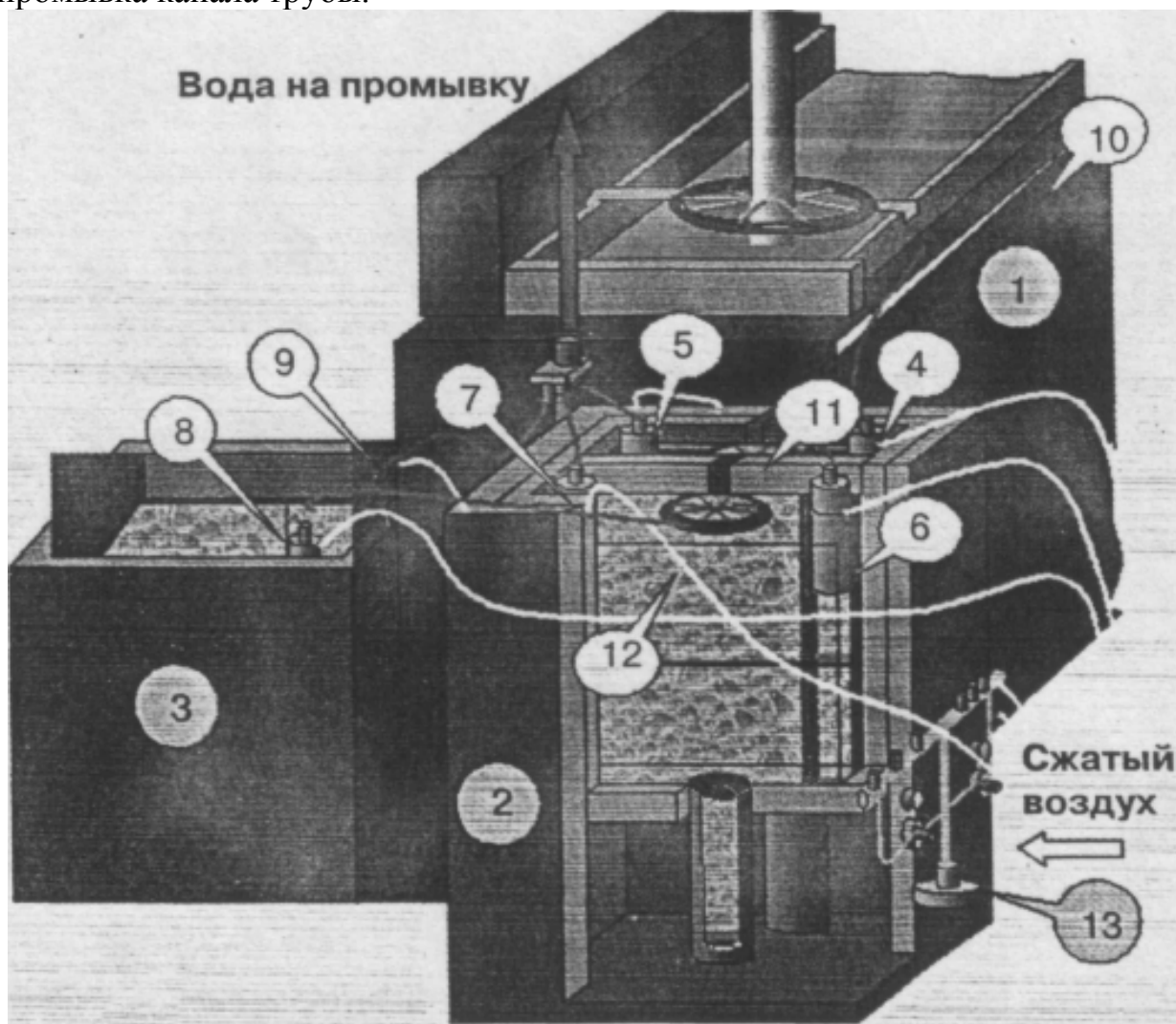


Рис. 7.18. Технологическая схема линии бессточного хромирования

Технико-экономические характеристики процессов промывки погружным способом в проточной воде (способ 1) и процесса бессточного хромирования при выполнении бессточной промывки (способ 2) приведены ниже.

	Способ 1	Способ 2
Потребление водопроводной воды для промывки, м ³ /год	20000	2
Цена 1 м ³ водопроводной воды, руб.	1,9	1,9
Плата за потребление воды, руб./год	38000	4
Количество промывочных стоков, м ³	20000	-
Цена сброса 1 м ³ очищенных стоков в канализацию, руб.	0,75	0,75
Плата за стоки, руб./год	1500	-
Стоимость обезвреживания 1 м ³ хромсодержащих стоков, руб.	8,96	8,96
Затраты на обезвреживание стоков, руб/год	179200	-
Снижение расхода хромового ангидрида, кг/год	35	35
Количество образующихся твердых отходов, т	2,4	-
Плата за размещение отходов, руб./год	1250	-

В результате проведенных исследований было определено, что качество промывки возросло в 50 раз. А годовой эффект от внедрения процесса бессточного хромирования составляет 236075 руб.

7.1 Обезвреживание промышленных сточных вод термоокислительными методами

Широкое распространение как в нашей стране, так и за рубежом в настоящее время получил термический метод обработки промышленных сточных вод (промотходов) [144]. В результате проведения процесса получают минеральные продукты в виде золы и гранул. В зависимости от условий окисления, технологического оформления процесса и состава обрабатываемых сточных вод (промотходов) различают несколько способов: окисление веществ при температуре выше 800 °С и давлении ниже 0,2 МПа кислородом воздуха (сжигание); окисление веществ в присутствии катализаторов при температуре 100...500 °С и давлении до 0,3 МПа; окисление веществ при давлении выше 0,02 МПа, температуре 100...300 °С и неполном испарении воды. Сжигание промотходов проводят в камерных печах, в циклонных печах, в многоподовых печах, в печах с псевдосжиженным слоем, в распылительных печах.

Следует отметить, что выбор способа обработки определяется следующими факторами: количеством промстоков; их калорийностью; наличием у предприятия энергоресурсов; требованиями, предъявляемыми к очищенным промстокам, и экономичностью процесса.

Авторами был исследован процесс термического обезвреживания промышленных сточных вод, имеющих следующий состав, мг/л: 112 взвешенных веществ; 111,02 HCO_3 ; 678,0 сульфата; 92452 хлора; 12950 кальция; 1620 магния; 30 железа; 1500 натрия и 350 калия. Общая жесткость – 991,5 мг/л при щелочности 1,8 мг-экв/л.

Авторами была разработана технологическая линия, схема которой при-

ведена на рис. 7.19. Очищенные от механических примесей сточные воды подаются в накопитель 1. Из емкости 2 в накопитель насосом 4 подаются ингибиторы для уменьшения коррозионного воздействия промстоков на металлические элементы накопителя.

Из накопителя сточные воды подаются насосом в реакторе 7, в котором происходит реакция между солями $\text{CaCl}_2, \text{NaCl}, \text{MgCl}_2$ и содой Na_2CO_3 .

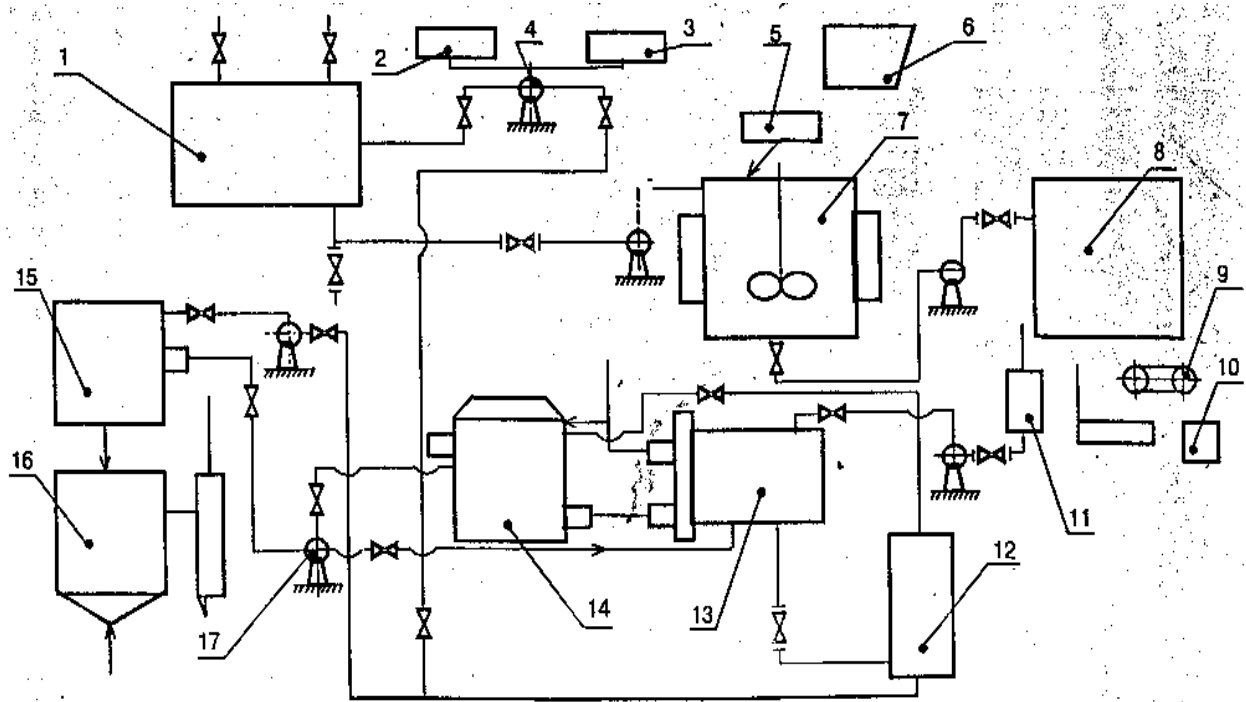


Рис. 7.19. Технологическая линия для термического обезвреживания промышленных сточных вод: 1 – накопитель; 2, 3, 8 – емкость; 4, 17 – насос; 5 – дозатор; 6 – бункер; 7 – реактор; 9 – конвейерная сушилка; 10 – емкость для высушенного сырья; 11 – промежуточная емкость; 12 – испаритель; 13 – теплообменник; 14 – циклонный реактор; 15 – кристаллизатор; 16 – циклонная сушилка

Сода подается из бункера 6 дозатором 5. Затем сточные воды подают в центрифугу, где осадок отделяется от воды и направляется в конвейерную сушилку 9, а оттуда в емкость 10 для высушенного сырья.

Очищенная от осадка вода направляется в теплообменник 13, где нагревается за счет уходящих из циклонного реактора 14 газов. Далее вода направляется в испаритель 12. неиспарившаяся часть воды вновь направляется насосом 17 в теплообменник 13. Осушенные пары сточных вод направляются в циклонный реактор 14, в котором они обезвреживаются при высокой температуре.

Концентрированный раствор из испарителя 12 подается насосом в кристаллизатор 15, где происходит кристаллизация солей NaCl, KCl . Из кристаллизатора 15 соли попадают в циклонную сушилку 16. высушенная соль направляется на складирование.

Вода из кристаллизатора направляется вновь в теплообменник 13. Образовавшееся в результате реакции между солями $\text{CaCl}_2, \text{MgCl}_2$ и содой Na_2CO_3 вещество может быть использовано в строительстве. Таким образом, пред-

ложенная технологическая схема термического обезвреживания сточных вод является безотходной и обеспечивает глубокую утилизацию теплоты, ходящих из реактора 14.

Для проверки возможности термического способа обработки сточных вод авторами были проведены исследования на установке, показанной на рис. 7.20. Сточные воды поступали в теплообменник 3. Через горелку 1 поступал воздух и газообразное топливо. Горючая смесь сгорала в тоннеле 2, а продукты сгорания поступали в нагреватель 4.

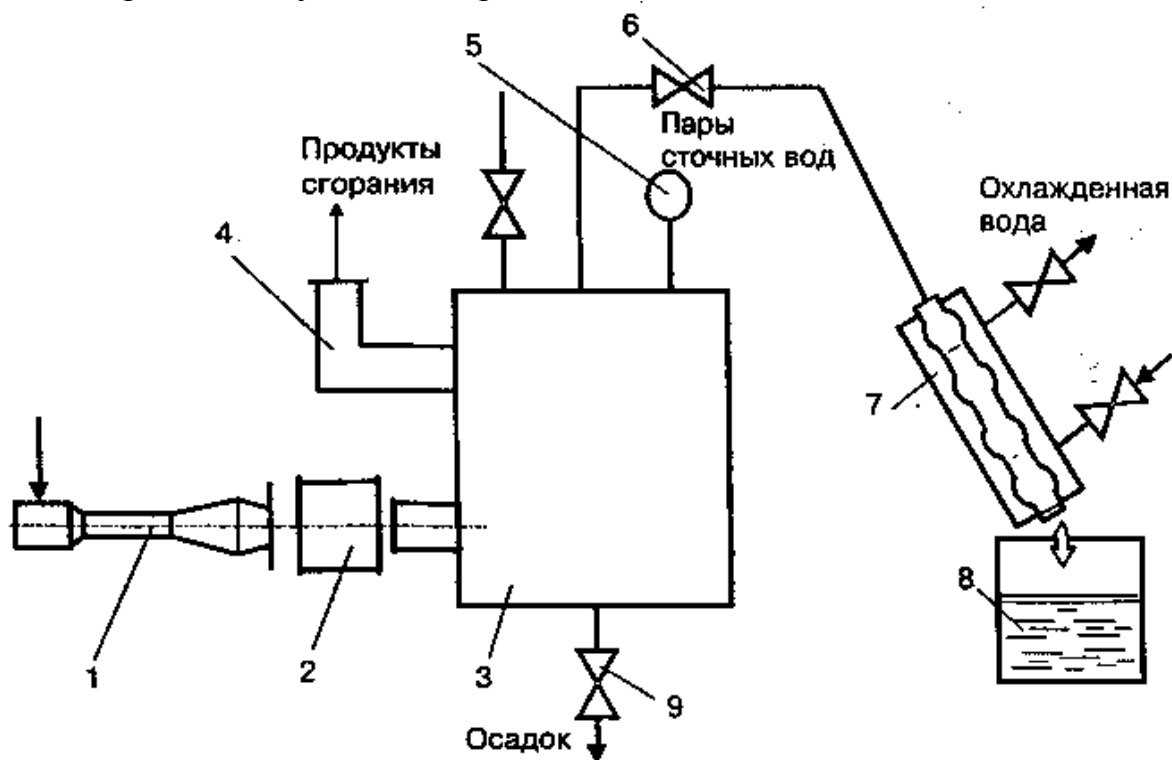


Рис. 7.20. Установка для выпаривания промышленных сточных вод: 1 – горелка; 2 – тоннель; 3 – теплообменник; 4 – нагреватель; 5 – манометр; 6 – вентиль; 7 – конденсатор; 8 – емкость; 9 – вентиль

Пройдя через первый канал нагревателя, дымовые газы поворачиваются на 180° , проходят по второму каналу и выбрасываются в атмосферу. Дымовые газы через стенки нагревателя отдают тепло сточной воде, находящейся в теплообменнике 3, в котором сточные воды нагреваются и испаряются. Пары направляются в конденсатор 7. Сконденсировавшиеся пары собираются в емкости 8. Для уменьшения уноса капель воды вместе с паром, над зеркалом испарения в теплообменнике 3 установлен перфорированный лист. Образовавшийся после выпаривания сточных вод осадок удаляется через вентиль 9. Охлаждение конденсатора проводится проточной водопроводной водой.

Результаты исследования сточных вод завода металлоизделий до выпаривания, а также после их нагрева и конденсации приведены в табл. 7.8.

Как видно из таблицы, тяжелые металлы частично уносятся с парами сточных вод. Для уменьшения уноса необходимо установить более совершенные сепараторы, например центробежные, которые применяются в барабанных котлах с естественной циркуляцией воды.

**Содержание металлов, мг/л, в сточных водах завода металлов
изделий и сконденсированном паре**

Металл	Сточная вода до выпаривания	Сконденсиро- ванный пар
Железо	38,1	0,024
Медь	1,5	0,036
Хром (трехвалентный)	56,6	1,35
Цинк	369	6,4
Свинец	5,4	0,08

Вместе с тем следует отметить, что для термической обработки большого количества сточных вод (свыше 2000 м³/сут), требуются выпарные установки со значительным расходом пара (100 т/ч) и топлива (9600 м³/ч). Кроме того, термические способы не позволяют произвести глубокую очистку сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Некоторые испарительные установки, например вакуумные, имеют низкий удельный расход энергии (50...100 Вт/кг). Однако при их изготовлении необходимо затратить значительное количество таких дорогостоящих материалов, как титан, нержавеющая сталь и др. Эти устройства имеют достаточно высокую стоимость, что в значительной мере сдерживает применение их на практике. Поэтому необходимо создавать более дешевые, но обладающие высокими удельными техническими характеристиками испарительные установки.

Выпарной аппарат, разработанный авторами, представлен на рис. 7.21 (Пат. 2116815 РФ, пат. на полезную модель № 36995 РФ). Испарение производится с поверхности полупогруженных в обрабатываемый раствор дисков, размещенных на горизонтальном валу. Для интенсификации процесса испарения на не погруженные в раствор части дисков подается воздух (можно использовать топочные газы и др.).

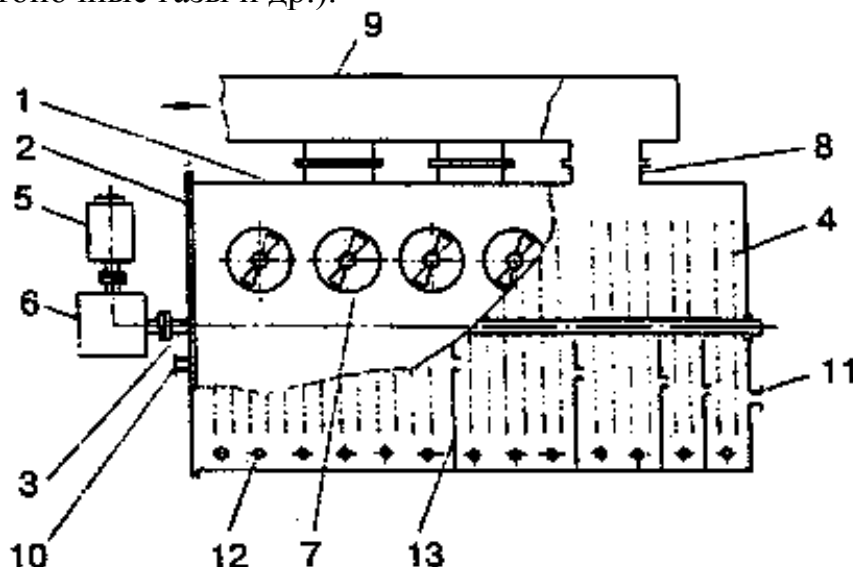


Рис. 7.21. Выпарной аппарат: 1 – корпус; 2 – крышка; 3 – вал; 4 – диски; 5 – электродвигатель; 6 – вариатор скорости; 7 – вентиляторы для подачи воздуха; 8, 9 – коллекторы для отвода парогазовой смеси; 10, 11 – патрубки для ввода и вывода обрабатываемого раствора; 12 – нагреватели; 13 – межсекционные перегородки

Корпус выпарного аппарата разделен перегородками на несколько секций, что позволяет, с одной стороны, регулировать состав получаемого концентрата, а с другой – поддерживать оптимальный тепловой режим в секциях. Выпарной аппарат может работать как при высоких температурах (для чего можно использовать или специальные нагревательные элементы, или теплоту отходящих технологических сред), так и при комнатной температуре. В последнем случае выпарной аппарат работает в режиме испарительного охлаждения.

При вращении диски выносят в паровое пространство пленку стекающей жидкости, которая интенсивно испаряется в результате обдува испарительных поверхностей дисков.

Количество испаряемого вещества определяется из уравнения:

$G = G_0 \exp E_a / (kT)$, G – количество жидкости, перешедшей в паровую фазу; G_0 – количество жидкости, испарившейся с единицы поверхности; E_a – энергия активации процесса; k – константа Больцмана.

Из уравнения следует, что количество молекул жидкости, перешедших в паровую фазу, линейно зависит от площади поверхности, с которой происходит испарение. В установке отношение поверхности испарения к занимаемой установкой производственной площади составляет 20...40. Еще большее влияние на скорость испарения оказывает температура процесса (табл. 7.9). При этом экспериментально определенная эффективная энергия активации для воды равна 580...620 ккал/кг.

Таблица 7.9

Удельная производительность ДНТИУ при разной температуре

Температура, °C	Удельная производительность, кг/(м ² с), при скорости воздуха, м/с		
	1	2	4
20	2,2	3,1	4,2
30	3,0	4,4	5,8
40	4,5	6,8	8,9
50	7,4	9,6	12,3
60	10,8	13,1	17,4

Испарение всегда сопровождается обратным процессом – конденсацией паров. При этом в закрытой системе устанавливается равновесие, характеризующее равенством скоростей испарения и конденсации, благодаря чему процесс полностью прекращается. Но даже в открытых системах практически невозможно полностью исключить конденсацию паров. Для поддержания максимальной при данных условиях скорости испарения необходимо постоянно отводить пары воды или путем откачивания их, или путем подачи в зону испарения газа, например воздуха, топочных газов и т.п.

Использование установок подобного типа для обработки растворов электролитов, рН которых близко к нейтральному, не вызывает сомнений, так как давление паров растворенных солей над раствором чрезвычайно мало и переход их в паровую фазу практически невозможен. Когда такой обработке подвергаются растворы, содержащие летучие компоненты, как, например,

кислоты и т. п., то значительно возрастает вероятность загрязнения окружающей среды этими компонентами. В серной кислоте и в щелочи значение рН конденсата, получаемого при перегонке растворов при температуре кипения, близко к нейтральному и практически не меняется в интервале концентраций растворов до 2,5 и 5,0 моль соответственно.

Полученные данные показывают, что применение испарительного метода к таким растворам не приводит к переходу токсичных компонентов в паровую фазу и, следовательно, не вызывает загрязнения окружающей среды. В соляной кислоте парциальное давление насыщенных паров воды меньше, чем в серной кислоте и щелочи, и, как следствие, подкисление конденсата происходит уже при концентрации кислоты 0,3...0,5 моль. Преимущественный переход в паровую фазу воды в случае HCl связан с образованием азеотропной смеси, кипящей при $T=116\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Однако скорость испарения с ростом концентрации растворенного электролита понижается. Возможной причиной этого может быть то, что в водных растворах электролитов вода находится как в "свободном" состоянии, так и в связанном, в составе гидратных оболочек ионов. Вполне естественно, что для испарения молекул воды, входящих в гидратные оболочки ионов, требуется значительно больше энергии, чем для испарения в "свободном" состоянии. На производительность выпарных аппаратов влияет влажность подаваемого в междисковое пространство воздуха. При одинаковой температуре жидкой и газовой фаз движущей силой процесса перехода воды в пар следует считать разность влагосодержания пограничного с жидкостью слоя воздуха и влагосодержания в объеме газовой фазы.

Такие выпарные аппараты можно применять для регенерации растворов, которые в процессе эксплуатации не изменяют своих физико-химических свойств. Это относится, например, к электролитам никелирования, цинкования и др. В этом случае регенерации подвергаются только промывные воды. Возвращаемый в технологический цикл концентрат регенерированных с помощью этих аппаратов растворов фосфатирования, цинкования и др. вполне пригоден для повторного использования. Предлагаемый способ регенерации сточных вод экономичен (расход энергии составляет примерно 50 Вт·ч/кг). Принципиальная схема процесса приведена на рис. 7.22.

Такие аппараты можно применять для регенерации отработанных концентрированных растворов методом испарительного охлаждения, например серноокислотных растворов травления стали, в которых растворимость сульфата железа понижается, как с ростом концентрации серной кислоты, так и с уменьшением температуры. В этом случае испарение осуществляется без подвода теплоты извне, что приводит к охлаждению раствора, так как на испарение тратится внутренняя энергия жидкости. При этом температура жидкости стремится к температуре точки росы. При нормальных условиях (давление, температура и т.п.) может быть достигнута температура – 12 °С. После отделения выпавшего сульфата железа и корректировки растворы вновь пригодны для практического использования.

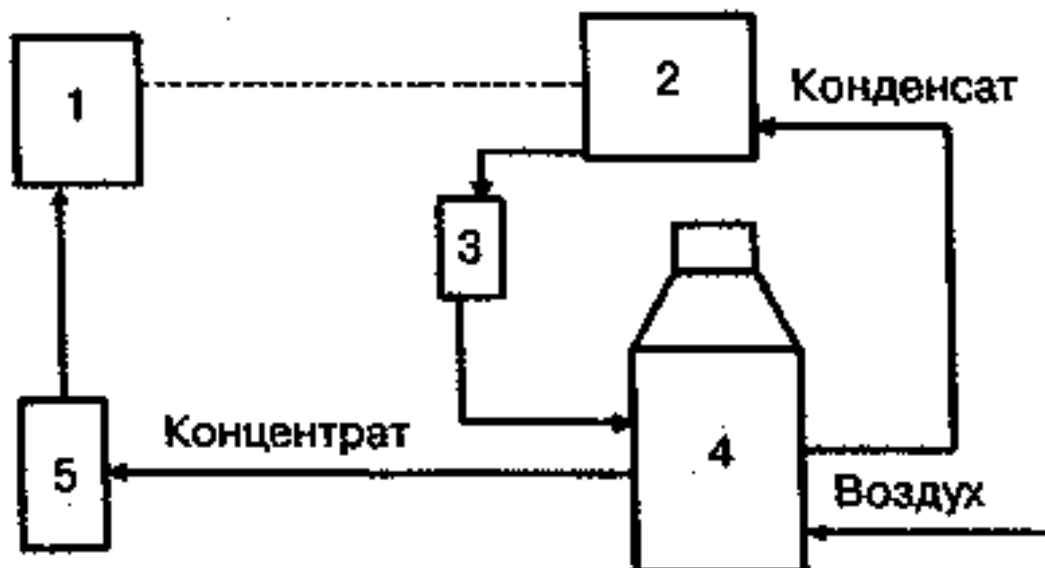


Рис. 7.22. Технологическая схема регенерации СВ: 1 – емкость с рабочим раствором; 2 – емкость со сточными водами; 3 – блок предварительной очистки; 4 – испаритель с конденсатором; 5 – блок корректировки

Наконец можно регенерировать такие растворы, которые в процессе эксплуатации изменяют свой состав и другие физико-химические свойства и требуют дополнительной обработки (отработанные травильные растворы, растворы декапирования и др.). В этом случае обработке можно подвергать и рабочие растворы, и промывные воды. Для этой цели авторами был разработан и запатентован электролизер, в котором объединены процессы электролиза и выпаривания (Пат. 2133304 РФ). На погруженную в раствор часть дисков осаждаются металлы, а та часть дисков, которая находится вне объема раствора выполняет роль испарительной поверхности. Обработка более концентрированных растворов позволяет использовать малогабаритное оборудование, сократить энергозатраты на обработку, перекачивание растворов и т.п.

Разработанная установка прошла испытания при утилизации отработанных сернокислотных растворов выщелачивания тяжелых металлов из осадков сточных вод Нижегородской станции аэрации, гальваношламов, промывных вод после фосфатирования, отработанных сернокислотных травильных растворов и др. Степень регенерации в зависимости от вида обрабатываемого раствора и особенностей общего технологического процесса составила 80...95 %.

Укр ГНТЦ «Энергосталь» разработана и опробована в опытных условиях новая технология безотходной термической регенерации сернокислотных и азотно-плавиковокислотных отработанных травильных растворов, позволяющая плотно возвращать в травильные линии затраченные на травление металла кислоты (степень регенерации кислот составляет: для азотной – 99,5 %, для плавиковой – 99,9 %, для серной – 99,6 %) и утилизировать оксид железа [146].

В качестве объекта для исследований использовали азотно-плавиковокислотные и сернокислотные ОТР Никопольского завода нержавеющей труб. Термическую регенерацию кислот проводили путем концентрирования смеси ОТР в аппарате-концентраторе. В смеси ОТР можно вводить добавки

шламов от очистки ванн травления. При этом предусматривается локализация отдельных потоков ОТР перед их сбросом на станцию нейтрализации. Таким образом, данная технология исключает их нейтрализацию.

Парогазовую смесь, содержащую пары воды, азотной, плавиковой кислот или их смеси, из аппарата-концентратора направляют в начале в циклон для отделения капель кислоты, а затем на конденсацию в конденсатор.

В результате термоокислительно-восстановительных процессов и разложения нитратов и фторидных комплексов сульфат, нитрат и фторокомплексы железа(II) переходят в соединения железа(III). Кубовый остаток, представляющий собой суспензию указанных солей в растворе серной кислоты (содержание твердого до 85%), подвергает пирогидролиту в реакторе с кипящим слоем с получением гранулированного оксида железа (для использования в электротехнической промышленности) и 98%-ного раствора серной кислоты (конденсацией ее паров в конденсаторе).

Глава 8

Использование биотехнологии в очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов

«Мы признаем настоятельную необходимость решения проблем окружающей среды и важность индивидуальных и совместных усилий в этой области. Мы обязуемся активизировать нашу деятельность по защите и улучшению окружающей среды в целях восстановления и поддержания устойчивого экологического равновесия в атмосфере, воде и почве... Мы также приветствуем создание Европейского агентства по окружающей среде (ЕАОС)»

Парижская хартия для новой Европы.
21 ноября 1990 года

Тяжелые металлы наряду с синтетическими соединениями занимают одно из ведущих мест среди наиболее опасных загрязнений окружающей среды. Наличие этих веществ в сточных водах даже в невысоких концентрациях не превышающих ПДК для сброса в городской коллектор приводит к накоплению их в избыточном активном или традиционных биологических очистных сооружениях, а это, в свою очередь, препятствует использованию последнего как ценного органического удобрения, чем создает дополнительную проблему утилизации осадков [148].

Клетки многих микроорганизмов, как прокариотов, так и эукариотов, обладают способностью накапливать токсичные металлы. Внутриклеточная концентрация металла у некоторых микроорганизмов может в тысячи раз превышать его концентрацию в среде и достигать 40 % от их сухой биомассы. Эти свойства микроорганизмов позволяют использовать их для извлечения металлов из сточных вод. Выбор микроорганизмов определяется составом сточной воды, природой металла, экономической и технологической эффективностью процесса биоочистки. Способностью к сорбции и аккумуляции металлов обладают многие микроорганизмы, среди которых наиболее часто встречаются *Alcaligenes eutrophus*, *Sporosarcina urea*, *Clostridium pasteurianum*, *Escherichia coli*, *Bacillus mycoides*, *Cyanobacterium* sp., *Chlorella vulgaris* и некоторые дрожжи. Установлено, что *Alcaligenes eutrophus* связывает металлы клеточной поверхностью, вследствие ионной биосорбции на мембранных структурных и биоаккумуляции на специфических белках цитоплазмы. Клетки этого вида бактерий содержат плазмиды, обеспечивающие их устойчивость к $Ni(II)$, $Co(II)$, $Cr(VI)$, $Hg(I)$, $Zn(II)$, $Th(II)$, $Cd(II)$, $Pb(II)$. Процесс биосорбции ионов кадмия может значительно усилен бактериальными экзополисахаридами. Так известно, что экзополисахарид из *Alcaligenes viscosus* в 2,3 раза большей аккумуляющей способностью, чем эквивалентное количество целых клеток, и этот экзополисахарид в 13,7 раза эффективнее, чем целые клетки организма, который не образует полисахариды, – *Alcaligenes globiformis*.

В последнее время возрос интерес к биологическим методам очистки сточных вод как к наиболее экономически выгодным и экологически целесообразным. Основными преимуществами биологической обработки гальванических стоков по сравнению с химическими и физико-химическими являются: сокращение до 80% потребности в реагентах, снижению в два и более раза расхода электроэнергии, значительное сокращение численности обслуживающего персонала, простота обслуживания, экологическая чистота.

Есть недостатки и в биологическом способе очистки таких стоков. Прежде всего, необходимо определенное время для выхода биологического сооружения на рабочий режим очистки, что связано с адаптацией микроорганизмов и их наращиванием в достаточном количестве. Вторым недостатком, неразрывно связанным с первым, – при грубом нарушении технологического режима очистки (резкое увеличение гидравлической нагрузки, сброс высококонцентрированных стоков и т.п.) возможны сбои в работе. Для восстановления стабильной работы сооружения необходимо время по тем же причинам, что и в первом случае.

Для обработки стоков гальванических производств пригоден анаэробный биологический метод очистки. В литературе широко описана способность анаэробных микроорганизмов использовать в качестве акцепторов электронов для окисления органических веществ переменновалентные элементы в их окисленной форме. В работе показана способность бактериального восстановления $Cr(VI)$ на примере музейных культур аэробных, факультативно и облигатно анаэробных микроорганизмов, относящихся к различным таксономическим и физиологическим группам. Растущие неадаптированные культуры *Arthrobacter* sp. и *Escherichia coli* за сутки полностью восстанавливают $28 \text{ мг/дм}^3 \text{ } Cr(VI)$. Гораздо большее количество штаммов неадаптированных музейных культур восстанавливает этот элемент после определенной лаг-фазы. Известны также облигатные сульфатредуцирующие бактерии, которые, образуя сероводород, обеспечивают связывание ионов тяжелых металлов в нерастворимые сульфиды [148].

Несмотря на проблему, которая существует в очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов, способность бактерий переводить их в нерастворимое состояние не нашла широкого биотехнологического применения, и недостаточно очищенные гальванические стоки продолжают сбрасывать в общегородскую канализацию, т.е. на традиционные биологические очистные сооружения. Это связано с трудностями в разработке универсальной, надежной и эффективной биотехнологии обработки таких стоков, поскольку сточные воды каждого отдельного производства имеют свои отличия, и в каждом конкретном случае необходим индивидуальный подход, например, при подборе доступного органического питания для микроорганизмов. Так, при очистке сточных вод лакокрасочного производства, в том числе и от ионов тяжелых металлов, органическим питанием служат различного рода растворители, которые содержатся в сточной воде и к которым адаптированы микроорганизмы (Патент Украины № 673).

В то же время большинство машиностроительных и других предприятий

не имеют в достаточном количестве органических отходов, которые могут быть использованы в биотехнологии очистки гальванических сточных вод. В этом случае возникает необходимость использования отходов других предприятий, что является определенным неудобством, так как необходима их транспортировка, хранение и т.д.

Разработана и внедрена в производство биотехнологии очистки гальванических сточных воды с различных технологических участков: гальванических – меднения и никелирования, цинкографического процесса и участка подготовки пластин печатных форм к офсетной печати. Сточные воды с этих участков поступают в усреднитель и имеют сложный и непостоянный химический состав как по катионам (цинк, никель, хром, медь, железо), так и по анионам (нитрат, сульфат, фосфат, хлорид). В связи с неравномерностью работы технологических участков состав сточной воды в усреднителе тоже сильно колеблется, что влияет на процесс биологической очистки. Кроме того, в связи со спецификой предприятия, количество обрабатываемых изделий в основном технологическом производстве в последнее время существенно возросло, что привело к увеличению концентрации ионов тяжелых металлов в сточной воде и сказалось на качестве очищенной воды. В сточной воде содержатся полиграфические красители, растворители, нефтепродукты и некоторые другие органические вещества. Общий объем этих стоков составляет $3 \text{ м}^3/\text{сут}$, их ХПК достигает $300\text{-}400 \text{ мг}/\text{дм}^3$.

Кроме растворенных в воде соединений, промышленный сток содержит $2\text{...}5 \text{ тыс. мг}/\text{дм}^3$ взвешенных веществ. Сухой остаток сточной воды колеблется в пределах $3\text{...}7 \text{ тыс. мг}/\text{дм}^3$, pH – $4\text{...}6$.

Разработанная биотехнология базируется на использовании факультативно анаэробных микроорганизмов, иммобилизованных на волокнистой насадке «ВІЯ», способных в бескислородных условиях восстанавливать Cr(VI) в Cr(III) , который в слабощелочной среде образует нерастворимый гидроксид. Ионы других тяжелых металлов при взаимодействии с сероводородом, который образуется в результате восстановления сульфата облигатно анаэробными микроорганизмами, осаждаются в виде сульфидов.

Технологическая схема процесса включает усреднитель вместимостью 3 м^3 , трехсекционный анаэробный биореактор такого же объема, отстойник и емкость для сбора осадка.

В процессе эксплуатации установки подобран оптимальный режим работы. Выяснено, что наиболее эффективно очистка происходит при ХПК сточной воды $3\text{-}4 \text{ кг}/(\text{м}^3\text{-сут})$, для чего в усреднитель добавляют дополнительные источники органического углерода. Для этой цели используются отходы пищеблока и мыловаренного производства. Возможно использование и других легкоутилизируемых органических соединений. Оптимальные значения pH поступающей сточной воды в пределах $6\text{...}8$, что обеспечивается путем добавления кальцинированной соды, расход которой невелик, так как минеральные кислоты (азотная и серная) используются факультативными и облигатно анаэробными бактериями в биохимическом процессе окисления органических веществ, таким образом принимают участие в нейтрализации стока.

Поддержание pH сточной воды в указанном интервале является одним из ключевых моментов в биотехнологии. При более низких значениях pH не образуется нерастворимый гидроксид хрома, осложняется сульфат-редукция. Как видно из табл. 8.1, снижение концентрации ионов никеля в сточной воде происходит на 50% при содержании его в исходной воде 1 мг/дм³ и на 90% при концентрации 50 мг/дм³. Концентрация других ионов снижается соответственно, %: меди – 50-80, цинка – 76-92, хрома шестивалентного -50-90, хрома трехвалентного – 50, железа – 90. В несколько раз снижается концентрация и анионов. Содержание взвешенных веществ уменьшается на 90-95, сухого остатка на 60-70%.

Таблица 8.1

Ионный состав загрязнений сточных вод полиграфической фабрики

Загрязнения	Концентрация, мг/дм ³		Степень очистки, %
	в исходной сточ- ной воде	в воде после очи- стки	
Катионы			
Ni ²⁺	1,0-50,0	0,5-2,0	50-90
Cu ²⁺	1,0-15,0	0,5-3,0	50-80
Zn ²⁺	3,0-200,0	1,0-18,0	76-92
Cr ⁶⁺	3,0-22,0	1,5-2,0	50-90
Cr ³⁺	0,1-0,3	0,05-0,15	50
Fe ²⁺	0,1-0,5	0,01-0,33	90
Анионы			
NO ₃ ⁻	50,0-200,0	0-57,0	72-100
SO ₄ ²⁻	200,0-500,0	80,0-300,0	40-60
PO ₄ ³⁻	10,0-100,0	0-2,0	80-100
Cl ⁻	50,0-300,0	10,0-100,0	60-80

Локально очищенная сточная вода смешивается с общезаводскими стоками, что приводит к ее 10...30-кратному разбавлению, благодаря чему содержание ионов тяжелых металлов в общезаводском стоке перед сбросом в городскую канализацию значительно ниже норм ПДК.

Постоянный контроль состава исходной и очищенной воды позволил выявить, что, наряду со стабильностью работы сооружения, бывают периодические отклонения в сторону ухудшения очистки. Эти отклонения происходят при поступлении больших объемов промывных вод с цинкографического участка, которые содержат высокие концентрации азотной кислоты, что препятствует снижению окислительно-восстановительного потенциала до уровня, при котором происходит хромат- и сульфатредукция.

Отклонения происходят также и в случае, когда количество органических веществ недостаточно для бактерий. Установлено, что со стабильностью эффективный процесс очистки происходит при величине ХПК 3 г/дм³. При нарушении работы сооружения в технологической схеме предусмотрена рециркуляция сточной воды из отстойника в усреднитель.

Образующийся в процессе биологической очистки осадок периодически откачивается в шламонакопитель. В состав этого шлама входят все металлы, присутствующие в промывных водах.

Анализ образующегося шлама показал, что он состоит из, %:

Вода	65	Cu (III)	2,75	PO_4^{3-}	8,0
Cr (III)	6,5	Ni (II)	0,09	Cl^-	0,3
Fe (III)	0,7	S^{2-}	2,70	NO_3^-	не обнаруж.
Zn (II)	10,3	SO_4^{2-}	2,00		

Образующийся шлам можно использовать для извлечения из него имеющих элементов.

Основные технологические параметры, за исключением вышеупомянутых, которые определяют качество очищенной воды, следующие:

- поддержание температуры сточной воды не ниже 10 °С, оптимальной температурой является 20...30 °С;
- осуществление массообмена путем перемешивания;
- периодическое (один раз в 3 месяца) удаление из биореактора и отстойника образующихся осадков.

Опыт работы станции очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием разработанной биотехнологии показал высокую устойчивость этого процесса к изменяющейся концентрации металлов в стоке при неритмичности подачи сточной воды (одно-, двухсменная работа, выходные, праздничные дни), что обеспечивается, в первую очередь, использованием иммобилизованных на регулярной волокнистой насадке «В1Я» селекционированных микроорганизмов.

Сорбция тяжелых металлов активным илом, которая имеет место в процессе биологической очистки воды, носит избирательный характер [149]. Для исследованных образцов ила установлено, что в присутствии нескольких тяжелых металлов в среде наибольшей способностью сорбироваться на биомассе активного ила обладают цинк, медь и свинец. Накопление никеля и кадмия в изученном диапазоне концентраций практически не зависит от содержания этих металлов в сточной воде при совместном присутствии пяти исследованных металлов, и при достижении определенного уровня остается неизменным.

Рост доли более подвижных форм металлов, что характерно для всех исследуемых тяжелых металлов (кроме никеля), по-видимому, объясняется тем, что их накопление в активном иле (при достижении определенного валового содержания) происходит за счет увеличения доли металлов в подвижных формах.

Полученные данные о подвижности соединений тяжелых металлов в активном иле позволяют сделать вывод о том, что наиболее легко из активного ила может быть извлечен цинк (содержание в подвижной фракции – более 80 %), а наиболее трудно извлекается свинец.

Исследована устойчивость бактерий-деструкторов поверхностно-активных веществ к ряду ионов тяжелых металлов (Zn, Cd, Co, Cu, Ni, As) [150]. Показана возможность деструкции алкилсульфоната штаммами бактерий, ус-

тойчивых к ионам тяжелых металлов. Представлены данные по эффективности микробной деструкции алкилсульфоната в присутствии ионов тяжелых металлов.

Исследована биосорбция ионов тяжелых металлов живыми клетками бактериальных штаммов *Bacillus cereus* B4368 и *Alcaligenes eutrophus* CH34, обладающими различными механизмами устойчивости к тяжелым металлам [151]. Показано, что эффективность биосорбции зависит от вида использованной биомассы и типа защитных реакций бактерий на действие тяжелых металлов.

Показано, что клетки микроводорослей *Chlorella pyrenoidosa* способны эффективно сорбировать ионы тяжелых металлов из водных сред [152]. процесс зависит от pH, физиологического состояния клеток и протекает преимущественно по типу ионного обмена.

Совместными усилиями ООО «НВЭФ «ЭГАС-проект» и ЗАО «Материалы микроэлектроники» (Россия) была создана принципиально новая комплексная биохимическая технология обезвреживания промышленных сточных вод, в основу которой заложены принципы природного самоочищения водоемов [153].

В процессе разработки технологии из природной среды бы выведен симбиоз микроорганизмов, ведущей группой в котором являются сульфатвосстанавливающие бактерии (СВВ). Они представляют собой высокоспециализированную группу анаэробных микроорганизмов, особенность которых заключается в их природной способности восстанавливать в анаэробных условиях сульфаты до сероводорода с одновременным окислением органических веществ. Образующийся биогенный сероводород химически взаимодействует с растворенными ионами тяжелых металлов, образуя нерастворимые сульфиды металлов, которые являются обогащенной рудой. Объем получаемого осадка очень мал (до 0,3% объема обрабатываемой воды).

Возможность применения адаптированной бактериальной культуры для очистки сточных вод гальванических производств доказана внедрением на различных предприятиях России. Примером могут служить очистные сооружения ОАО "Нефтекамский завод автосамосвалов" (Башкортостан), которые успешно функционируют более 8 лет. Проектная производительность очистных сооружений 2400 м³/сут.

Сточные воды этого предприятия разделены на потоки: хромсодержащие, кислотно-щелочные и содержащие органические загрязнения. В кислотно-щелочных сточных водах содержатся ионы меди, цинка, кадмия, никеля и железа, в сточных водах линии обезжиривания — эмульгированные нефтепродукты и поверхностно-активные вещества.

Принципиальная схема очистных сооружений приведена на рис. 8.1. Сточные воды в зависимости от их химического состава отдельно собираются в емкости-накопители. Затем в соответствии с заданным режимом очистки смешиваются в смесителе-усреднителе сточных вод. Оттуда они подаются в основной узел биохимической обработки, состоящий из биотенка и реактора, где происходит очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов.

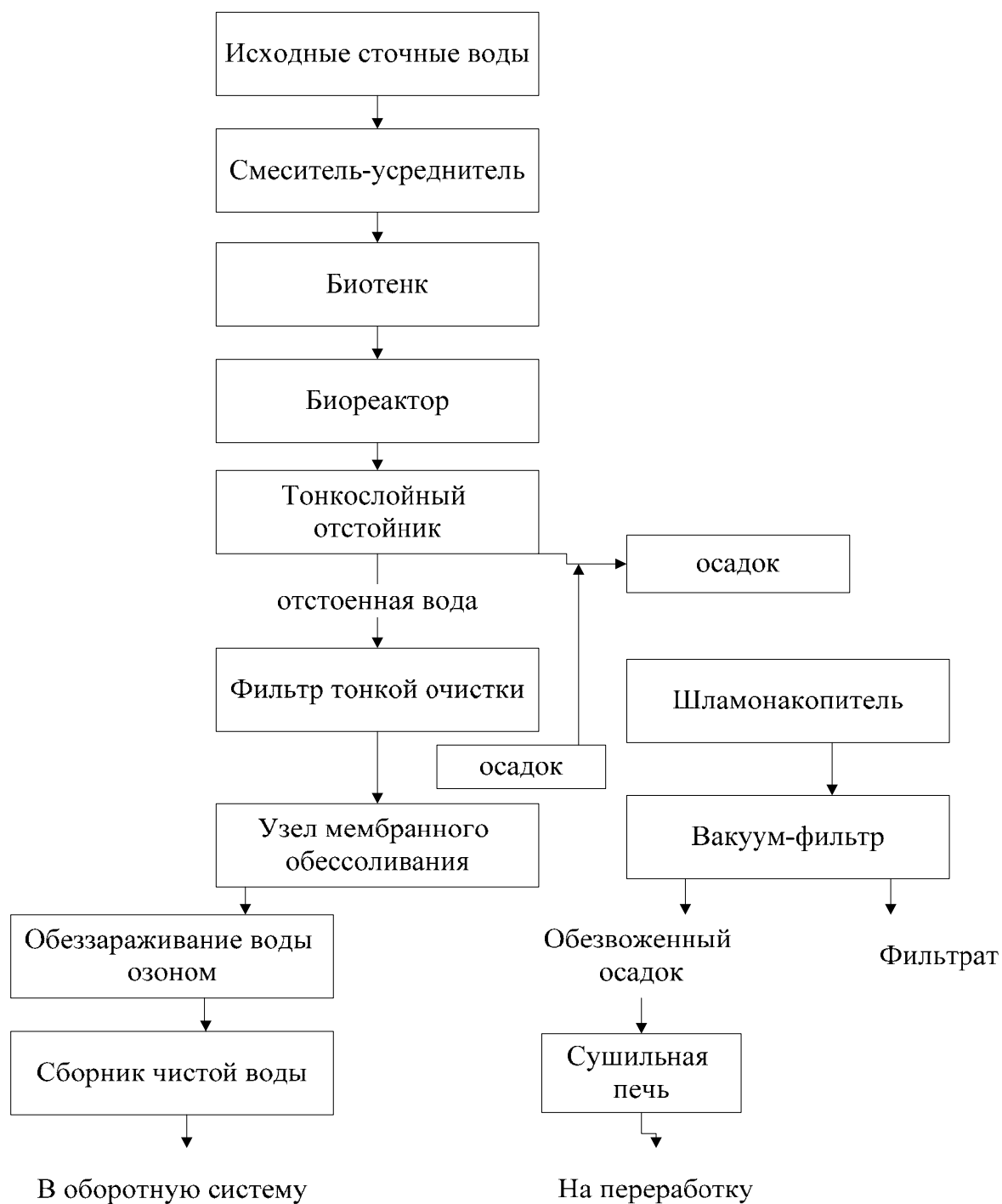


Рис. 8.1. Технологическая схема очистки сточных вод ОАО «Нефтекамский завод автосамосвалов»

Несмотря на сложный химический состав сточных вод, в процессе биохимической очистки происходит полное удаление ионов тяжелых металлов, снижается общее содержание солей на 70...80 %, органических загрязнений на 50...70 % (табл. 8.2). В процессе очистки не используют химические реагенты, очищенная вода пригодна для повторного использования в производстве. Твердый осадок, образующийся в процессе биохимической очистки сточных вод, представляет собой легко фильтруемую смесь неорганических солей тяжелых металлов с хорошими седиментационными свойствами. В осадке содержатся следующие химические элементы, %: 8,5 Cr; 0,1 Zn; 4,6

Cu; 4,2 Fe; 2 Cd; 0,15 Co; 0,5 Sn; 1,6 Ni.

Сульфидный осадок является ценным поликомпонентным вторичным минеральным сырьем многофункционального назначения. В технико-экономическом аспекте наиболее эффективными направлениями использования осадка являются получение тяжелых и цветных металлов, производство огнеупоров, вяжущих, пигментов и других неорганических материалов.

Предлагаемую технологию можно успешно использовать в различных отраслях промышленности: машиностроении, приборостроении, нефтяной, пищевой, фармацевтической, сельском хозяйстве и др.

Таблица 8.2

**Основные показатели очистки сточных вод
ОАО «Нефтекамский завод автосамосвалов»**

Показатель	СанПиН 2.1.4.559-96	ПДК	Сточные воды	
			до очистки	после очистки
рН	6-9	6-9	4,2-9,5	7,0-7,5
ХПК, мг/л	Н/р	50	200-600	15-45
Концентрация, мг/л:				
взвешенных веществ	Н/р	50	450-600	2,5-12,5
Fe _{общ}	0,3	0,2-0,3	30-75	0,01-0,02
Cu ²⁺	1,0	0,8-1,0	5-41	0,005
Zn ²⁺	5,0	4,0-5,0	7-64,5	0,004
Cr ⁶⁺	0,05	0,01	50-190,8	0,001
Ni ²⁺	0,1	0,12	10-75,5	0,003
сульфатов	500	400-500	400-420	30-85
хлоридов	350	300-350	200-400	130-150

Многолетний опыт работы по очистке сточных вод и отработанных растворов гальванических производств, а также концентрированных растворов и сточных вод, получаемых в процессе обогащения полиметаллических руд, позволил разработать надежную технологию перевода соединений тяжелых металлов в том числе мышьяка и ртути) в нетоксичные нерастворимые сульфиды.

В настоящее время комплексная биохимическая технология внедряется на ФГУП "ИЭМЗ "Купол" (г. Ижевск), ДОО "Ижмаш-Авто" (г. Ижевск), ЗАО "Аргус" (г. Снежинск), ОАО "Иркутское авиационное производственное объединение" (г. Иркутск), ОАО "Кокс" (г. Кемерово), ФГУП "УЗМПИ" (г. Уфа), ОАО "УГОК" (г. Учалы).

Сравнение затрат на реагентную и комплексную биохимическую очистку проведен на примере проекта реконструкции существующего реагентного хозяйства ФГУП "ИЭМЗ "Купол" (табл. 8.3 и 8.4).

Из табл. 8.4 видно, что проект комплексной биохимической очистки не требует больших капиталовложений, резко снижаются эксплуатационные затраты на очистку сточных вод.

Таблица 8.3

**Основные характеристики очистных сооружений,
существующих и внедряемых на ФГУП «ИЭМЗ «Купол»**

Характеристика	Реагентная очистка		Биохимическая комплексная очистка
	сущест- вующая	по проекту НГПИ, г. Новосибирск	
Объем сточных вод, м ³ /сут	460	660	660
Расход реагентов, т/год	159	300	Нет
Количество выделяемого шлама, т/год	22	140	1,5-3
Численность обслуживающего персонала, чел.	18	25	11
Эксплуатационные расходы			
Стоимость реагентов, тыс. руб/год	168,022	571,5	Нет
Затраты на водоотведение, тыс. руб/год	45,5	155,1	оборотное водоснабжение
Затраты водопотребления, тыс. руб/год	281,93	960,76	То же
Стоимость электроэнергии, тыс. руб/год	96,33	698,7	61,6
Затраты на утилизацию шлама, тыс. руб/год	41,48	277,02	2,8
Заработная плата обслуживающего персонала, тыс. руб/год	235,23	326,7	144,1
Плата за сброс стоков в горколлектор, тыс. руб/год	290,47	989,7	Нет
Итого, тыс. руб/год	1158,962	3979,48	208,5
Затраты на очистку 1 м ³ сточных вод, руб	9,66	24,12	1,26

Таблица 8.4

Затраты на проект и реконструкцию очистных сооружений, тыс. руб.

Статья затрат	Реагентная очистка по проекту НГПИ, г. Новосибирск	Биохимическая комплексная очистка
Проектные работы	1500	3960
Реконструкция здания реагентного хозяйства	2925	2925
Строительство нового здания	17155	не требуется
Приобретение и монтаж оборудования	9484,564350	4350
Итого	31064,56	11235

Предлагаемая комплексная биохимическая технология по сравнению с традиционной реагентной имеет следующие преимущества:

- исключается применение реагентов;
- внедрение проводится на существующих площадях с максимальным использованием существующего оборудования (до 50 %);
- качество очищенной воды соответствует ГОСТ 9.314-90 "Вода гальванического производства и схемы промывок", она полностью возвращается в производство;
- количество выделяемого шлама не более 3 т в год.

Основная задача биокоагулятора в технологической схеме очистки сточных вод, содержащих трудноокисляемые органические вещества и соединения марганца, состоит в изъятии марганца, ингибирующего биохимические процессы расщепления органических веществ в системе биологической очистки, из поступающих вод. Снижение концентрации марганца в сточных водах позволит интенсифицировать последующие стадии очистки [155].

Ввиду того, что соединения марганца накапливаются биомассе и на 16 сутки контакта со сточной водой начинается лизис биоценоза, необходимо определить оптимальный возраст активного ила, находящегося в замкнутом цикле биокоагуляции.

В результате проведенных исследований было определено, что активный ил в возрасте 8 сут. обладает физико-химическими свойствами, наиболее подходящими для адсорбции марганца и органической коллоидной взвеси, определяющей величину ХПК поступающих сточных вод. Концентрация растворенного кислорода должна быть не менее $2,3 \text{ мг/дм}^3$, а ила – $1,5 \dots 3,5 \text{ г/дм}^3$, время пребывания воды в биокоагуляторе 0,5 ч.

В настоящее время актуальна проблема извлечения тяжелых металлов из избыточного активного ила биологических очистных сооружений сточных вод с его утилизацией [156].

Было выявлено, что при смешении кальциевых материалов и ила происходит десорбция тяжелых металлов с поверхности клеток, извлечение их из цитоплазмы бактериальных клеток, замещение тяжелых металлов на кальций в гуматах и других органических веществах. Кальциевые материалы, выступающие в роли адсорбента микроорганизмов, гумусовых и аминокислот, белков и витаминов, интенсифицируют физико-биохимические процессы, ведущие к замещению тяжелых металлов в составляющих ила на кальций.

Аэрирование системы и введение наряду с кальциевыми материалами фосфат-ионов, необходимых для жизнедеятельности микроорганизмов и являющихся структурным элементом органических веществ, способствует более полному извлечению тяжелых металлов из ила.

При аэрировании степень извлечения тяжелых металлов из активного ила увеличивается на 10 – 30 % по сравнению с механическим перемешиванием. Извлечение металлов идет равномерно в течение 1 ч; увеличение же продолжительности до 3 ч на степень извлечения не влияет (табл. 8.5).

Таблица 8.5

**Зависимость остаточных концентраций тяжелых металлов
в обработанном иле от дозы кальцевого материала
(время перемешивания 1 ч при температуре 20 °С)**

Материал	Доза, г/л	Остаточная концентрация металла в иле, мг/кг сухой массы			
		Pb _{общ}	Ni _{общ}	Cd _{общ}	Cr _{общ}
Исходный ил	-	510	315	165	475
Природный гипс	25	189/330	142/174	99/99	240/260
	17	230/350	158/180	105/110	250/273
Фосфогипс	25	163/290	126/164	56/72	190/250
	12,5	173/300	158/179	58/73	199/276

Примечание. В числителе – данные, полученные при аэрировании ила, в знаменателе – при механическом перемешивании.

Глава 9

Использование и переработка отходов и осадков, содержащих соли тяжелых металлов

*Коли буде зрубано останнє дерево,
Коли буде отруєна остання річка –
– Ми зрозуміємо, що проїли своє майбутнє*
Народна мудрість

Производственные отходы и осадки, содержащие соли ТМ, представляют экологическую опасность, так как обладают высокими токсичными, канцерогенными и мутагенными воздействием на живые организмы. Попадая в водоемы, ионы ТМ оказывают неблагоприятное воздействие на их биоценозы, ограничивают возможность в хозяйственном и рекреационном их использовании. Попадая с водой и продуктами питания в организм человека, ионы тяжелых металлов не только влияют на здоровье человека, но и разрушают генофонд.

В то же время отходы и осадки, содержащие соли ТМ, при нахождении способов их переработки, могут служить источниками получения ценных черных и цветных металлов. Тем более, что цены на медь, никель, олово и другие металлы в течение последних лет неуклонно растут. Отходы и осадки, в частности, гальвано-отходы и гальваношламы, содержат до 30 % тяжелых металлов и выбрасываются в лучшем случае на свалки, а часто на рельеф местности или в канализацию. Так, через системы коммунальной канализации в РСФСР сбрасывалось в водные объекты примерно 35 тыс. металлов, в том числе 2 тыс. т цинка, 800 т меди, 700 т никеля, 80 т свинца, 20 т кадмия [157].

Помимо того, что загрязняется окружающая среда, еще теряется и значительная количество ценного сырья. По данным ВНИИ ВОДГЕО, только стоимость выбрасываемых с осадками цветных металлов ежегодно составляет около 20 млн руб (по стоимости 1991 г.), а экономический ущерб оценивается в 450...500 млн руб.

Отходы можно условно подразделить на два основных вида – жидкие и твердые. Жидкие являются сточные воды, загрязненные всеми компонентами технологических растворов, а твердые отходы – это осадки, образующиеся при различных технологических процессах.

Обезвреживание отходов – технологическая операция или совокупность операций, в результате которых первичное токсичное вещество или группа веществ превращаются в нейтральные нетоксичные и неразлагающиеся соединения.

Утилизация (от лат. utilis – полезный) – употребление отходов с пользой. Этот процесс представляет собой совокупность технологических операций, в результате которых из отходов производится один или несколько видов продукции или они используются для получения тепла и энергии.

Отходы по степени воздействия на окружающую среду и человека распределяются на пять классов опасности:

I – чрезвычайно опасные;

- II – высоко-опасные;
- III – умеренно опасные;
- IV – малоопасные;
- V – практически неопасные.

Большинство гальваношламов имеют 3-й класс опасности.

Для уменьшения экологической опасности отходов гальванических производств, в частности гальваношламов, используют методы химической фиксации, производимой путем ферритизации твердой фазы отходов, силикатизации, отверждения отходов с использованием неорганических и органических вяжущих веществ, спекания.

Метод химической фиксации применяют при утилизации хромосодержащих гальваношламов, которые после сушки до гигроскопической влажности (при значительном содержании в них органических составляющих — после прокаливания до озоления) могут использоваться в качестве красителя при производстве декоративного стекла. В зависимости от химического состава обработанного таким образом гальваношлама получают стекла ярко-синего, сине-зеленого и от темно-коричневого до черного цветов. Установлена возможность добавления гальванических осадков в асфальтовую смесь в количестве до 20 % без ущерба для окружающей природной среды. Шлам, обогащенный железом, при переработке стоков реагентом, полученным из отходов электролитическим методом, используется для получения высокоценных сложных ферритов, которые применяют в электротехнической промышленности, радиотехнике и в химической промышленности в качестве катализаторов [158].

Полностью исключаящим загрязнение окружающей среды является метод обжига гальваношламов в присутствии силикатов. При температуре выше 1100 °С более 95 % шестивалентного хрома превращается в трехвалентный. Сплавление гальваношламов с силикатами в соотношении 1:1 при 800...1000 °С позволяет получать труднорастворимые соединения тяжелых металлов. Их можно использовать без дальнейшей обработки для различных хозяйственных нужд, например как облицовочный материал в строительстве или в виде черепицы. При вводе в керамическую смесь тяжелых металлов происходит не только их надежное обезвреживание и захоронение, но и улучшаются многие свойства керамики, такие как механическая прочность, яркость окраски и др.

Наиболее целесообразными методами утилизации гальваношламов являются те, которые позволяют извлекать ценные компоненты. Одним из них является метод экстракционного выделения ценных компонентов из термообработанного гальваношлама, изученный в лабораторных условиях в МХТИ им. Д. И. Менделеева. Выщелачивание цветных металлов было проведено с использованием серной кислоты. Полученные после корректировки кислотности и фильтрации сернокислые растворы содержали в основном медь, кобальт, хром, кадмий, щелочные металлы. Селективное разделение таких растворов весьма затруднительно. В МХТИ разработан метод селективного экстракционного отделения кобальта солями четвертичных аммониевых основа-

ний (ЧАО). В начале процесса реагентами класса оксимов (производные альдегидов и кетонов) отделяли медь (рис. 9.1). После реэкстракции серной кислотой раствор меди переводится выпаркой в медный купорос. Из полученного раствора выделяют медь и кадмий в виде медно-кадмиевого кека, который перерабатывается в медь и кадмий. Затем из сернокислого раствора извлекается кобальт с помощью сульфат четвертичного аммониевого основания. Остаточное содержание кобальта в растворе не превышает 1-2 мг/л. Щелочной реэкстракт после выпарки перерабатывается в соединения кобальта. Из рафината, после экстракции кобальта, осаждением выделяют цинк и никель в виде карбонатов. Продукт после выпарки содержит, в основном, соли щелочных металлов. Из осадка вальцеванием при 800...900 °С получают товарный оксид цинка. Клинкер содержит, в основном, оксид никеля, который может быть использован для получения различных соединений.

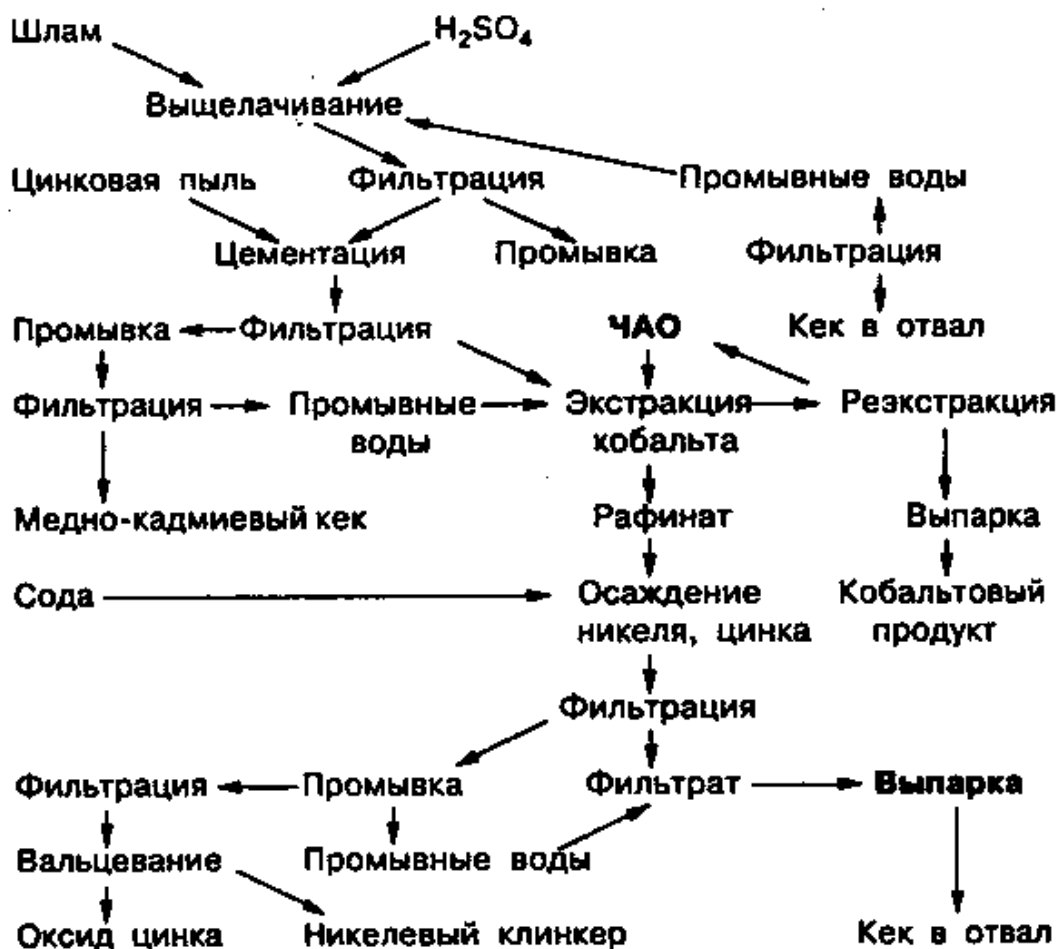


Рис. 9.1. Схемы селективного извлечения металлов из термообработанного гальвανοшлама

В Ярославском политехническом институте под руководством В. М. Макарова в течение ряда лет занимаются фундаментальными исследованиями состава и структуры токсичных осадков с целью их утилизации [157].

Например, испытание полученного из осадков пигмента коричневого железно-оксидного в краске МА-25 для пола взамен земляного и синтетического железно-оксидных пигментов, а также в эмали ПФ-266 показало соответствие

технических условий по всем показателям. Этот пигмент был также использован для получения казеиновых пигментных концентратов, испытанных при отделке кож хромового дубления для верха обуви. Полученные образцы кожи удовлетворяют основным требованиям кожевенной промышленности.

Данная технология решает проблему утилизации отходов гальванического производства для региона (города, области) в целом, а не для отдельного предприятия. Производительность установки по переработке шламов (согласно проекту, разработанному институтом «Гипродвигатель», г. Ярославль) по готовому продукту (пигменту) составляет 1800 кг/сут. Однако создание установки тормозится из-за проблем, связанных с финансированием.

Кроме того, одним из перспективных продуктов утилизации является феррит кальция, синтезированный на основе осадков-шламов после электрокоагуляционного и реагентного методов очистки и обладающий высокой антикоррозионной эффективностью по сравнению с аналогами. Осадки-шламы в сочетании с отработанными травильными растворами могут явиться сырьем для получения магнитных жидкостей. Магнитные жидкости могут использоваться для извлечения нефти и масел из сточных вод, а также для ликвидации разливов нефтепродуктов в морях. В настоящее время технология получения магнитных жидкостей также разрабатывается в Ярославском политехническом институте.

До недавнего времени гальваношламы однозначно относились к не утилизируемым видам промышленных отходов, и единственным способом их обезвреживания являлось захоронение на специализированных полигонах, причем вследствие высокой токсичности гальваношламов к устройству полигонов предъявляются особо жесткие требования: сооружение надежной химической защиты, гидроизоляции, обязательное бетонирование. Так как сооружение таких полигонов требует обширных площадей без видимой перспективы их последующего высвобождения и значительных капиталовложений, то становится очевидным, что в Украине и России таких полигонов в необходимых количествах не было, нет и в ближайшем обозримом будущем вряд ли будет [159]. Следует отметить, что помимо гальванических производств поставщиками шламов, содержащих ионы тяжелых металлов, являются многие химические, кожевенные и металлургические предприятия.

С начала девяностых годов в Украине и России предпринимались попытки утилизации гальваношламов при изготовлении строительных материалов и дорожных покрытий. По нашим сведениям [159], в ряде регионов страны соответствующими органами контроля реализация данного способа не приветствуется. Другим способом утилизации гальваношламов является их добавление в качестве одного из компонентов в шихту при изготовлении пигментов, красителей, керамической глазурованной плитки и т. п. При этом предполагается, что в процессе переработки тяжелые металлы переводятся в слаборастворимые соединения. Однако не все виды шламов пригодны для переработки по этой технологии и способ не может решить проблемы в условиях постоянно образующихся новых объемов гальваношламов.

Фирмой "Лотос-Прим" разработан и запатентован способ переработки

гальваношламов с выделением из них тяжелых металлов в чистом виде или в виде сплавов в качестве основного продукта переработки и экологически чистых шлаков и гипса в качестве побочных продуктов.

Фирма "Лотос-Прим" планирует создать региональные центры по переработке гальваношламов, обслуживающие гальванические и другие производства отдельных регионов. Границы обслуживаемых регионов будут определяться, исходя из количества образующихся гальваношламов. Экономически целесообразно организовывать центры мощностью от 10 т в сутки и выше. При этом решается еще и социальная задача по созданию новых рабочих мест в регионе.

При финансовой поддержке Московского городского экологического фонда на заводе "Калибр" было испытано оборудование по переработке гальваношламов производительностью 1,6 т/сут. На организуемом производстве можно будет перерабатывать до 6 т гальваношламов в сутки. Однако выделенных на настоящее время средств недостаточно и фирма не может выполнить работы по организации газоочистки с утилизацией побочных продуктов переработки, без которых производство не может считаться безупречным в природоохранном отношении.

В результате исследований, проведенных Воронежским областным центром Госсанэпиднадзора, выявлена высокая способность цемента к связыванию гальванических осадков и показано, что кислотнo-щелочные осадки не влияют на бетонные изделия. Однако в каждом конкретном случае требуется экспериментальное доказательство безвредности использования токсичных отходов [160].

Цель данной работы – изучение характеристик бетона с добавками шламов гальванического производства ОАО «Автодизель».

Методы очистки гальванических хромсодержащих сточных вод с использованием химических реагентов в качестве восстановителей Cr^{+6} до Cr^{+3} , а затем осаждение образующегося гидроксида является традиционным и наиболее распространенным методом. Как правило, в качестве восстановителя используют бисульфит натрия – NaHSO_3 . Осаждаемый гидроксид хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$, образуется при последующем подщелачивании NaOH , добавлении CaCl_2 доведения pH до 8,5...9. После чего вводится коагулянт – полиакриламид. При этом происходит отделение коагулирующих хлопьев от воды. Затем система подвергается отстаиванию в шламоотстойнике, отделившийся осадок поступает на пресс-фильтр, обезвоживается и вывозится на полигон.

Образующийся шлам имеет следующий химический состав, %: 21,0 воды; 1,0 нефтепродуктов; 10,3 гидроксида хрома; 0,28 хроматов; 0,65 гидроксида железа; 39,59 гидроксида кальция; ~ 20 взвешенных веществ.

Для определения вымываемости вредных веществ навеску высушенного шлама массой 0,81 г помещали в колбу с дистиллированной водой объемом 50 см³ и тщательно перемешивали. Водную вытяжку анализировали на содержание железа и хрома. Аналогичное определение проводили в аммонийном буферном растворе. Железа в буферном растворе содержалось 0,0062, в водном – 0,0007 % по массе. Содержание хрома в обоих растворах было одинаковым – 0,001 % по массе.

Хром наиболее токсичен. Его ионы одинаково экстрагируются и в воду, и

в буферный раствор, поэтому целесообразно было изучить экстракцию ионов хрома из образцов бетона с добавкой гальвано-шламов в воду.

Для изучения способности бетона связывать токсичные вещества гальваношламов и определения его физико-химических характеристик изготовили кубики размерами 25×25×25 мм. В качестве вяжущего использовали портландцемент марки 400. Соотношение цемента к песку составляло 1:4. В состав бетона кроме цемента и песка вводили гальваношламы.

Образцы помещали в химические стаканы, заливали 0,3 дм³ дистиллированной воды и определяли содержание Cr^{+6} в водной вытяжке в течение 17 дней.

Для определения фоновой концентрации было найдено содержание Cr^{+6} в водных вытяжках песка (0,016 мг/дм³) и цемента (0,12 мг/дм³).

Образцы бетона из смеси цемент: песок – 1:4 не обладали достаточной механической прочностью и рассыпались. Поэтому были приготовлены образцы из смеси цемент: песок – 1:3. Образцы после выдержки помещали в химические стаканы и заливали дистиллированной водой, как и в первом исследовании (табл. 9.1).

Таблица 9.1

Результаты испытания образцов бетона из смеси цемент: песок – 1:3

Образец		Содержание составляющей, г		Концентрация ионов Cr^{+6} в водной вытяжке, мг/дм ³			
номер	масса*, г	песок	гальваношламы	1-й день	3-й день	14-й день	16-й день
1	34,71	30,0	-	0,100	0,240	0,380	0,390
2	31,40	27,5	2,5	0	0,010	0,015	0,021
4	27,15	22,5	7,5	0	0,014	0,017	0,028
5	25,09	20,0	10,0	0	0,015	0,017	0,021
7	20,07	115,0	15,0	0	0,020	1,440	1,945
9	16,91	10,0	20,0	0	0,020	0,028	2,560

* после выдержки в формах на воздухе в течение 14 сут.

Примечание. Каждый образец содержит 10 г цемента.

По истечении 17 сут образцы извлекли из стаканов, промыли водой и вновь поместили в стаканы с дистиллированной водой. Через 5 дней измерили содержание хрома в водной вытяжке (табл. 9.2).

Таблица 9.2

Концентрация ионов Cr^{+6} в водной вытяжке после промывки образцов, мг/дм³

Номер образца	6-й день	7-й день	10-й день	11-й день	12-й день	13-й день
1	0,010	0,014	0,015	0,026	0,040	0,065
2	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006
4	0,006	0,006	0,006	0,006	0,009	0,009
5	0,006	0,006	0,009	0,009	0,010	0,010
7	0,006	0,015	0,045	0,055	0,450	0,570
9	0,008	0,075	0,385	0,600	0,635	0,855

По окончании процесса экстракции токсичных металлов водой образцы

извлекали из стаканов, высушивали в течение 7 сут. и определяли их механическую прочность на сжатие:

Номер образца	1	2	4	5	7	9
Прочность на сжатие, МПа	3,14	3,14	2,2	3,14	2,2	1,26

Проведенные исследования позволяют сделать заключение о возможности использования гальваношламов в качестве наполнителя бетона. Шламы в количестве 6...30 % не оказывают влияния на экологические характеристики бетона. Затвердевший бетон прочно связывает ионы токсичных металлов, что исключает их попадание в окружающую среду с подземными водами и природными осадками. Механические испытания бетонов с добавками гальваношламов доказали их достаточно высокую прочность.

Современная технология переработки хромитовых руд, основанная на окислительном сплавлении руды с содой, приводит к образованию отходов I класса опасности – соединений шестивалентного хрома. Производственные отходы, представляющие собой водную суспензию шлама, хранят в специально оборудованных открытых шламонакопителях (или шламовых прудах) большой вместимости. За время работы завода хромовых соединений объемы этих накоплений измеряются сотнями тысяч кубометров. Среднее содержание основных компонентов твердой фракции в пересчете на оксиды следующее, %: 3,7 Cr_2O_3 ; 3,3 CrO_3 ; 7,0 Fe_2O_3 ; 18,0 MgO ; 20,5 CaO .

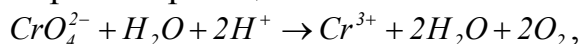
Проблема утилизации шлама хроматного производства при всей ее актуальности до сих пор не находит удовлетворительного решения. Предлагаемые способы переработки в строительные материалы не могут быть реализованы в промышленных масштабах, главным образом, из-за наличия токсичных соединений хрома(VI). Кроме того, они малоэффективны в экономическом плане.

Наряду с хромом в твердых отходах содержится большое количество магния. Комплексное извлечение хрома и магния может существенно повысить экономическую эффективность утилизации. При проведении исследований авторы статьи ставили следующие задачи [161]:

- снизить класс опасности отходов путем перевода шестивалентного хрома в трехвалентный;
- извлечь хром и магний или их соединения и использовать в качестве товарного продукта.

Эксперименты проводили с образцами твердой фракции отходов – шламом. При обработке водой шлам частично растворяется за счет перехода в раствор хрома (VI) в виде хромата натрия Na_2CrO_4 , образуется раствор желтого цвета. Хромат натрия составляет главную часть жидкой фракции отходов. Восстановление хрома (VI) в хром (III) в растворе – задача несложная: можно использовать известные дешевые восстановители. Однако не весь хром(VI) находится в шламе в виде хромата натрия, часть представлена кислоторастворимой формой: хромито-хроматы кальция, хромато-алюминаты кальция и адсорбированные ионы CrO_4 . Таким образом, основываясь на природе хрома(VI) в шламе, пришли к применению реагента-восстановителя в кислотном растворе.

Образцы шлама стали обрабатывать трехкомпонентным водным раствором ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$) при нормальной температуре. Не растворившуюся часть шлама отделяли фильтрованием. Фильтрат анализировали на содержание трех- и шестивалентного хрома (табл. 9.3, опыт № 1). При растворении шлама удалось перевести в раствор в виде трехвалентного хрома более 70 % общего хрома, содержащегося в шламе. Анализ соотношения Cr^{3+} и Cr^{6+} в шламе указывает на то, что в раствор перешел не только весь шестивалентный хром по реакции



но и около 60 % трехвалентного хрома.

Таблица 9.3

Результаты обработки шлама

Номер опыта	Раствор	Концентрация хрома, мг/г				Степень рас- творения хрома, обще- го, %
		исходная образце шлама		в фильтрате		
		Cr ³⁺	Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Cr ⁶⁺	
1	HCl+H ₂ O ₂ +Na ₂ SO ₄	25	17	30,5	Следы	73
2	HCl	25	14,88	Следы	14,5	39,6
3	HCl+ H ₂ O ₂	25	14,88	19,5	Следы	51,5
4	HCl+H ₂ O ₂ +Na ₂ SO ₄	25	14,88	22,5	-	58,6

Поскольку весь Cr^{3+} шлама находится в виде хромистого железняка $\text{Fe}[\text{CrO}_2]_2$, были проведены опыты по обработке хромитовой руды трехкомпонентным раствором. Они не подтвердили ведущую роль этого раствора в растворении хромистого железняка: разрушение кристаллической решетки $\text{Fe}[\text{CrO}_2]_2$ и переход Cr^{3+} в раствор не наблюдались.

Причина различного отношения шламового и рудного хромистого железняка к трехкомпонентному раствору заключается либо в различии химического состава шлама и руды, либо в различии структурно-физических состояний фракции шламового и рудного хромистого железняка.

В опытах № 2 — 4 (табл. 9.3) обработке подвергался шлам, промытый дистиллированной водой от хромата натрия. Содержание водорастворимого Cr^{6+} составляло 2,12 мг/г. В опыте № 2 происходило вымывание кислоторастворимой фракции Cr^{6+} . Суммарное содержание кислоторастворимого и водорастворимого Cr^{6+} совпадает с данными состава твердых отходов. В опытах № 3 и 4, кроме того, происходит частичное растворение хромистого железняка, присутствие ионов Na^+ увеличивает степень растворения.

Следовательно растворению подвергается та часть фракции хромистого железняка, структурно-физическое состояние которой отличается от структурно-физического состояния рудного хромистого железняка.

Хромистый железняк в шламе неоднороден по своему происхождению. Одна его часть попадает в шламонакопитель в качестве так называемых хвостов руды, образующихся в процессе подготовки сырья и приготовления шихты, другая представляет собой непрореагировавший с содой в процессе спекания остаток хромитовой руды. Именно эта часть и растворяется.

Применение раствора ($H_2O_2 + HCl + Na_2SO_4$) позволяет решить целый ряд экологических и экономических проблем утилизации шлама хроматного производства:

- полное превращение Cr^{6+} шлама в растворимые соединения Cr^{3+} снижает класс опасности отходов с I до III;
- раствор, содержащий Cr^{3+} и Mg^{2+} , может служить сырьем для производства хрома и магния или их соединений;
- возможность растворения шламового хромистого железняка обеспечивает дополнительный источник хрома, поэтому для более эффективного использования шламового хромистого железняка целесообразно раздельное хранение рудных хвостов и отходов переработки руды;
- вторичное использование компонентов шлама приводит к уменьшению объема отходов, что также снижает их техногенную опасность.

Анализ металлосодержащих гальваношламов свидетельствует о том, что в них содержание металлов часто превосходит содержание таковых в природных месторождениях. Так, в гальваношламах Днепропетровского завода прессов (ДЗП) содержится до 39 %, а Запорожском автомобильном заводе (ЗАЗ) до 30 % никеля (масс, %, в пересчете на NiO), [162]. Для сравнения никелевая руда содержит 1,2 %, а никелевый концентрат 10...15 % никеля. В Днепродзержинском государственном техническом университете разработана технология по извлечению никеля из никельсодержащих шламов. Для этого никельсодержащие шламы подвергаются обработке серной кислотой, затем раствор фильтруют для удаления нерастворимых примесей. В фильтрате осаждают железо и никель 25%-ным раствором гидроксида аммония с одновременным пропусканием сжатого воздуха. В результате получают раствор, содержащий осадок гидроксида железа и никеля и растворенные в сульфаты аммония, цинка, кобальта, меди и марганца. После упаривания и сушки получают товарные продукты: удобрения – сульфат аммония с микроэлементами цинком, кобальтом, медью и марганцем, краситель – железный сурик и электролит для никелирования – аммиачный комплекс никеля.

Анализ литературных данных показал, что захоронение твердых и жидких отходов гальванических производств в строительных материалах по мнению ряда авторов недопустимо, так как стройматериалы (кирпич, черепица и др.) со временем разрушаются и становятся вторичным источником загрязнения окружающей среды. Использование их в качестве минеральных красителей и микроудобрений сложно вследствие переменного состава осадков, хотя содержание азота (1,5-4,6%) и фосфора (0,53-1,2%) в них высоко. Применение в металлургии препятствует высокому содержанию цинка, меди и кадмия.

Литература *)

1. Кораблева А. Н. Введение в экологическую токсикологию / А. Н. Кораблева, Л. Г. Чесанов, А. Г. Шапарь. – Д.: Центр экономического образования, 2001. – 308 с.
2. Смирнов Д. Н. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов / Д. Н. Смирнов, В. Е. Генкин. – М.: Металлургия, 1980.-196 с.
3. Яковлев С. В. Водоотводящие системы промышленных предприятий: Учеб. для вузов / С. В. Яковлев, Я. А. Карелин, Ю. М. Ласков, Ю. В. Воронов // Под ред. С. В. Яковлева. – М.: Стройиздат, 1990.-511 с.
4. Технические записки по проблемам воды: Пер. с англ. В 2-х т. / К. Барак, Ж. Бебен, Ж. Бернар и др. // Под ред. Т. А. Карюхиной, И. Н. Чурбановой. – М.: Стройиздат, 1983.
5. Квасников Е. И. Биологическая очистка хромсодержащих промышленных сточных вод / Е. И. Квасников, Н. С. Серпокровлов, Т. М. Ключникова и др.; // Под ред. Квасникова Е. И., Серпокровлова Н. С.; АН УССР. Ин-т микробиологии и вирусологии им. Д. К. Заболотного. – К.: Наукова думка, 1990. - 112 с.
6. Жуков А. И. Методы очистки производственных сточных вод: Справочн. пособие / А. И. Жуков, И. Л. Монгайт, И. Д. Родзиллер. – М.: Стройиздат, 1977. - 208 с.
7. Яковлев С. В. Водоотведение и очистка сточных вод: Учебник для вузов / С. В. Яковлев, Ю. В. Воронов – М.: АСВ, 2002. - 704 с.
8. Запольський А. К., Мішкова-Клименко Н. А., Астрелін І. М., Брик М. Т., Гвоздяк П. І., Князькова Т. В. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. Підручник. – К.: Лібра, 2000.-552 с.
9. Канализация населенных мест и промышленных предприятий: Справочник проектировщика / Под общ. ред. В. Н. Самохина. – М.: Стройиздат, 1981.-639 с.
10. Мацнев А. И. Водоотведение на промышленных предприятиях. – Львов.: Вища шк.. Изд-во при Львов. ун-те, 1986. - 200 с.
11. Лозановская И. Н., Орлов Д. С., Садовникова Л. К. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении: Учеб. пособие. - М.: Высш. шк. – 1998. - 287 с.
12. Кораблева А. И., Чесанов Л. Г., Савин Л. С. Введение в экологическую экспертизу. – Д.: Полиграфит, 2000. - 144 с.
13. Долина Л. Ф. Сточные воды предприятий черной металлургии и способы их очистки: Справочное пособие. Д.–Amsterdam.: MILIEU-KONTAKT OOST-EUROPA, 1998.-44 с.
14. Долина Л. Ф. Сточные воды предприятий горной промышленности и методы их очистки. Справочное пособие. – Д.: УЭА "Зелений світ", 2000.-44 с.
15. Долина Л. Ф. Техноэкология для строителей. – Дн-вск.: Континент, 2006.-256 с.
16. Долина Л. Ф., Данько Т. Т., Данько Е. А. Эколого-экономические аспекты обработки и использования осадков сточных вод // Екологія і природокористування: Збірник наукових праць Інституту проблем природокористування та екології НАН України. Випуск 6. – Д., 2003. - 239 с.
17. Кроик А. А. Гидрогеохимические исследования процессов миграции и накопление тяжелых металлов в водных экосистемах (на примере Западного Донбасса.//IV Всеукраинская научно-практическая конференция. «Вода – проблема и решения». Материалы конференции. – Д.: Гамалия, 1998. - 239 с.
18. Екоінтелект-2006: Матеріали міжнародної науково-практичної конференції студентів та молодших вчених 2006 р. / За ред. Євтуха А. А. – Дніпроп. нац. ун-т залізн. трансп. ім. В.Лазаряна. – Д.: ДПТ, 2007. - 192 с.
19. Ансеров Ю. М., Дурнев В. Д. Машиностроение и охрана окружающей среды. – Л.: Машиностроение, ЛО, 1979. - 259 с.
20. Канализация промышленных предприятий. – М.: Стройиздат, 1969. - 481 с.
21. Ванштейн Н. А., Очистка и использование сточных вод травильных отделений. – М.: Металлургия, 1986.- 356 с.

22. Кораблева А. И., Чесанов Л. Г., Савин Л. С. Введение в экологическую экспертизу. Навчальний посібник. – Д.: Поліграфіст, 2000. - 144 с.
23. Вода и здоровье – 98. Материалы международной научн.-практ. конференции. 15-18 сентября 1998 г. г. Одесса. – Одесса.: Астропринт, 1998. - 472 с.
24. Стратегия выживания. Адаптация и реабилитация населения Украины в условиях техногенных перегрузок. Материалы конференции. – Дн-вск, 2005.-182 с.
25. Екоінтелект-2005. Матеріали студентської конференції 2005р. / За ред.. Євтуха А. А. – Дніпр. нац.. ун-т залізн. трансп. ім. акад.. В Лазаряна. – Д.: ДПТ, 2005. - 126 с.
26. Сучасні екологічні проблеми очима студентів: Матеріали студент. конфер. "Екологічний інтелект" 2001-2004 роки. – Дніпр. нац.. ун-т залізн.. трансп. ім.. акад. В. Лазаряна. – Д.:, 2004. - 112 с.
27. Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України. Держбуд України. Введені в дію з 6 травня 2002 р. – К., 2002.
28. Закон України "Про питну воду та питне водопостачання" від 10 січня 2002 р. № 2918-ІІІ.
29. Державні санітарні правила і норми. "Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання" від 15 квітня 1997 р. № 136/1940. – К., 1997.
30. Петросян В.С. Загрязнение ртутью: причины и последствия//ЭКиПР. 1999, декабрь.- С. 34.-38.
31. Яковлев С. В. Новые водоочистные технологии // ВСТ – 1998. - № 4. - С. 20.
32. Перязева Е. Г., Плюснин А. М., Гунин В. И. Миграция тяжелых металлов в окружающей среде // ЭКиПР – 2001. - октябрь. - С. 29-31.
33. Грушко Я. М. Ядовитые металлы и их неорганические соединения в промышленных сточных водах. – М.: Медицина, 1972. - 174 с.
34. Запольский А. К., Образцов В. В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. – К.: Техника, 1989. - 199 с.
35. Ольшанская О. М., Артемов А. В., Грищенкова. Экология одежды: тяжелые металлы в льняной текстильной продукции // ЭКиПР – 2002,- октябрь. - С. 14-16.
36. Проблеми природокористування, сталого розвитку та техногенної безпеки регіонів. Матеріали 3-ї Міжнародної науково-практичної конференції; м. Дніпропетровськ, України, 03-08 жовтня 2005 р./Редкол.: А.Г. Шапар (голов. ред..) та ін.. – Дн-вськ, 2005. - 280 с.
37. Костюк В. И., Карнаух Г. С. Очистка сточных вод машиностроительных предприятий. – К.: Техніка, 1990. - 289 с.
38. Найдено В. В., Губанов Л. Н., Кнохинов Б. И. Рекомендации к выбору технологий обезвреживания гальваносток // ВСТ. - 1992. - № 10. - С. 8-11.
39. Долина Л.Ф. Проектирование и расчет сооружений и установок для механической очистки производственных сточных вод: Учебное пособие. – Д.: Континент.- 2004.- 93 с.
40. Долина Л.Ф. Современная технология и сооружения для очистки нефтесодержащих сточных вод: Монография. – Д.: Континент, 2005. - 296 с.
41. Матеріали науково-практичних конференцій ІІІ Міжнародного Водного Форуму "Аква України-2005", 4-7 жовтня 2005 року. – К., 2005. - 320 с.
42. СНиП 2.04.03-85 Канализация. Наружные сети и сооружения – М., 1986.
43. Долина Л. Ф. Новые методы и оборудование для обеззараживания сточных и природных вод. – Д.: Континент, 2003. - 218 с.
44. Селюков А. В. и др. Применение пероксида водорода в технологии очистки сточных вод // ВСТ. - 1999.- № 12. - С. 25-27.
45. Международная научно-техническая конференция «Экология химических производств». Сборник тезисов и докладов. Украина, Северодонецк, 4-7 октября 1994 г. – Мн.: РИЦ «Физ-интер», 1994. - 268 с.

46. Найденко В.В., Губанов Л.Н., Кнохинов Б.И. Рекомендации к выбору технологий обезвреживания гальваносточков//ВСТ – 1992.- №10.- с. 8-11.
47. Долина Л.Ф. Проектирование и расчет сооружений и установок для физико-химической очистки производственных сточных вод: Учебное пособие. – Д.: Континент, 2004. - 127 с.
48. Химия радионуклидов и металл-ионов в природных объектах. Тезисы докладов Межгосударственной конференции. АН Беларусь. – Минск., 1992. - 158 с.
49. Тезисы докладов научно-технической конференции. Вологодский политехнический институт.- Вологда.- 4-6 октября 1994 г.
50. СНиП 2.04.03-85. Канализация. Наружные сети и сооружения/Госстрой СССР.- М.: ЦИТП Госстроя СССР, 1986.-72 с.
51. Международная экологическая ассоциация «Интервир» Украина – Словакия – Россия. Комплексная физико-химическая и биологическая очистка сточных и природных вод. – Ровно.- 2002.
52. Проспект научно-технического объединения «Водные экотехнологии – XXI».- Ровно.- 2006.
53. Очаков В. В., Адамова К. С. Электрохимическая очистка минерализованных фенолсодержащих геотермальных вод // ВСТ. - 1998. - № 7. - С. 24-25.
54. Электрофлотационный способ очистки сточных вод гальванических производств//ВСТ.- 1997.- №8.
55. Лукашевич О. Д., Мынка А. А., Попов В. К. Глубокая доочистка сточных вод электрохимическими методами//ВСТ. - 1995. - № 7. - С. 12-15.
56. Комбинированный горизонтальный флотатор-отстойник с камерой хлопьеобразования и электрокоагулятором для очистки поверхностных и производственных сточных вод // ВСТ.- 1992. - №11-12.
57. Долина Л. Ф. Сорбционные методы очистки производственных сточных вод: Учебное пособие. – Д.: ДИИТ. - 2000. - 84 с.
58. Ахмедов М. И. и др. Исследование сорбции рубидия и цезия из хлоридных вод фосфатными сорбентами // ХиТВ.- 1996. - Т. 18,- № 1, С. 53-59.
59. Очистка производственных сточных вод: Учеб. пособие для вузов / Яковлев С. В. и др. // Под ред. Яковлева С. В. – 2-е изд. – М.: Стройиздат, 1985. - 335 с.
60. Биологическая очистка хромсодержащих промышленных сточных вод / Квасников Е. И., Серпокровлов Н. С. и др. / Под ред. Квасникова Е. И., Серпокровлова Н. С.; АН УССР // Ин-т микробиологии и вирусологии им. Д. К. Заболотного.- К.: Наукова думка, 1990. - 112 с.
61. Юрьев Б. Т. Аппараты и установки для аэрирования и очистки сточных вод. – Рига, Инфрмагпропм, 1991.-234.
62. Филипчук В. Л. Рационализация технологических схем очистки металлосодержащих многокомпонентных сточных вод промышленных предприятий//ХиТВ. – 2002, – т. 24, – № 6, – С. 567-576.
63. Долина Л.Ф. Реакторы для очистки сточных вод. – Д.: ДИИТ, – 2001. - 82 с.
64. Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение / Под ред. Кушни Дж. К. / США, 1984: Пер. с англ. Маслова С. А. / Под ред. Заикова Г. Е. – М.: Металлургия, 1987.-176 с.
65. Максин В. И., Стандритчук О. З. Разработка технологии извлечения цинка из щелочных сточных вод гальванического производства // ХиТВ. – 2001. – Т. 23, – № 1, – с. 92-101.
66. Меркушев Ю. Н., Манлецов В. Г., Петров В. Г. Извлечение меди, никеля и цинка из отработанных растворов гальванического производства // ЭКиПР. – 2002, – август, – С. 21-22.
67. Куцый В. Г. Удаление Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , и Cr^{6+} из водных растворов оксидами металлов // ЭКиР. – 2004, – №2. – с. 46-48.
68. Делицын Л. М., Власов А. С. Флококоагулянт РНК для обработки сточных

- вод//ЭКиПР. – 2002, – ноябрь, – с. 12-15.
69. Вода: Проблемы и решения: Материалы VI Междунар. научн.-практ. конф., г. Днепрпетровск, 16-17 октября 2002 г. - Д.: МБПП «Сфера», 2002 г.- 260 с.
 70. Максин В.И. Оценка взаимного влияния ионов на реагентную очистку сточных вод гальванических производств // ХиТВ. – 1997. – т. 19 – №6. с. 579-586.
 71. Интенсификация процессов обезвреживания/В.С. Каминский, М.Б. Барбин, Л.Ф. Долина и др. – М., Недра. – 1982. – 224 с.
 72. Очистка сточных вод коагулянтами на основе титано-магниевого отхода. Фрумин Л. Е. и др. // ХиТВ. – 1988. – Т. 10. – № 2 - С. 166-167.
 73. Гетманцев С. В., Сычев А. В., Чуриков Ф.И., Снигирев С. В. Особенности механизма коагуляции и строения полиоксихлорида алюминия (ПОХА)//ВСТ. – 2003, – № 9. – С. 25-27.
 74. Водоснабжение и санитарная техника. – 2003. – №11. – 24 с.
 75. Гетманцев С. В. Использование коагулянтов в водоподготовке Сибири // ВСТ. – 2004. – № 10. - С. 6-8.
 76. Максимкина Л.М., Журавлев В.А. Применение метацида для очистки шахтных вод//ВСТ. – 1995. – №10. – с. 13-14.
 77. Радусhev А. В., Чернова Г. В., Леснов А. Е. Очистка цинк- и хромсодержащих сточных вод гальванических производств // ХиТВ. – 1992. – т. 14. – №8, с. 626-629.
 78. Осаждение основных солей меди при взаимодействии щелочных и кислых травильных растворов. Максин В.И., Стандритчук О.З. и др.//ХиТВ. – 1990. – т. 12. – №3, – С. 219-222.
 79. Рекламный проспект Международной экологической ассоциации «Интервир». – Ровно, 2006.
 80. Пат. 2122975 Россия, С 01 F 7/74, С 01 G 49/10, С 02 F 1/52. Способ получения коагулянта // Ханin А. Б., Иванов А.Д., Будыхина Т. А. // Открытия. Изобретения. – 1998, – № 34.
 81. Потанина В. А., Хачатуров А. А., Тонков Л. И. Эффективность применения алюмо-железного коагулянта для очистки сточных вод // ВСТ. – 2005. – № 3. - С. 36-38.
 82. Круглов А. И., Гетманцев С. В., Сычев А. В. Перспективные методы очистки природных и сточных вод смешанными коагулянтами. // ВСТ. – 2006. – № 8. – С. 33-37.
 83. Гребенюк В. Д., Жигинас Л. Х. Электрохимическая очистка воды.//ХиТВ. – 1998. – Т. 20, – № 2. - С. 152-164.
 84. Проспект фирмы «EL-PO». Научно-производственная экологическая группа «Потенциал». – Украина. – Ровно, 2005.
 85. Очистка кобальтсодержащих сточных вод. Кочетков А. Ю., Коваленко Н. А. и др. // ВСТ. – 2003. – № 7. – С. 27-31.
 86. Разработка электрокоагуляционной технологии очистки сточных вод. Баклан В.Ю., Радугин Г.В. и др.//ХиТВ. – 1994. – т. 16. – №3. – с. 334-338.
 87. Электрокоагуляционная очистка промывных вод сложного состава. Баклан В.Ю., Трегуб В.И. и др.//ХиТВ. – 1992. т. 14. – №4. с. 316-320.
 88. Проспект фирмы ООО «Экология Воды». – К.: 2006.
 89. Смирнов С.А., Запарий М.М. Компактные очистные сооружения гальванических участков//ЭКиПР. – 2005. – октябрь. – С. 8-9.
 90. Лабяк О. В., Костин Н. А. Извлечение меди из промывных вод гальванических производств импульсным электролизом // ХиТВ. – 1997. Т. 19. – № 1. – С. 60-65.
 91. Чеботарева Р. Д., Клищенко Р. Е. Электрохимическое извлечение меди из сточных вод гальванических производств // ХиТВ. – 2001. Т. 22. – № 2. - С. 50-55.
 92. Калиновский Е. А., Саранин О. А. Безотходные технологии очистки сточных вод. 1. Очистка гальванических стоков // ЭКиПР. – 1999. – № 1. – С. 48-55.
 93. Мовчан С. І. Удосконалення методів обробки і контролю якості стічних вод гальванічного виробництва: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.23.04 / Харк. держ. техн. ун-т будів. та арх. – Харків, 2003. – 20 с.

94. Колесников В.А., Ильин В.И. Электрофлотационный способ очистки сточных вод гальванических производств // ВСТ. – 1998, №1, с. 10-11.
95. Колесников В.А., Вараксин С.О., Крючкова Л.А. Очистка промывных вод гальванического производства методами электрофлотации//ЭКиПР. – 2001, март. – с. 15-18.
96. Зайцев Е.Д. Совершенствование метода гальванокоагуляции вредных примесей в сточных водах промышленных предприятий//Цветная металлургия. – 2000. – №2.
97. Феофанов В.А., Жданович Л.П. и др. Очистка сточных вод методом гальванокоагуляции. Алма-Ата: Казмеханобр. 1991.
98. Зайцев Е.Д., Иванов А.В. Исследование процесса гальванокоагуляции.//ЭКиПР, 2002, сентябрь. – с. 10-14.
99. Вербаль С.В., Запарий М.М., Козлов В.В. Способ очистки гальваностокосов//ЭКиПР. – 2001. февраль. с. 7-8.
100. Смирнов С. А., Запарий М. М.оборотное водопользование. // ЭКиПР, 2002, февраль, с. 20-22.
101. Будыкина Т. А., Яковлев С. В., Ханин А. Б. Гальванохимическая обработка для очистки сточных вод кожевенного завода от сульфидов//ВСТ. – 2002. №9, с. 28-31.
102. Скрылев Л. Д., Скрылева Т. Л., Колтыкова Г. Н. Флотационная очистка сточных вод гальванических производств//ХиТВ. – 1997. т. 19, № 5. с. 516-522.
103. Труды науково-практичної конференції "Сучасні проблеми охорони довкілля, раціонального використання водних ресурсів та очистки природних і стічних вод", 11-14 квітня 2006 р., м. Миргород/Редкол.: Ноговицін А.В. та ін.. – К.: Т-во "Знання" України, 2006. – 172.
104. Кочетов Г.М., Терновцев В.Е., Емельянов Б.М. Регенерация тяжелых металлов из промывных сточных вод гальванических производств//ЭКиР. – 2004. – №1. – с. 35-37.
105. Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов ионитом АНКБ-35. Вербич С.В., Гребенюк В.Д. и др.//ХиТВ. – 1992. т. 14, №2, с. 157-160.
106. Подвижность Si^{2+} в различных ионообменных материалах. мальцева Т.В., Василюк С.Л. и др.//ХиТВ. – 2004, т. 26, №5, с. 450-457.
107. Гомеля М.Д., Глушко Е.В., Радовенчик В.М. Вивчення процесів очистки води від хроматів на аніоніті АВ-17-8//ЭКиР. – 2002, №4, с. 42-44.
108. Застосування сокирницького клиноптилоліту для очистки води від іонів міді (II). Гомонай В.І., Мільович С.С. та ін.//ЭКиР. – 2003. – №3. – с. 55-57.
109. III Всеукраїнська науково-практична конференція: "Сучасна техніка очистки води". Тези доповідей. – Дніпропетровськ: Пороги, 1997. – 101 с.
110. Алыков Н.М., Реснянская А.С. Очистка воды природным сорбентом//ЭКиПР, 2003, февраль, с. 12-13.
111. Очистка воды и рассолов от калия, рубидия, цезия, кальция, стронция и бария. Алыков Т.В. и др.//ЭКиПР, 2004, апрель, с. 38-40.
112. Кочетов Г.М. Комплексная очистка сточных вод промышленных предприятий с регенерацией тяжелых металлов//ЭКиР. – 2000, №4, с. 41-43.
113. Хелатные сорбенты для очистки воды. Грачек В.И., Шункевич А.А. и др.//ЭКиПР, 2005, январь, с. 25-27.
114. Петров Е.Г., Киричевский Д.С. Сорбционная технология очистки производственных и поверхностно-ливневых стоков//ВСТ, 2005, №6, с. 34-36.
115. Хемосорбция из водной среды шестивалентного хрома волокнами ВИОН. Зверев М.П., Абдулхакова З.З. и др.//ЭКиПР, 2002, апрель, с. 16-18.
116. Сорбционная очистка сточных вод химических производств с помощью активных антрацитов. Гоба В.Е., Ставицкая С.С. и др.//ХиТВ, 2003, т. 25, №5, с. 476-485.
117. Регенерация тяжелых металлов из промывных вод гальванических производств. Гребенюк В.Д., Вербич С.В. и др.//ХиТВ, 1996, т. 18, №4, с. 379-383.
118. Тарасевич Ю.И., Климова Г.М. Получение модифицированных полифосфатами сорбентов и их применение для очистки воды от ионов тяжелых металлов//ХиТВ,

- 2006, т. 28, №2, с. 107-116.
119. Рулёв Н.Н., Донцова Т.А. Использование тонкодисперсных сорбентов в комбинации с флокулярной микрофлотацией для извлечения Cu^{2+} и Ni^{2+} из водных растворов//ХиТВ, 2003, т. 25, №6, с. 533-539.
 120. Безотходная очистка промывных вод гальванических производств. Митченко Т.Е., Стендер П.В. и др.//ХиТВ, 1996, т. 18, №6, с. 639-648.
 121. Обработка и утилизация осадков производственных сточных вод/Яковлев С.В., Волков Л.С., Воронов Ю.В. и др.. – М.: Химия, 1999.
 122. Семенов В.В., Варламова С.И., Климов Е.С. Очистка гальваносток с использованием отходов производства//ЭКиПР, 2005, сентябрь, с. 32-34.
 123. Очистка гальваносток сорбентами из отходов. Ефимов К.М., Равич Б.М. и др.//ЭКиПР, 2001, апрель, с. 14-16.
 124. Шевченко Т.В., Мандзий М.Р., Тарасова Ю.В. Очистка сточных вод нетрадиционными сорбентами//ЭКиПР, 2003, январь, с. 35-37.
 125. Фитосорбенты для очистки воды. Медведев В.П., Величко Б.А. и др.//ЭКиПР, 2002, февраль, с. 17-19.
 126. Величко Б.А., Кириллова Л.Н., Венсковский Н.У. Сорбция мышьяка фитосорбентами//ЭКиПР, 2002, август, с. 23-25.
 127. Сорбция ионов тяжелых металлов из водных сред бактериями *BACILLUS CEREUS* B4368 и *ALCALIGENES EUTROPHUS* CH34//ХиТВ, 2002, т. 24, №3. – с. 283-289.
 128. Кучерук Д.Д. Технологія маловідхідної очистки промивних вод гальванічних виробництв зворотним осмосом//Доповіді Національної академії наук України, 2002, №7, с. 193-197.
 129. Кочетов Г.М., Терновцев В.Е., Емельянов Б.М. Очистка сточных вод линии никелирования гальванических производств//ЭКиПР, 2003, №5, с. 37-39.
 130. Филиппчук В.Л. Очистка фенолових стічних вод виробництва консервної жерсті//ЭКиПР, 2003, №2, с. 47-51.
 131. Очистка сточных вод от ТМ методом комплексообразования/ультрафильтрации//ХиТВ, 2003, т. 25, №6, с. 564-570.
 132. Проспект НП экологической группы «Потенциал» Инновационной фирмы «ЕІ-РО», г. Ровно, 2005.
 133. Климов Е.С., Эврюкова М.Е., Абрамова Н.Н. Очистка сточных вод электрохимического цинкования//ЭКиПР, 2005, декабрь, с. 24-26.
 134. Ильин В.И., Колесников В.А. Технология электрохимической очистки промышленных сточных вод с водооборотом//ВСТ, 2005, №2, ч. 1, с. 21-24.
 135. Зубарева Г.И., Филипьева М.Н., Плотников Д.А. Глубокая очистка хромсодержащих сточных вод гальванического производства//ЭКиПР, 2005, май, с. 20-21.
 136. Установка для сорбционно-электрохимической очистки промышленных стоков. Ефимов К.М., Демкин В.и. и др.//ЭКиПР, 2002, ноябрь, с. 16-17.
 137. ЭКиПР, 2002, февраль, с. 25-28.
 138. Гребенюк В.Д., Стрижак Н.П. Влияние органической компоненты сточных вод гальванических производств на электрические свойства ионообменных материалов//ХиТВ, 1997, т. 19, №1, с. 69-73.
 139. Василенко Л.О. Гальванокоагуляційні очищення промивних стічних вод, які містять хром. Автореферат дисертації на здобуття н.с. к.т.н., 2004, – К.: КНУБА.
 140. Афонский С.С., Губская Е.С., Скрипник С.В. Извлечение хрома (VI) из разбавленных хромсодержащих растворов гальванического производства//ЭКиПР, 1998, №1, с. 61-63.
 141. Малозатратная технология очистки хромсодержащих сточных вод Гликин М.А., Зинатулина Н.М. и др.//ЭКиПР, 1996, №5-6, с. 73-76.
 142. Радовенчик В.М., Иваненко Е.И., Коростятинiec В.Д. Совместная утилизация железо- и хромсодержащих растворов//ЭКиПР, 2001, №1, с. 36-38.
 143. Хрупачев А.К. Бессточная технология промывки деталей после хромирова-

- ния//ЭКиПР, 2002, март, с. 22-24.
144. Малкин В.П., Кузин В.И. Обезвреживание промышленных сточных вод термическим методом//ЭКиПР, 2001, июнь, с. 9-11.
 145. Регенерация и очистка сточных вод и использованием низко-температурных тонкопленочных испарительных установок. Трунова Н.Г., Тишков К.Н. и др.//ЭКиПР, 2004, октябрь, с. 9-11.
 146. Ульянов В.П., Булавин В.И., Ульянова И.В. Безотходная термическая регенерация отработанных травильных растворов с получением товарных продуктов//Экология и промышленность, 2004, №1(1), с. 30-32.
 147. Хоботова Э.Б., Храброва Н.И., Даценко В.В. Разработка экологически чистой технологии химической обработки отработанного травильного медно-аммиачного раствора. Экология и промышленность, 2004, №1(1), с. 33-35.
 148. Использование биотехнологии очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Дмитренко Г.Н., Овчаров Л.Ф. и др.//ХиТВ, 1997, т. 19, №5, с. 544-548.
 149. Марцуль В.Н., Мошев А.Б. Исследование процесса аккумуляции ТМ активным илом//ЭКиПР, 2000, №4, с. 57-60.
 150. Влияние ТМ на микробную деградацию алкилсульфоната. Грузина Т.Г., Чеховская Т.П. и др.//ХиТВ, 2004, т. 26, №3, с. 318-325.
 151. Сорбция ионов ТМ из водных сред бактериями BACILLUS CEREUS B4368 и ALCALIGENES EUTROPHUS CH34. Грузина Т.Г., Стельмашук В.//ХиТВ. 2002, т. 24, №3, с. 383-391.
 152. Стельмашук В. Особенности сорбции ионов ТМ микроводорослями CHLORELLA PYRENOIDOSA из водных сред//ХиТВ, 2002, т. 24, №6, с. 584-588.
 153. Биохимическая очистка промышленных сточных вод. Баглай С.В., Ковязина О.А. и др.//ЭКиПР, 2002, март, с. 9-11.
 154. Биохимический способ очистки сточных вод гальванических производств. Баглай С.В. и др.//Вода и экология, 2004, №1, с. 35.
 155. Применение метода биокоагуляции для очистки сточных вод от соединений марганца. Павлова И.В. и др.//ЭКиПР, 2003, октябрь, с. 39-40.
 156. Извлечение тяжелых металлов из активного ила. Зыкова И.В. и др. // ЭКиПР, 2004, ноябрь, с. 34-35.
 157. Линецкая И.М. Утилизация отходов гальванического производства/ / ВСТ, – 1991, № 10, с. 6.
 158. Охрана окружающей среды и экологическая безопасность на железнодорожном транспорте. Учебное пособие/Под ред. проф. Зубрева Н.И., Шарповой Н.А. – М.: УМК МПС России, 1999. – 592 с.
 159. Козлов В. В., Запарий М. М., Верболю С. В. Утилизация гальваношламов//ЭКиПР, 1999, сентябрь. - С. 15-16.
 160. Ремнева Т. А., Волков М .И. Утилизация гальваношламов//ЭКиПР, 2003, август, с. 16-17.
 161. Болдырева О. И., Герценштейн Ф. Э., Сусманович Е. В. Обработка шламов хроматного производства // ЭКиПР, 2002, июнь. – С. 15-16.
 162. Проценко А. В., Гуляев В. М. Ресурсо- и энергосберегающая технология переработки никельсодержащих шламов гальванопроизводств//Проблемы природопользования, устойчивого развития и техногенной безопасности регионов. материалы 3-й Международной научн.-практ. конф.; - Д., 2005. – С. 177-179.

*) Водоснабжение и санитарная техника – ВСТ
Экология и промышленность России – ЭКиПР
Химия и технология воды – ХиТВ
Экотехнология и ресурсосбережения – ЭКиР

Приложение 1.

Ввод воды

1 2 3 4

Установка

Установка для переливающей лавы воды на струю

Установка

Установка

Установка

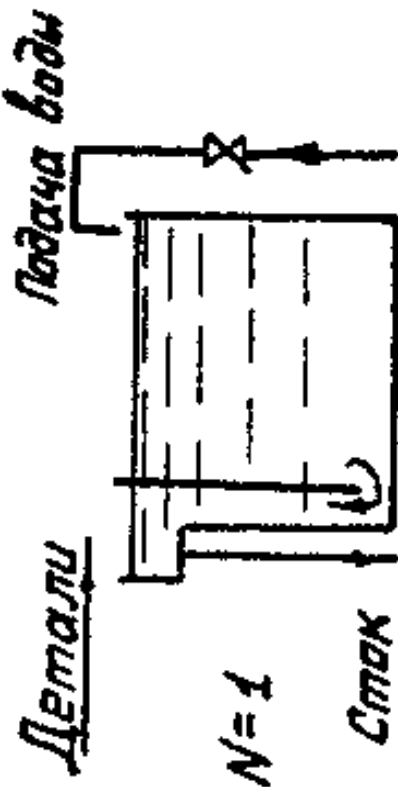
Установка для переливающей лавы воды на струю

Ванны заключительной проточки в париле

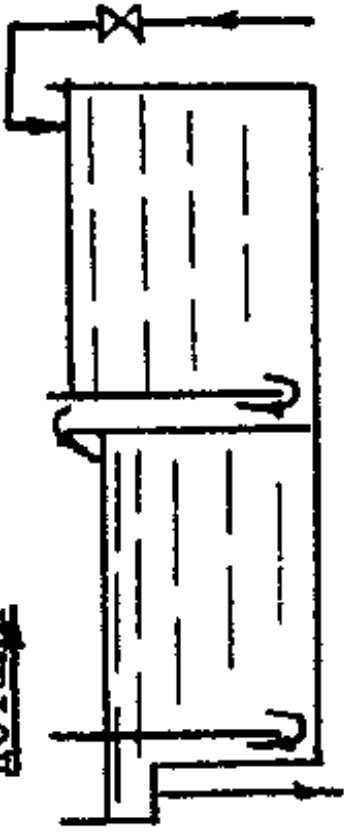
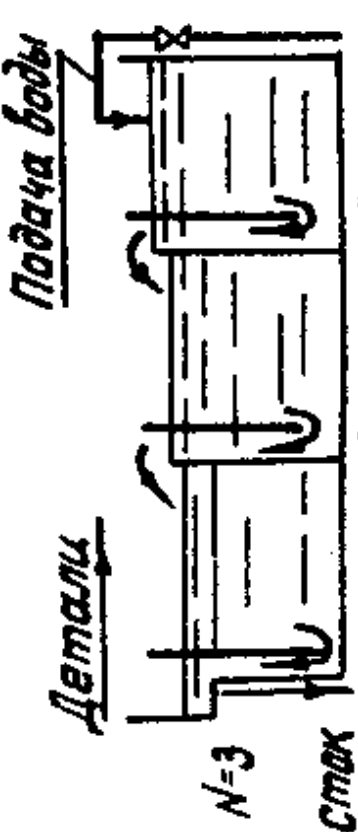
Ванны заключительной проточки в париле

204

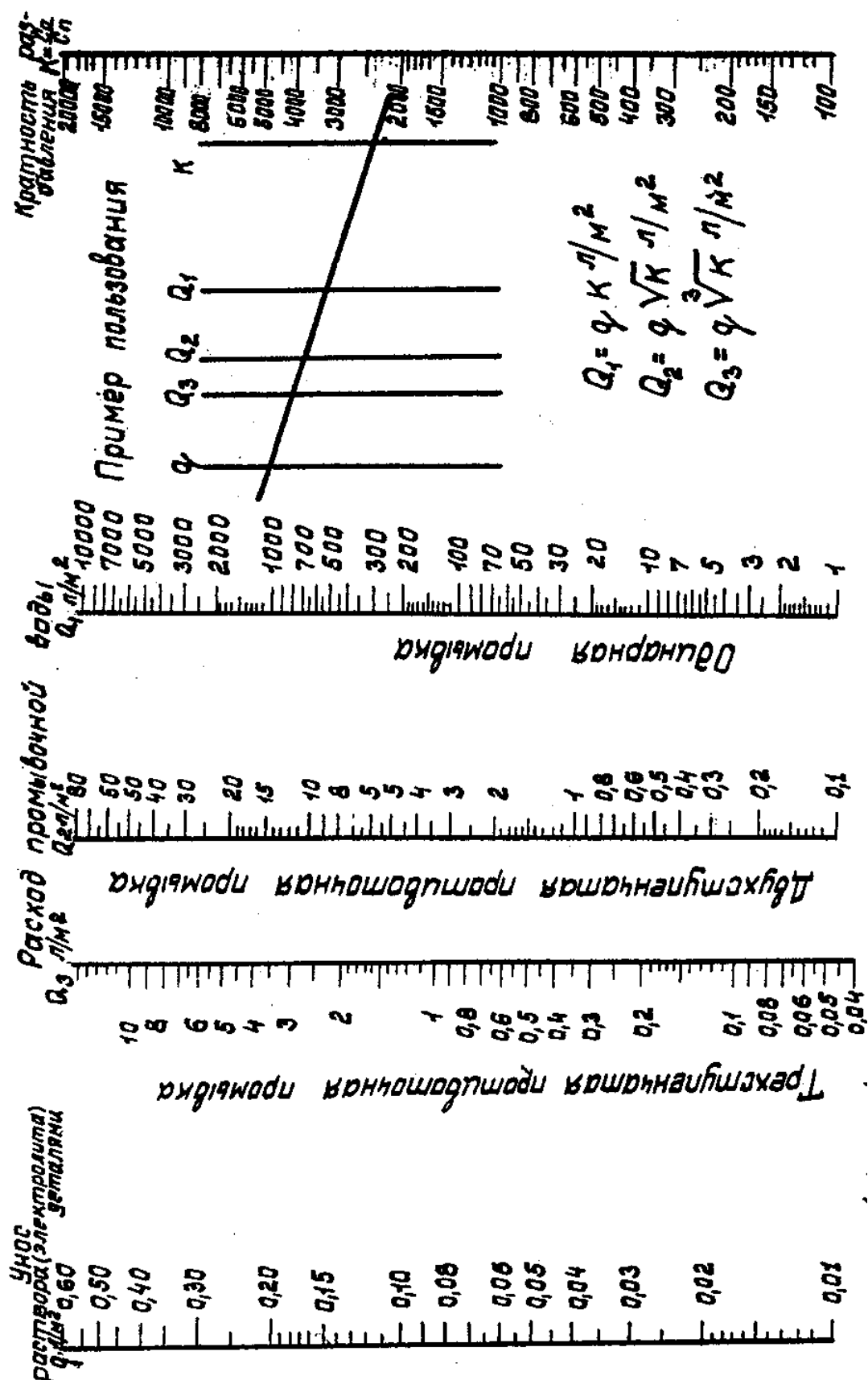
Схемы промывок

Наименование	Условия для выбора схемы промывки	Примечание
1	2	3
Одноступенчатая промывка 	$Q_1^p = V$	Исключение составляют промывки после химического или электрохимического обезжиривания обработкой в кислых растворах; анодного окисления, электрополирования перед нейтрализацией; снятие шлама. В указанных случаях применять двухступенчатую промывку.

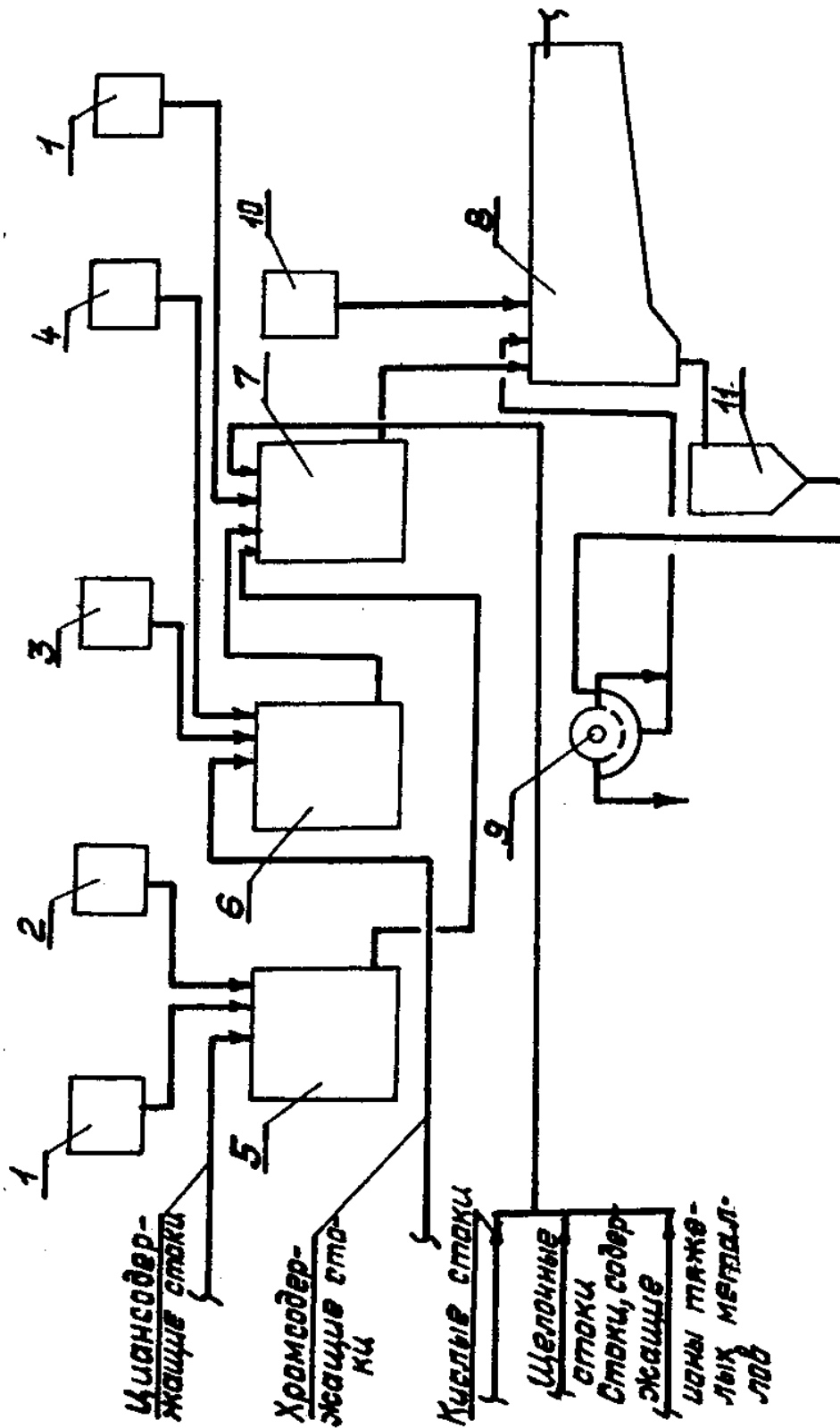
N – число ступеней (ванн) промывок;
 Q_1^p, Q_2^p, Q_3^p – расчетный расход воды, соответственно при одно- двух- и трехступенчатой промывке, л/ч;
 V – объем воды в каждой ванне промывки, л.

1	2	3
Двухступенчатая противоточная (каскадная) промывка Детали Подача воды  I ступень II ступень	$Q_1^P > V > Q_2^P$	В технически обоснованных случаях, например, если в первой ванне промывки должна быть холодная вода, а в последующей – горячая (теплая) или если в автоматических линиях по конструктивным соображениям необходимо раздельное размещение ванн промывки, допускается применение прямой промывки (подача воды отдельно в каждую ванну).
Трехступенчатая противоточная (каскадная) промывки Детали Подача воды  I ступень II ступень III ступень <i>сток</i> <i>N=3</i>	$Q_2^P > V > Q_3^P$	При невозможности установки в действующих цехах двух- или трехступенчатой промывки допускается для деталей, обрабатываемых на подвесках, сокращение одной ступени от расчетного количества при условии применения комбинированного метода промывки.

Номограмма
(для определения расхода воды на промывку)

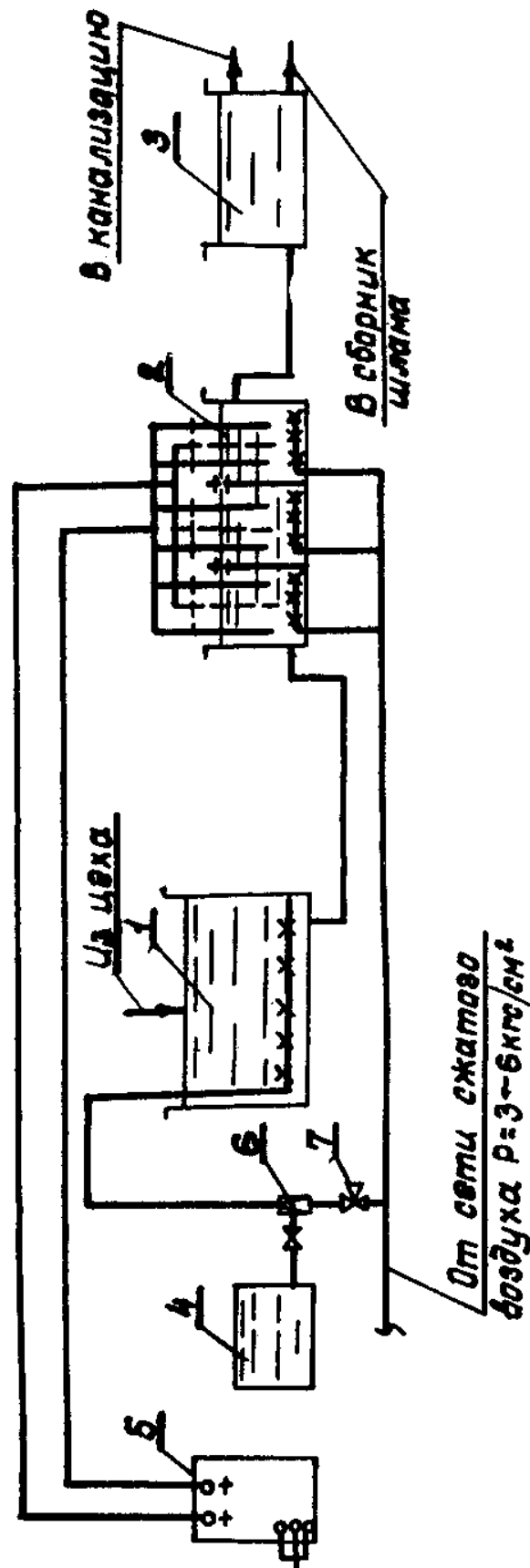


Общая схема канализования и очистки сточных вод цехов
гальванических покрытий



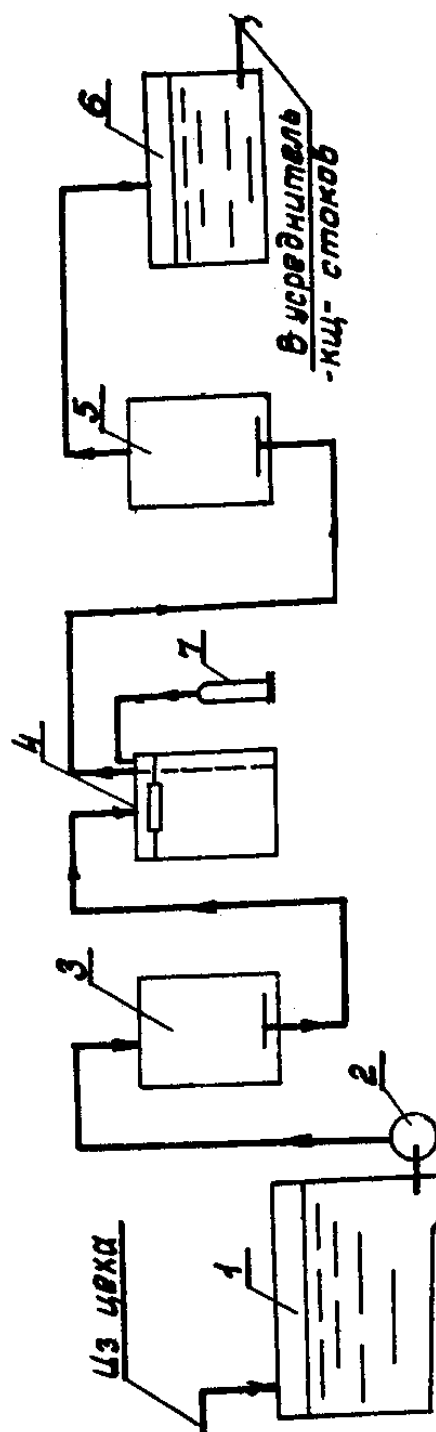
1 – щелочь; 2 – окислитель; 3 – кислота; 4 – восстановитель; 5 – очистка от цианида;
6 – очистка от хроматов; 7 – нейтрализация; 8 – отстаивание; 9 – обезвоживание;
10 – флокулянт; 11 – илоуловитель.

Принципиальная схема очистки цианосодержащих сточных вод
электрохимическим методом



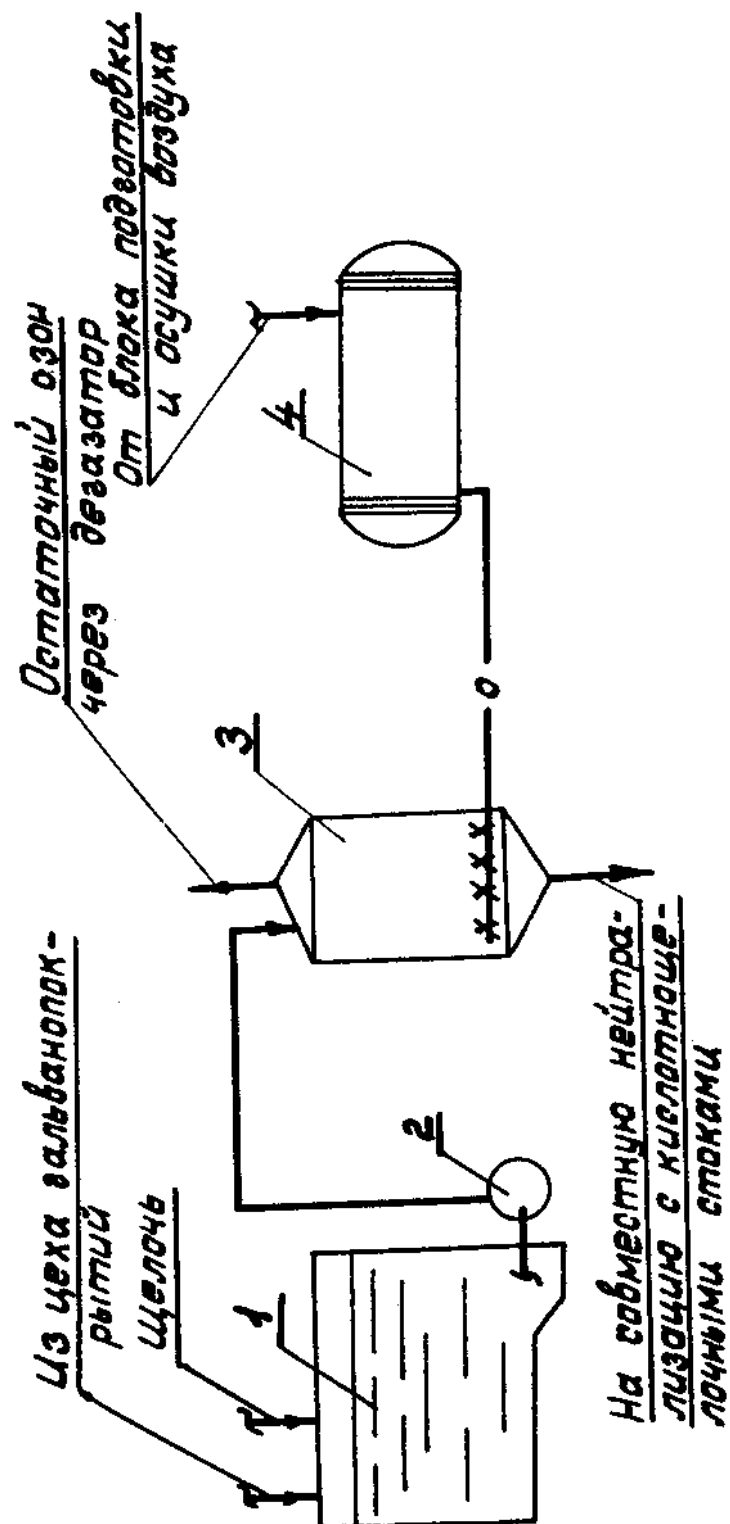
1 – усреднитель-накопитель; 2 – электролизер; 3 – приемная емкость; 4 – бак для раствора поваренной соли; 5 – выпрямитель; 6 – эжектор; 7 – клапан пневматический.

Принципиальная схема очистки цианосодержащих стоков кислородом на активном угле



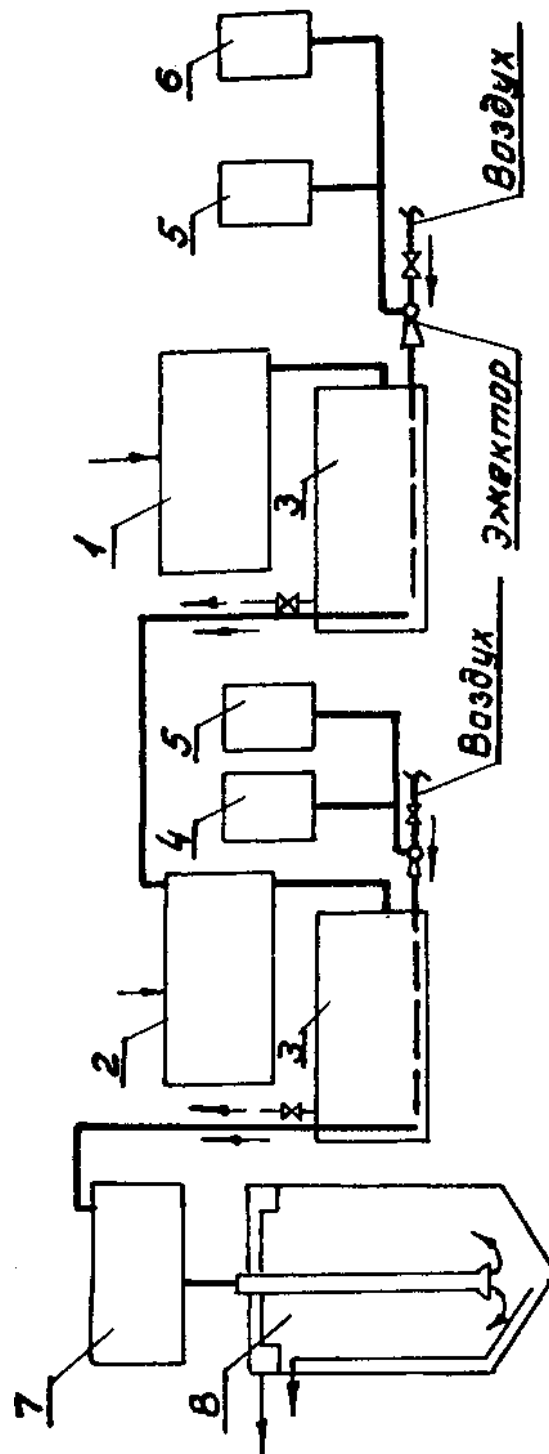
1 – усреднитель-накопитель; 2 – насос; 3 – механический фильтр; 4 – емкость для насыщения; 5 – окислительная колонна; 6 – накопитель стоков; 7 – баллон с кислородом.

Принципиальная схема очистки цианосодержащих сточных вод
окислением озоном



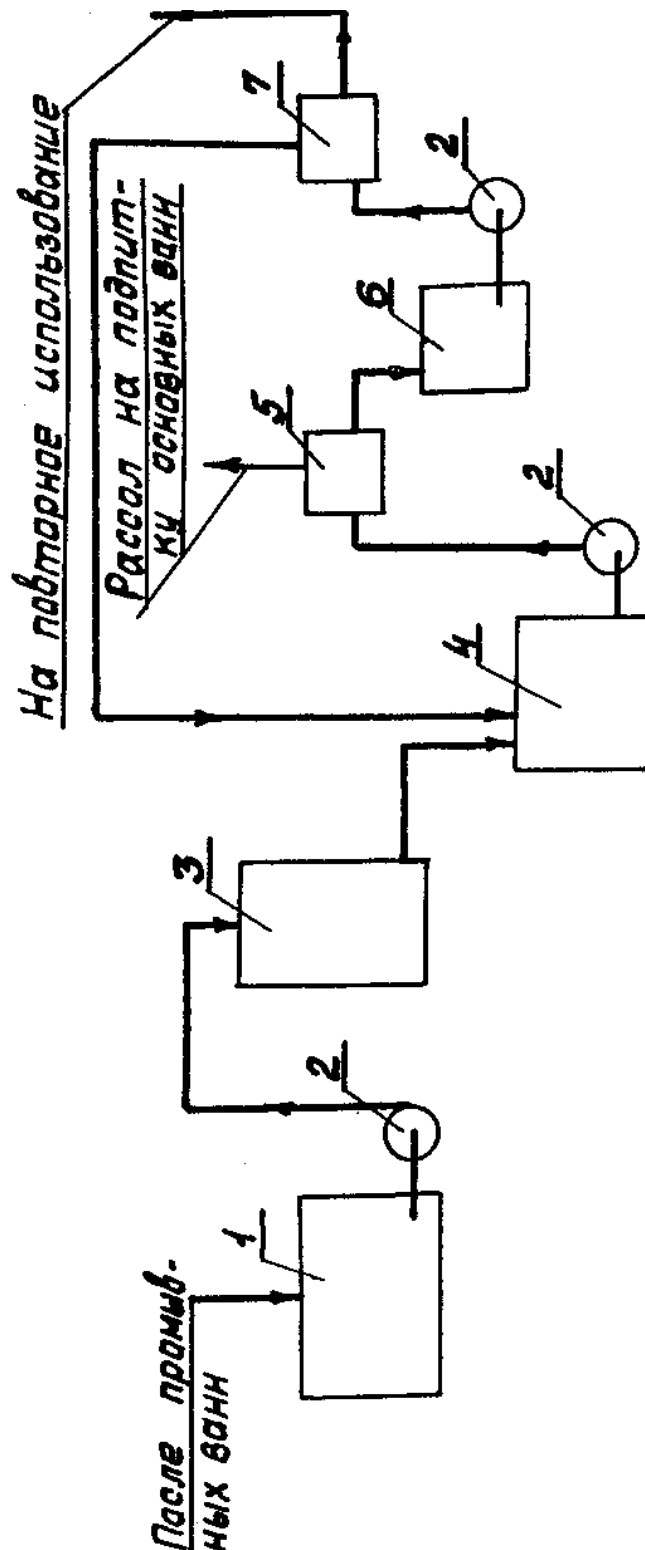
1 – усреднитель-накопитель; 2 – насос; 3 – контактная колонна; 4 – озонатор.

Принципиальная технологическая схема обезвреживания сточных вод
гальванического цеха по т.п. 902-2-208



1 – накопитель хромсодержащих стоков; 2 – накопитель кислотно-щелочных стоков;
3 – реактор; 4 – щелочь; 5 – кислота; 6 – восстановитель; 7 – регулирующий бак;
8 – отстойник.

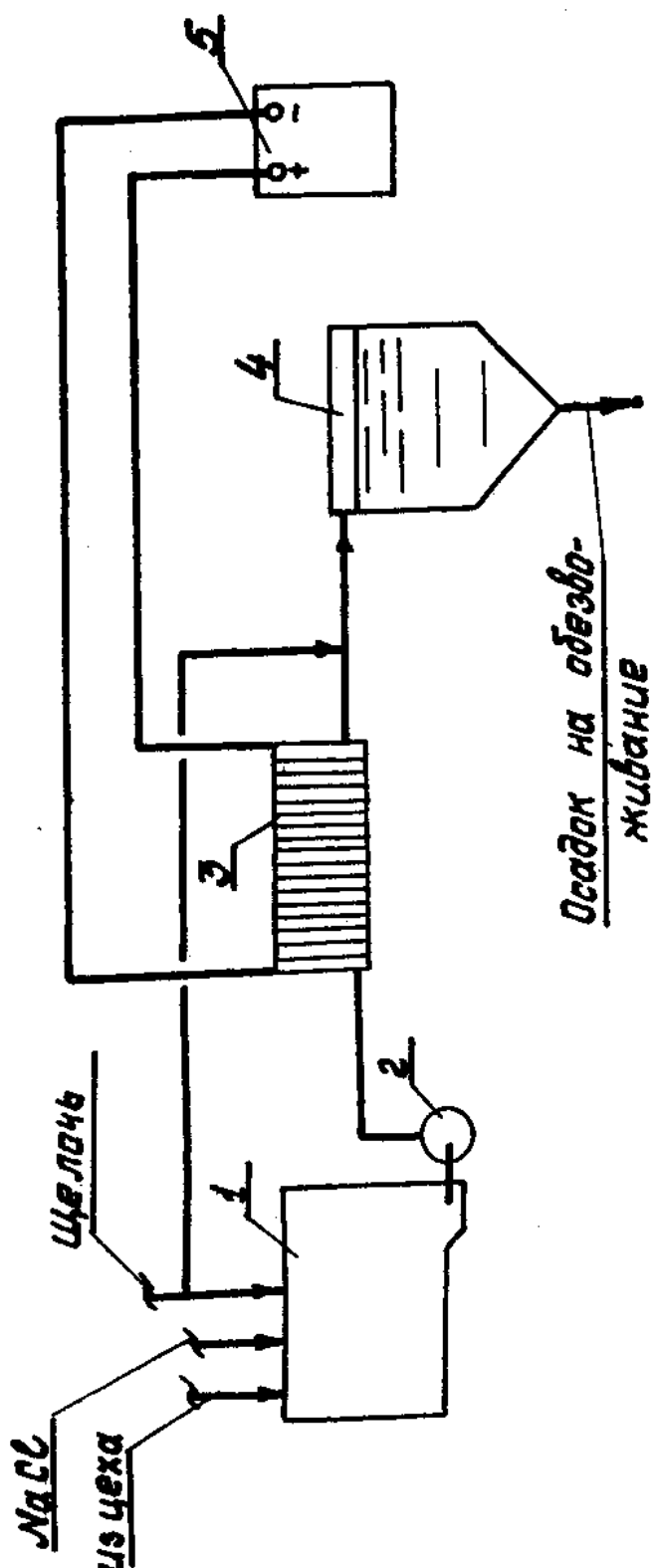
Принципиальная схема очистки хромосодержащих сточных вод
методом гиперfiltrации (замкнутая)



1 – накопитель; 2 – насос; 3 – механический фильтр; 4 – накопитель; 5 – ГПУ-1; 6 – накопитель; 7 – ГПУ-2.

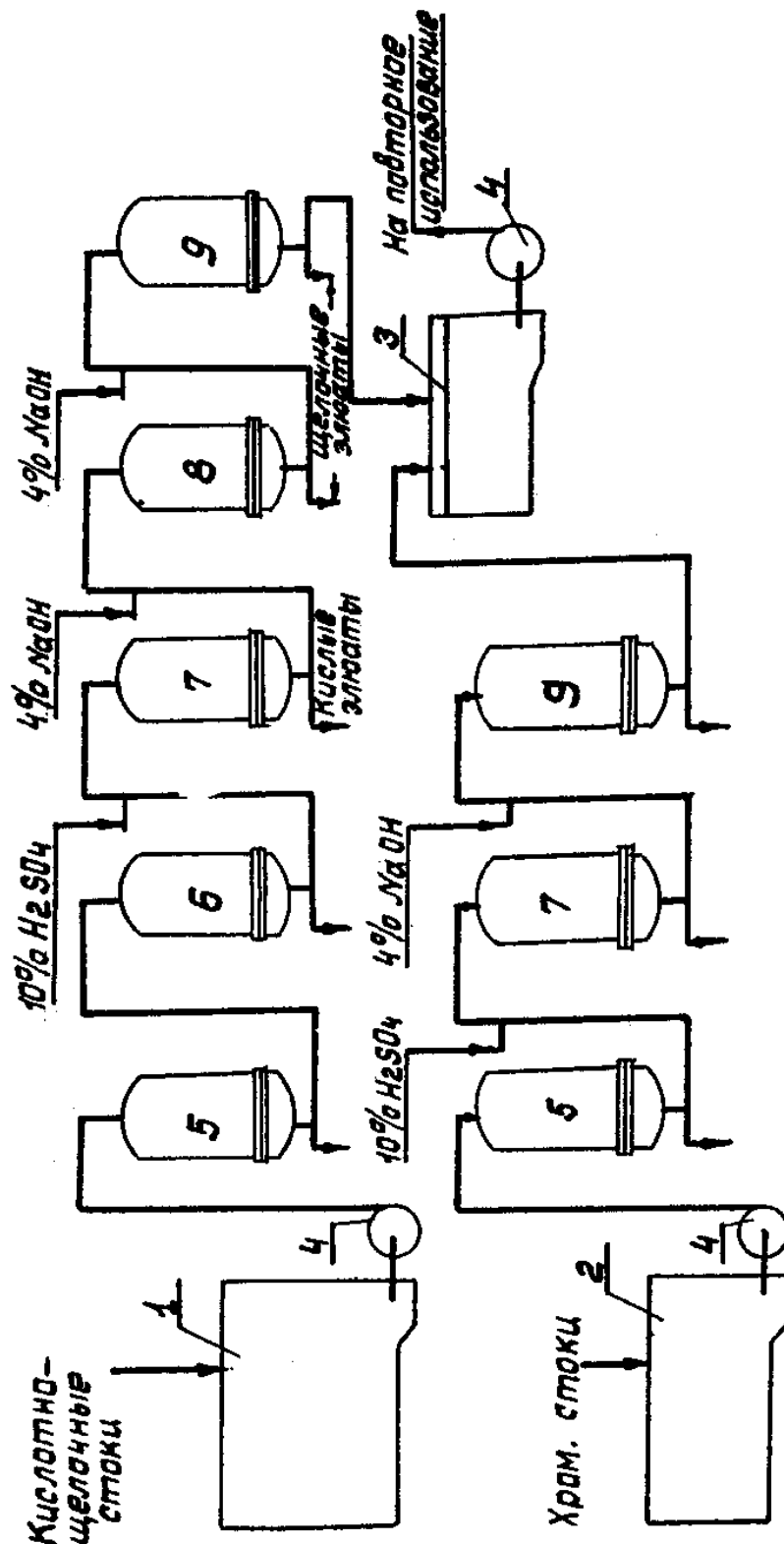
Примечание. В случае применения схемы для очистки общего потока стоков, применение рассола на подпитку не допускается.

Принципиальная схема очистки хромсодержащих стоков электрохимическим методом



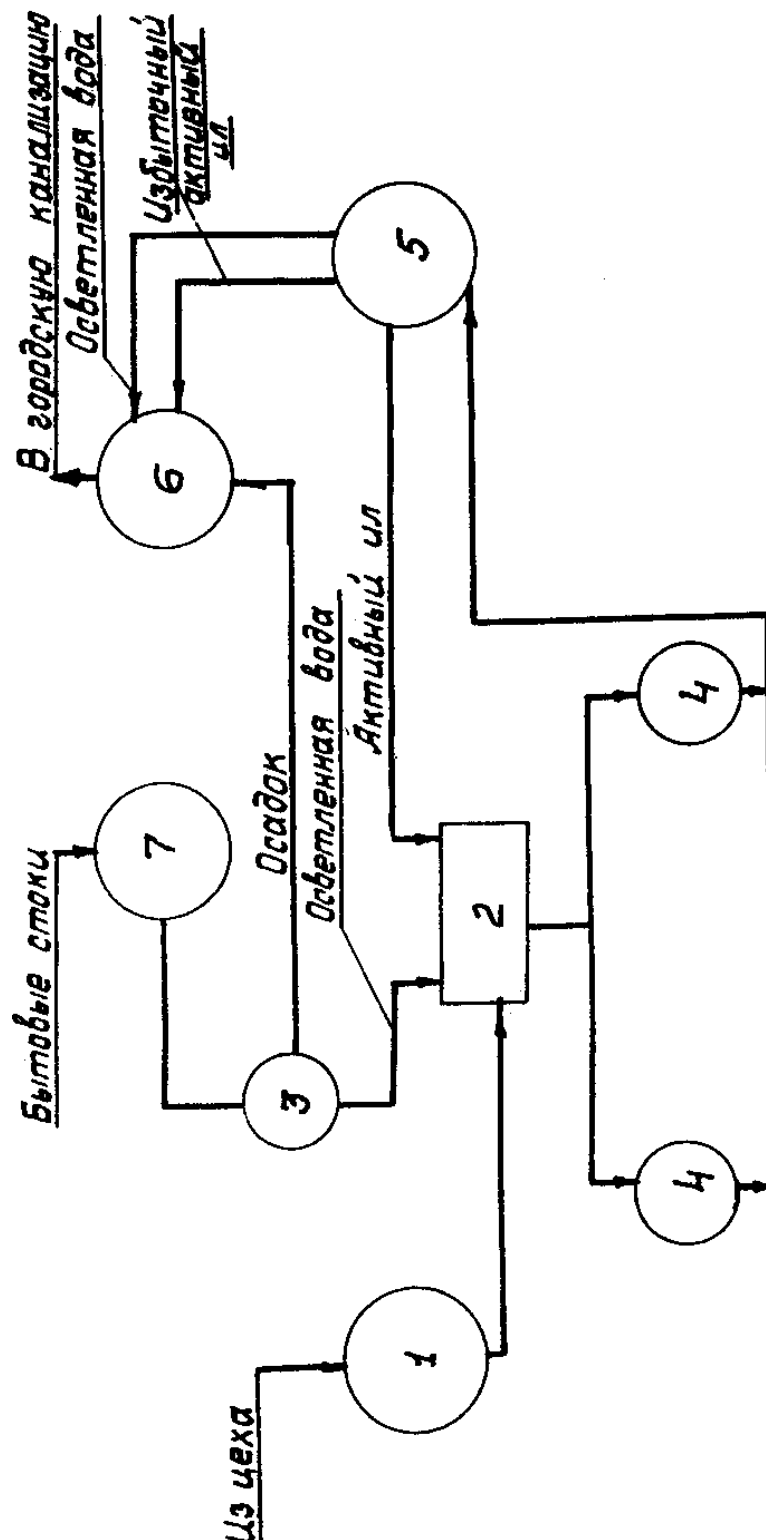
1 – усреднитель-накопитель; 2 – насос; 3 – электролизер; 4 – отстойник;
5 – выпрямитель.

Принципиальная схема очистки кислотно-щелочных и хромосодержащих стоков металлом ионного обмена



1 – накопитель кислотно-щелочных стоков; 2 – накопитель хромосодержащих стоков; 3 – накопитель обессоленной воды; 4 – насос; 5 – механический фильтр; 6 – фильтр с активным углем; 7 – фильтр катионитовый; 8 – фильтр анионитовый 1 ступени; 9 – фильтр анионитовый 2 ступени.

Принципиальная схема очистки хромсодержащих стоков биохимическим методом



1 – усреднитель-накопитель; 2 – камера смешения; 3 – отстойник; 4 – биовосстановитель; 5 – отстойник; 6 – сборный резервуар; 7 – станция перекачки

Ориентировочная стоимость очистки сточных вод гальванического производства различными способами [37]

Способ очистки	Стоимость коп/м ³ (по ценам 1991 г.)	Стоимость, коп/кг, приведенных загрязнений
Реагентная очистка	50-80	340-380
Фильтрация	30-80	20-50
Ионный обмен	60-200	360-500
Обратный осмос	50-100	10-20
Электродиализ	65-100	2-5
Электрокоагуляция	6-10	-
Биохимический	5-21	

Технико-экологическая оценка локальных способов переработки стоков гальванических и травильных отделений (по 5-и балльной системе) [37]

Способ переработки стоков	Капиталовложения на машзаводах	Потребности производственных площадях	Затраты		Зависимость эффективности от концентрации загрязнений	Необходимость доочистки воды	Регенерация воды	Сумма баллов
			производственные	на обслуживание				
Реагентные	3	2	2	3	5	1	1	17
Электрохимические	3	3	3	3	2	3	3	20
Сорбционные	3	3	3	3	2	5	5	24
Биохимические	3	2	3	4	1	5	5	23
Термические:								
упаривание	3	3	3	4	5	5	5	28
огневые	4	4	3	4	5	1	1	22
плазменные	5	5	5	4	5	1	1	26
Мембранные	3	4	3	4	3	5	5	27

Объемы воды, функционирующие в замкнутых системах

Отрасль промышленности	Объемы воды, функционирующие в замкнутых системах, в % от валового водоотведения		
Черная металлургия	13,0-17,0	22,4	44,1
Цветная металлургия	15,0-16,0	21,3	31,6
Машиностроение	9,0-10,5	15,2	31,3
Угольная	5,5-10,0	9,4	17,7
Нефтехимическая	4,0-6,0	8,4	18,5
Нефтеперерабатывающая	3,0-5,0	5,3	27
Химическая	1,0-2,0	1,8	3,9
Удобрений	3,0-4,0	6,3	20,3
Целлюлозно-бумажная	0,2-0,6	0,6	1,8
Строительных материалов	10,0-11,0	11,9	14,8

**Наиболее употребительные реагенты, используемые
для нейтрализации и осаждения**

Реагент: название, формула	Обычная форма и концентрация	Цель использования	Преимущества	Недостатки
1	2	3	4	5
Аммиак, NH_3	Газ	Нейтрализация кислот	Высокая растворимость и скорость реакции	Является питательным веществом
Карбонат кальция, кальциевый известняк, $CaCO_3$	Белый или серый порошок или гранулы $\approx 95\%$ $CaCO_3$	То же	Относительно невысокая стоимость	Содержит примеси, медленно реагирует
Гидроксид кальция, гашеная кальциевая известь, $Ca(OH)_2$	Белый порошок, 72-74% CaO	То же	То же	То же
Оксид кальция, негашеная кальциевая известь, CaO	Белые куски, комки, гранулы или порошок, 93-98% CaO	То же	То же	Необходимость хранения в сухой атмосфере
Диоксид углерода, CO_2	Бесцветный газ, сжижающийся под давлением	Нейтрализация щелочей	Дешев, т.к. содержится в отходящих газах	То же
Гашеная доломитовая известь $Ca(OH)_2 \cdot MgO$	Белый порошок, 46-48% CaO и 33-34% MgO	Нейтрализация кислот	Относительно невысокая стоимость	Реакционная способность ниже, чем у кальциевой извести
Негашеная доломитовая известь, $CaO \cdot MgO$	Белые (серые, коричневатые) куски (комки) 55-57% CaO ; 37,7-40,8% MgO	То же	То же	То же
Карбонат натрия, сода, Na_2CO_3	Белый порошок, безводный, 58% Na_2O	То же	Высокая скорость реакции, растворимость	Большая стоимость
Гидроксид натрия, каустическая сода, $NaOH$	Белая масса или чешуйки, безводный, 76% Na_2O или раствор (50% $NaOH$)	То же	То же	То же + необходимость подогрева при хранении
Пиросульфит натрия, метабисульфит $Na_2S_2O_5$	Порошок, безводный (62% SO_2); 20-25% SO_2	Обезвреживание от хроматов	-	-

1	2	3	4	5
Диоксид серы, SO_2	Бесцветный газ, 100% SO_2	То же	-	-
Сульфид натрия, $Na_2S \cdot 9H_2O$	Красноватая или желтая твердая масса (60-62% Na_2S)	Нейтрали- зация ки- слот, осаж- дение ТМ	Высокая щелоч- ность	Может выделять токсиче- ский H_2S
Серная кислота H_2SO_4	Жидкость: 77,7% и 93,2% H_2SO_4	Нейтрали- зация щелочей	Высокая скорость реакции, деше- визна	С кальциевы- ми щелочами образует оса- док
Хлористоводо- родная (соляная) кислота, HCl	Жидкость	То же	Высокая скорость реакции	Дороже, чем серная кисло- та

Энерготехэкология

Водоочистные технологии (г. Ровно)

Рекомендуемая комплексная **технология очистки сточных вод гальванического производства** основана на применении современных решений в области осветления, фильтрования, гидравлики.

Применение предлагаемой технологии и оборудования позволяет:

- обеспечить очистку воды до норм, требуемых Заказчиком;
- осуществить стабилизации и частичное обессоливание очищаемой воды без использования дополнительного оборудования;
- существенно снизить дозы химических реагентов;
- получить относительно малое количество отходов, которые по составу, физико-химическим и механическим свойствам пригодны к утилизации;
- компактно разместить водоочистное оборудование, сократив протяженность коммуникаций, количество арматуры, насосов и вспомогательного оборудования;
- упростить условия эксплуатации;
- снизить энергоемкость очистки;
- получить значительный экономический и социальный эффект.

СУЩНОСТЬ ТЕХНОЛОГИИ

Централизованные очистные сооружения гальванических производств

Высокая эффективность работы предлагаемых технологических схем достигается за счет использования комплексных методов воздействия на обрабатываемые сточные воды.

Предлагаемая технология включает 4 основных блока очистки сточных вод. В основу работы 1, 2 и 3 БЛОКА заложена унифицированная технология их функционирования (см. схему), которая реализуется следующим образом:

БЛОК 1 для очистки кислотно-щелочных сточных вод после операций обезжиривания, осветления, пассивирования, травления (подготовки поверхностей).

Модуль 1. Концентрированные технологические растворы с существующей гальванической линии от операций подготовки поверхностей поступают в смеситель (1), в который дозируются реагенты (щелочь, флокулянт) для нейтрализации кислот, извлечения ионов металлов в форме фосфатов, карбонатов и гидроксидов путем их частичного осаждения и соосаждения в отстойнике-осветлителе (2). Затем сточные воды поступают на фильтр (3) для более полного осветления, откуда фильтрат поступает в накопительную емкость (4), с которой с помощью насоса – дозатора (6) капельным методом вводится в смеситель (7) Модуля 2.

Модуль 2. Промывные воды от операций подготовки* поверхностей и предварительно очищенные на Модуле 1 технологические растворы от операций подготовки поверхностей поступают в смеситель (8), в который дозируются реагенты (коагулянт, флокулянт) для извлечения ионов металлов и пр. растворимых соединений путем их химического осаждения и соосаждения в отстойнике-осветлителе (9). Затем сточные воды поступают на фильтр (10) для более полного осветления, откуда фильтрат поступает в накопительную емкость (11), с которой с помощью насоса (12) подаются на доочистки на Модуль 3.

Модуль 3. Далее поток для регенерации воды и снижения солесодержания сточных вод поступает на кристаллизатор -выпариватель(13,14).

Вода поступает на операции промывки, упаренный раствор – на извлечение солей в форме осадка (сгущенной суспензии) подается на центрифуги Блока 4 (52).

БЛОК 2. Для очистки металлсодержащих сточных вод после операций цинкования, никелирования (покрытий деталей).

Модуль 1. Работает таким же образом как Модуль 1 БЛОК 1.

Модуль 2. Работает таким же образом как Модуль 2 БЛОК 1.

Модуль 3. Далее поток сточной воды для полной очистки поступает на фильтры ионообменной сорбции (поз. 28), с применением смолы обладающей наибольшей избирательной способностью по ионам никеля и цинка. Емкость фильтров обеспечивает требуемое качество обрабатываемой воды по показателю содержания никеля и цинка и позволяет обеспечить необходимые требования по данному показателю для сброса очищенных стоков в канализацию. Усреднение очищенных стоков перед сбросом их в канализацию происходит в накопительной емкости (поз. 29).

Фильтры с зернистой загрузкой (3, 9 18, 24) периодически выводятся на промывку. Промывные воды с помощью насосов поступают в накопительные емкости (5, 11, 20, 26) подаются на БЛОК 3 для дальнейшей обработки. Образующиеся в ходе регенерации ионообменных фильтров (13, 28) элюаты периодически сбрасываются в сборник элюатов (6, 30), откуда для дальнейшей обработки с целью извлечения металла в форме предполагающей его утилизацию поступают на БЛОК 3.

БЛОК 3. Для обезвреживания хромсодержащих сточных вод от операций подготовки поверхностей и покрытий.

Модуль 1. Концентрированные технологические растворы с существующей гальванической линии поступают в смеситель (31), в который дозируются реагенты (щелочь, флокулянт) для восстановления шестивалентного хрома. Затем сточные воды поступают в отстойник (32) и на фильтр (33) для более полного осветления. Фильтрат поступает в накопительную емкость (34), с которой с помощью насоса – дозатора капельным методом вводится в смеситель (36) Модуля 2.

Модуль 2. Промывные воды предварительно очищенные на Модуле 1 технологические растворы поступают в смеситель (36), в который дозируются реагенты (коагулянт, флокулянт) для восстановления шестивалентного хрома. Затем сточные воды поступают на фильтр (38) для более полного осветления, откуда фильтрат поступает в смеситель 1, Модуль 1, Блок 1 для нейтрализации кислоты (щелочи), извлечения металла совместно с кислотнo-щелочными сточными водами.

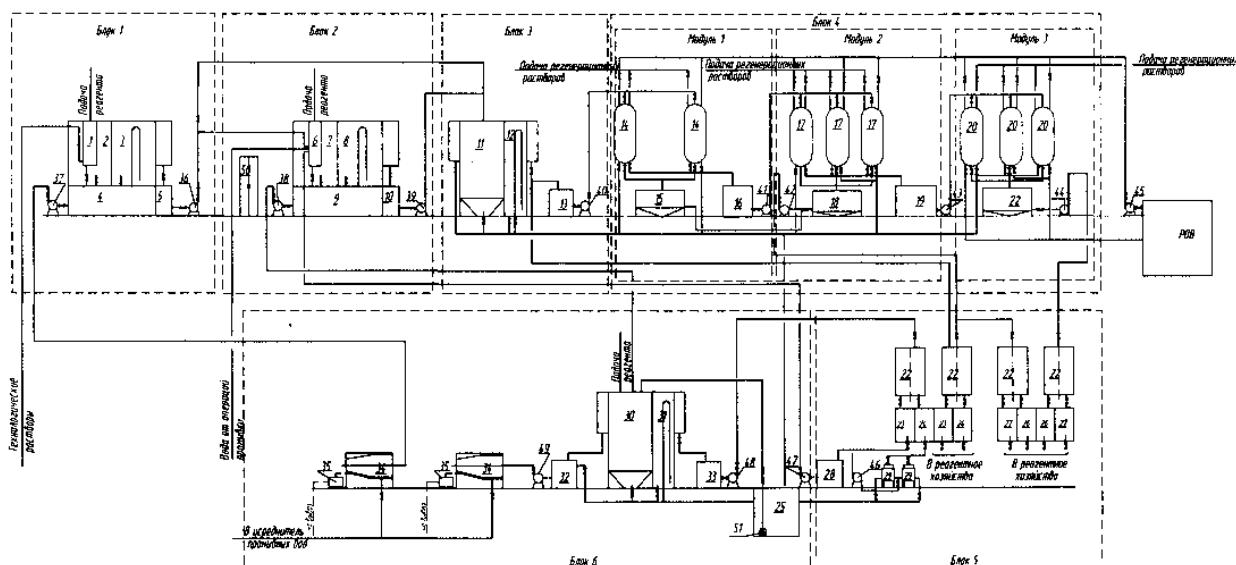
БЛОК 4 – для обработки осадков, регенерации отработанных растворов и утилизации отходов.

Предполагает обработку элюатов от операций промывок ионообменных фильтров Блока 2, которые поступают в диафрагменные электролизеры (42) для извлечения металла в форме порошка или фольги. Металлический осадок промывается водой, обезвоживается на НУТЧ-фильтрах. Осадок направляется на переработку на предприятия цветной металлургии, а фильтрат – в накопительную емкость (47). Растворы, образующиеся после электролиза из промежуточной емкости (48) поступают на очистку совместно с концентрированными кислотнo-щелочными стоками. На электролизном блоке можно также обеспечивать извлечение металлов (медь, никель, цинк) из отработанных технологических растворов от операций покрытий, которые поступают на обработку по специальному графику (периодически). Растворы после электролиза направляются на доочистку совместно с промывными водами от операций промывок. Осадки металлов могут быть направлены на переработку на предприятия цветной металлургии.

Осадки после реагентной обработки на сооружениях БЛОКОВ 1 и 2 направляются на уплотнение (50) далее на обезвоживание центрифугированием (52). Обезвоженные осадки направляются на переработку на специальные предприятия. Фильтрат и декантат после фильтра (49) направляются на доочистку на блок обработки кислотнo-щелочных стоков (БЛОК 1, Модуль 2).

В сооружения для обработки осадка предусмотрена подача упаренного раствора от БЛОКА 1, Модуль 3 для осаждения твердых веществ при помощи центрифугирования.

Взвешенные вещества и другие механически выделенные загрязнения периодически, по мере накопления, обезвоживаются в блоке обезвоживания осадка (10). Декантат сбрасывается в накопитель (1). В осветленную воду вводятся дестабилизирующие маслоэмульсионные реагенты полученные в блоке (4). Полное извлечение нерастворимых комплексов, образующихся при введении в воду коагулянтов (флокулянтов) осуществляется в блоке двухступенчатого фильтрования (5 и 6).



Комплексная технологическая схема очистки сточных вод и осадков гальванических производств; 1, 7, 16, 22, 31, 36 – смеситель; 2, 8, 17, 23, 32, 37 – отстойник – осветлитель; 3, 9, 18, 24, 33, 38, 49 – фильтр; 4, 10, 19, 25, 34, 39, 48 – промежуточная ёмкость; 5, 11, 20, 26, 35, 40 – емкость промывной воды; 6, 12, 21, 27, 41 – насос-дозатор; 13 – кипятильник; 14 – сепаратор; 15 – циркуляционная труба; 28 – ионообменный фильтр; 29 – емкость сбора очищенной воды; 30 – сборник элюатов; 42 – диафрагменный электролиз; 43 – емкость промывки осадка; 44 – емкость сбора раствора после электролиза; 47 – емкость промывных вод и осадка; 50 – отстойник – рециркулятор; 51 – сборник осадка; 52 – центрифуга; 53 – погружной насос; 54 – насос подачи осадка на центрифуги; 55 – насос подачи воды (раствора).

Для предотвращения повышения солесодержания в оборотной системе очищенную воду пропускают через блок доочистки от специфических загрязнений (8).

Фильтры (5 и 6) по мере снижения фильтрующей способности автоматически выводятся на регенерацию. Регенерация загрузки осуществляется с помощью блока (7). Промывная вода собирается в емкость (12), откуда поступает в приемный резервуар (1). Очищенная вода собирается в сборнике (11), в котором может осуществляется подпитка системы. Часть очищенной воды насыщается воздухом через блок (9).

В случае, если необходимо получать воду с показателями удовлетворяющими ПДК для сброса в водоемы или использования для других технических целей, с более жесткими требованиями, предъявляемыми, к очищенной воде, состав установки может дополняться блоком доочистки воды (14), обеспечивающим высокое качество очищенной воды по различным параметрам.

С помощью представленной технологической схемы достигаются показатели качества очищенной воды для сброса их в канализацию или повторного использования в технологических процессах.

Главной спецификой гальванического производства является применение сугубо химических технологий. Гальваническое производство сопровождается образованием большого количества жидких отходов ($0,5-1 \text{ м}^3/1 \text{ м}^2$ гальванических покрытий). К недостаткам существующих гальванических производств относится то, что очистку стоков рассматривают как обособленные процессы не связанные с технологическим процессом нанесения покрытий.

Однако организовать гальваническое производство малоотходным, ресурсо-, энергосберегающим можно только при комплексном подходе. Для оптимизации гальванического производства представляется необходимым включение непосредственно в гальваническую линию специального оборудования для локальной очистки стоков. В результате выполненных операций, формирование стоков по объему и составу начинается еще в процессе нанесения покрытия. А малые концентрации загрязнений в объеме стоков, поступающих на водоочистное оборудование, позволяет обеспечить их дальнейший сброс в общегородскую канализацию.

Научными сотрудниками ООО «Энерготехэкология» (г. Ровно) разработана комплексная технология переработки многокомпонентных сточных вод гальванических производств для селективного извлечения и обезвреживания их компонентов с учетом специфичности их свойств от концентрации и химической природы отдельных компонентов раствора; физических и химических взаимодействий компонентов; реакций комплексообразований, гидролитических процессов и пр.

Комплексная переработка сточных вод гальванических производств включает и базируется на основных методах, которые обеспечивают унификацию элементов обработки: коагуляция в сочетании с другими методами очистки; химическое осаждение; химическое и динамическое осаждение и соосаждение; окисление (восстановление) под действием химических реагентов; диафрагменный электролиз и пр.

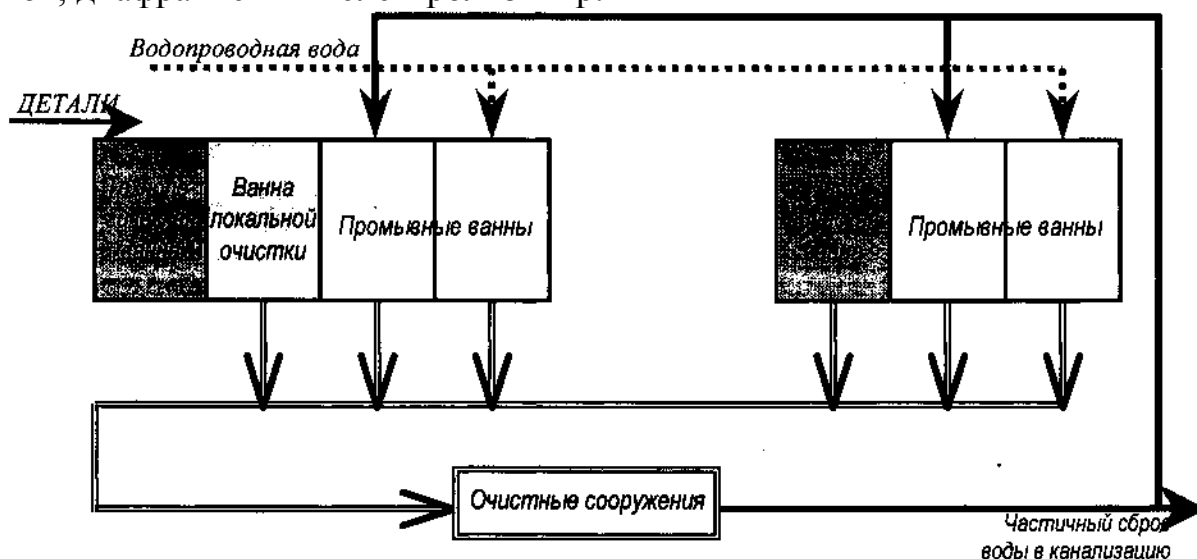


Рис. 1. Принципиальная схема организации водного хозяйства гальванического участка

Построение промышленной технологии именно по принципу комбинации различных методов обработки сточных вод гальванических производств нивелирует недостатки каждого метода, взятого в отдельности. Именно комплексная схема очистки многокомпонентных сточных вод обеспечивает в совокупности малую отходность производства, его максимальную экологическую и экономическую целесообразность.

Основной концепцией предлагаемых решений является компоновка автоматических линий типовыми специализированными модулями; доочистка токсичных компонентов осуществляется на централизованных очистных сооружениях. Каждый типовой технологический модуль включает, помимо основной ванны, устройство для локального обезвреживания и извлечения металла и пр. токсичных веществ. При этом предусматривается возврат воды после очистных сооружений на операции первичных промывок (рис. 1).

С целью уменьшения воды на промывку и обеспечения эффективных условий для обезвреживания химических компонентов предусмотрены также специальные схемы промывок (промывки с параллельным или комбинированным движением воды). Такие типовые модули могут быть использованы для операций подготовки поверхностей: травления, снятия металлических покрытий, анодирование, осветления, декапирования, активации, оксидирования, обезжиривания и пр., при этом обеспечивается повторное использование воды в пределах гальванического участка и обезвреживание (регенерация) отработанных кислот и щелочей. Технология основана на нейтрализации кислот, щелочей, осаждение примесей металлов в форме гидроксидов и комплексных соединений, а также извлечение органических компонентов (жиров, масел, красок и пр.), восстановление травильных свойств растворов с использованием окислителей. Установлены оптимальные параметры обработки для растворов от отдельных операций, при этом использовалась возможность взаимного обезвреживания растворов.

При этом способ промывки предусматривает повторное использование воды: вода из ванны промывки деталей после травления может быть использована (в качестве свежей) в ваннах первой промывки после операций обезжиривания.

На рис. 2 представлен типовой модуль для обеспечения совмещенных промывок и рекуперации металла (никеля на катоде), например, для операций химического или электрохимического никелирования. Основным принципом предлагаемой очистки является обезвреживание с рекуперацией никеля из концентрированных растворов технологических ванн химического и электрохимического никелирования сразу же после основного процесса путем восстановления ионов никеля на катоде.

Поставленная задача достигается тем, что процесс катодного осаждения никеля из раствора осуществляется при определенном значении редокс-потенциала раствора и плотности тока на катоде. При этом необходимое значение редокс-потенциала раствора достигается путем предварительного введения в раствор специального реагента (реагент используется в основном технологическом процессе). При этом эффект извлечения никеля возрастет

с 50% до 99,6% при том же расходе электроэнергии. При этом в процессе обработки никеля образуются хорошо сцепленные с поверхностью катода блестящие осадки.

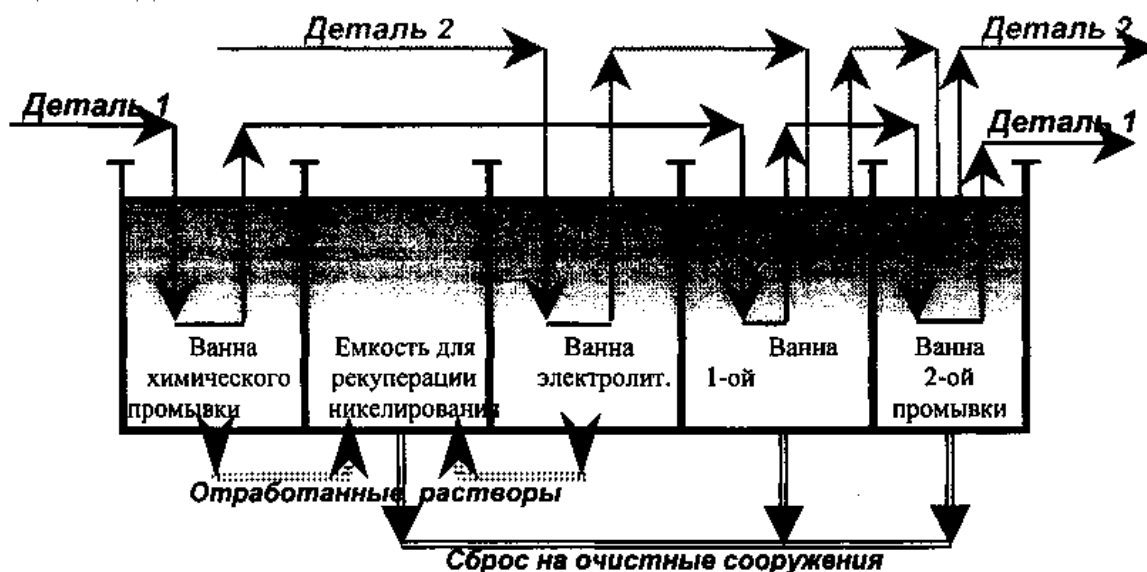


Рис. 2. Типовой модуль для обеспечения совмещенных промывок и рекуперации металла (никеля на катоде)

Доочистка обезвреженных на локальных циклах сточных вод осуществляется на централизованных очистных сооружениях предприятия. В зависимости от условий эксплуатации данные очистные сооружения могут также обеспечить полную очистку сточных вод от операций промывок (минуя локальные циклы).

Предлагаемые очистные сооружения включает 4 основных блока:

Блок 1 – для очистки кислотно-щелочных и металлсодержащих (кроме Cr^{+6}) сточных вод, где под действием реагентов-осадителей и (или) электролиза обеспечивается превращение компонентов в нетоксичные или малотоксичные продукты с последующим их выделением при отстаивании и фильтровании.

Блок 2 – для специальной очистки хром-, циансодержащих и пр. вод, где под действием реагентов-восстановителей (окислителей) и реагентов-осадителей обеспечивается превращение компонентов в нетоксичные или малотоксичные продукты с последующим их выделением при отстаивании и фильтровании.

Блок 3 – для глубокой доочистки сточных вод после локальных циклов или после Блок очистки 1 и (или) 2, где происходит обессоливание растворов с использованием методов ионообменной сорбции или мембранных технологий. При этом возврат очищенной воды в основное производство может быть обеспечен в пределах до 80 %.

Блок 4 – для обработки образующихся осадков, образующихся в процессах очистки сточных вод как локальных циклов, так и централизованной станции (Блоки 1, 2, 3), где происходит обезвоживание, уплотнение, рекстракция. Технологические схемы и процессы могут обеспечить получение

осадков в форме предполагающей его дальнейшее использование (в форме товарных реагентов, сырья для предприятий цветной металлургии и пр.).

Предлагаемые технологические решения прошли опытно-промышленную апробацию и внедрены на ряде предприятий, зарекомендовав себя как эффективные, экономичные и экологически безопасные.

Наукове видання

Долина Леонід Федорович

СУЧАСНА ТЕХНІКА І ТЕХНОЛОГІЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД ВІД СОЛЕЙ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Монографія

Книга друкується в авторській редакції

Комп'ютерна верстка і дизайн: ***Якубовська К.В.***

Підписано до друку 21.01.08. Формат 60х84 1/16.
Папір офсетний. Ум. друк. арк. 23.7. Обл.-вид. арк. 20,9.
Тираж 500 пр. Зам. № 3377.

Видавництво "Континент", м. Дніпропетровськ