

НАУКОВО-ПРАКТИЧНИЙ ЖУРНАЛ

ЗАЛІЗНИЧНИЙ
ТРАНСПОРТ
УКРАЇНИ

Современная технология для обработки сточных вод окрасочных камер железнодорожных вагонов

Ключевые слова: железнодорожный вагон, покраска вагонов, коагулянт, сточные воды, очистка, флокулянт, отстойник.

Покраска вагонов необходима для обеспечения долгодетия и трудоспособности вагонов на весь срок эксплуатации.

Все производственные процессы покраски вагонов и их частей должны выполняться согласно требований «Правил техники безопасности и Производственной санитарии для окрасочных цехов и отделений предприятий железнодорожного транспорта» от 1971 г., а также «Правил и норм по технике безопасности, пожарной безопасности и производственной санитарии для окрасочных цехов».

После промывки моющими средствами кузов вагона промывают чистой водой и просушивают.

В окрасочном отделении проводят подготовку поверхности кузова непосредственно перед покраской. Качественная подготовка поверхности обеспечивает жесткое сцепление грунтовки с окрасочной поверхностью и надежное удержание ее следующих слоев покрытия.

Краскосодерживающие сточные воды в окрасочном производстве образуются при окраске вагонов методом пневматического распыления, который наиболее широко используется при нанесении лакокрасочных покрытий. Этим методом наносят примерно 70% всех производственных лакокрасочных материалов (ЛКМ), поскольку он обеспечивает хорошее качество покрытий, возможность обработки больших поверхностей и высокую производительность. Недостаток метода является

большие потери ЛКМ (20 — 75%), образование окрасочного тумана и необходимость интенсивного удаления загрязненного воздуха для создания нормальных и безопасных условий труда.

Окрашивание вагонов производят в распылительных камерах, оборудованных вентиляционными устройствами и гидрофильтрами для очистки отсасываемого воздуха. Новейшие конструкции установок окрашивания позволяют улавливать до 99,7 — 99,95% окрасочной пыли из воздуха. Загрязненная вода сливается в ванну гидрофильтра, откуда циркуляционным насосом подается на повторное использование в распределительную систему гидрофильтра. После многократного использования вода гидрофильтра, представляющая собой высококонцентрированную коллоидную систему, периодически (один раз в 10 — 30 дней) должна подвергаться локальной очистке, а не сбрасываться в водоемы или городскую канализацию. Городская канализация такие стоки не принимает, так как они содержат высокотоксичные соединения, нарушающие биологические процессы очистки на станциях аэрации.

Лакокрасочные материалы — основные загрязнители сточных вод

Основными загрязнителями сточных вод являются остатки ЛКМ, в состав которых входят:

Пленкообразующие полимерные смолы (эпоксидные, полиакриловые, карбамидные и др.). Эпоксидные смолы — продукты конденсации дифенилпропана с эпихлоргидрином в щелочной среде. Фенольные смолы представляют собой продукты конденсации фенола или производных фенола с формальдегидом в щелочной среде. Карбамидные смолы — растворы продуктов конденсации меламина, мочевины, формальдегида и бутанола в различных растворителях (бутаноле, изобутаноле, ксилоле). Водорастворимые смолы — продукты полимеризации или конденсации различных составляющих. Водорастворимыми смолами могут быть смолы на основе фенольных, алкидных, акриловых и других видов смол.

Лаки (на конденсационных смолах, полимеризационных смолах и др.). Лаки на конденсационных смолах — продукты конденсации многоатомных спиртов и многоосновных кислот, модифицированных растительными маслами, канифолью, синтетическими жирными кислотами, синтетическими смолами (фенольными, карбамидными и др.). Лаки на полимеризационных смолах — растворы высокомолекулярных полимеризационных смол в смеси органических растворителей с добавлением пластификаторов. Лаки на эфирах целлюлозы — растворы эфиров целлюлозы в смеси органических растворителей с добавлением пластификаторов.

Эмали. Эмали на конденсационных смолах — суспензии пигментов и наполнителей в лаках и растворах смол с добавлением сиккативов и растворителей. Эмали на полимеризационных смолах — суспензии пигментов в растворах высокомолекулярных полимеризационных смол с добавлением пластификаторов. Эмали на эфирах целлюлозы — суспензии пигментов в растворах эфиров целлюлозы с добавлением пластификаторов.

Краски. Водоземulsionные краски — суспензии пигментов и наполнителей в эмульсиях с добавлением вспомогательных веществ (диспергаторов, эмульгаторов, стабилизаторов и др.). Порошковые краски — гомогенизированные смеси твердых смол, пигментов, наполнителей, отвердителей и тиксотропных добавок. Порошковые краски на основе термопластичных смол (фторопластов, полистирола, поливинилхлорида, ацетобутирата) — измельченные смолы, смешанные с пигментами и другими компонентами. Густотертые и готовые к употреблению масляные краски.

Пигменты (красные железистые, диоксид титана, жесткие железистые, свинцовые кроны, цинковые кроны, свинцово-молибдатные кроны, милори, ультрамарин и др.)

Наполнители (коалин, барит, тальк, микрокальцит и др.)

Пластификаторы (фосфаты, фталаты)

Растворители (ацетон, спирты, толуол, ксилол, ацетаты и др.)

Сиккативы (кобальтовые, марганцевые, свинцовые, нафтенаты и др.)

Добавки (отвердители, стабилизаторы, инициаторы, эмульгаторы и др.)

Вспомогательные материалы — различные составы и пасты для подготовки поверхности и ухода за покрытием, а также мастики, применяемые для уменьшения шума, возникающего от вибрации кузова вагона или локомотива во время работы двигателя или движения, и защиты от коррозии. Эти материалы не одинаковы по видам применяемого сырья и производятся по разным технологическим схемам.

Большинство из перечисленных выше веществ являются высокотоксичными для живых организмов [1, 2], и их сброс в водоемы и в городскую канализацию лимитируется санитарными органами.

По степени воздействия на организм человека вредные вещества, входящие в состав лакокрасочных материалов, подразделяются на соответствующие классы опасности:

I класс — чрезвычайно опасные: гексаметилендиизоцианат, свинец и его неорганические соединения, трирезилфосфат с содержанием орго-изомеров более 3%;

II класс — высокоопасные: бензол, гексаметилендиамин, ди-бутилфтолат, дихлорэтан, фенол, толуиленизоцианат и др.

III класс — умеренноопасные: бутилакрилат, винилацетат, ксилол, красочная пыль, бутиловый спирт, пропиловый спирт, стирол и др.;

IV класс — малоопасные: ацетон, бензин, скипидар, аммиак, сольвент, уайт-спирит и др.

Соответственно классу опасности ужесточаются ПДК и требования к контролю и очистке сточных вод.

Следует иметь в виду, что токсичные вещества ЛКМ отравляют и загрязняют гидро и атмосферу и в тех количествах, которые допускаются санитарными нормам (ПДК) при постоянном сбросе их в закрытые водоемы. Сточные воды могут содержать органические и неорганические вещества во взвешенном

(дисперсном) или эмульгированном состоянии или же в виде химических соединений.

Содержание ЛКМ в сточных водах изменяется в широких пределах, зависит от многих факторов и может быть 50 мг/дм³ до 10 г/дм³, растворителей — от 150 мг/дм³ до 16 г/дм³. Допустимое содержание ЛКМ в циркуляционной воде гидрофильтров не должно превышать 300—400 мг/дм³ [2].

Таким образом, сточные воды окрасочных камер железнодорожных вагонов характеризуются сложным составом загрязнителей, отличающимся различной дисперсностью, термодинамической устойчивостью, химической активностью и высокой токсичностью и обуславливающие окраску и специфический запах стоков. Сточные воды представляют собой седиментационно и агрегативно устойчивые коллоидные системы, в которых органические вещества могут находиться в растворенном, суспендированном и эмульгированном виде. Смолистые вещества присутствуют в виде устойчивой суспензии мелких частиц, которые не задерживаются обычными фильтрующими материалами [3]. Таким образом, образуется система, в которой одна часть веществ подвержена седиментации, а другая часть сохраняет равномерное распределение по объему дисперсной среды. Эти частицы заряжены отрицательно. Наличие одноименного заряда препятствует их сближению и коалесценции. В связи с этим одним из приемов повышения эффекта очистки является процесс коагуляции электролитами-коагулянтами и флокулянтами, а также применения электрофлотации с разрабатываемыми анодами.

Реагенты, применяемые в очистке сточных вод содержащих лакокрасочные материалы (ЛКМ)

Реагенты, применяемые для очистки сточных вод от ЛКМ, должны обладать коагулирующим и флокулирующими свойствами, снижать липкость, адгезионные свойства ЛКМ и тем самым облегчать эксплуатацию гидрофильтров окрасочных камер. Так как большинство частиц ЛКМ имеют отрицательный заряд, то наиболее эффективными флокулянтами будут реагенты катионактивного класса.

Большой спектр водорастворимых ЛКМ и сложность их состава определяют и большое разнообразие коагулирующих и флокулирующих средств для их извлечения.

В технологии очистки воды гидрофильтров окрасочных камер могут быть использованы как традиционные коагулянты: сернокислотный алюминий, гидроксохлорид

алюминия, хлорид алюминия, сернокислое закисное и окисное железо, алюмо- и железосодержащие отходы производства [4], так и специфические: соли магния, кальция, цинка [5], а также элюаты (сточные воды) Блакатионитовых фильтров водоумягчительных установок [6].

Применение различных флокулирующих добавок позволяет увеличить эффективность осветления очищаемой воды, уменьшить дозу коагулянта [7]. Так дополнительное введение в обрабатываемую воду флокулянта ВПК-402 в количестве 0,5—2 мг/дм³ позволяет снизить расход коагулянта в два раза и уменьшить содержание взвешенных веществ в воде с 10—15 до 2—7 мг/дм³.

Кроме перечисленных реагентов для очистки воды гидрофильтров получили распространение специальные многокомпонентные составы [5, 7]. На практике используются порошкообразные щелочные составы, содержащие гидроксид, силикат и фосфат натрия, сульфат алюминия, жидкие алюмо-ремниевые кислые коагулянты.

В НИИ ВОДГЕО разработана и производится серия двух- и трехкомпонентных коагулянтов серии ЛКР для очистки воды гидрофильтров от различных типов ЛКМ.

Эффективным реагентом является многокомпонентный коагулянт АКФК [3], состоящий из: 8Ю₂ — 2,5 г/дм³, Al₂O₃ — 17 г/дм³ и Ge₂O₃ — 0,9 г/дм³.

Коагулянты нового поколения — это полиоксихлориды алюминия (ПОХА) (торговое название «Аква-АУРАТ™30»; «Бопак-Е») оксихлориды алюминия (ОХА). Производятся ОХА из металлического алюминия, в результате получают жидкий реагент с содержанием Al₂O₃ - 20% , а в кристаллическом ПОХА содержание Al₂O₃ - 30%. ПОХА частично гидролизован,

вследствие чего его полный гидролиз протекает значительно быстрее, чем при использовании сернокислого алюминия, что позволяет осуществлять коагуляцию с высокой скоростью даже при низких температурах [8]. Впервые эти реагенты были разработаны в Японии в 60-годах прошлого столетия [9]. 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%.

Состав товарного «АКВА-АУРАТ™30» с достаточной полнотой описывает объединенная химическая формула в гидро-кислородной форме:

$\{[Al(OH)_x C_{1-p} H_{2p} O]_{n,m}\}_1$, где $a=1,2-1,4$; $v=3-a=1,8-1,6$; $p=2,4-4,5$; $t=3-5$; $x=1,2,3$ — повторяющиеся примерно тетрамерно-пентамерные звенья.

«Бопак-Е» — неорганический катионоактивный реагент с молекулярной массой порядка 174,5, структурная формула $[Al_2(OH)_5 C_1]_x$.

К коагулянтам нового поколения относится «Сизол-2500» — бесцветная жидкость без запаха с содержанием активного вещества — 2,5—25%, негорючая, нетоксичная. Разработчик этого реагента является НПП «Альфа-стевия ЛТД» и Институт биоорганической химии и нефтехимии НАНУ.

При очистке сточных вод могут быть использованы органические соединения-флокулянты с большой молекулярной массой, достигающей нескольких миллионов, оптимальная молекулярная масса порядка 0,5 млн. Эти реагенты в ряде случаев оказываются более эффективными, чем коагулянты.

Франция (представительство в Украине НПП «СЛАФ») предлагает потребителям флокулянты нового поколения на основе полиакриламида и его сополимеров: катионоактивные серии FLOPAM™ FO 4000 PWG;

анионоактивные серии AT 900 PWG; неионогенные серии АН 912 PWG — FA 920 PWG.

Доза флокулянта очень мала в пределах от 0,01 до 0,5 мг на $дм^3$.

Флокулянт поставляется в жидкой и сыпучей форме.

АО НПП «Экология Украины» поставляет высокоэффективные флокулянты для обработки коммунальных и промышленных сточных вод и шлахой

ков типа — МАОБІАГБОС, С1ва, 2ЕТАО.

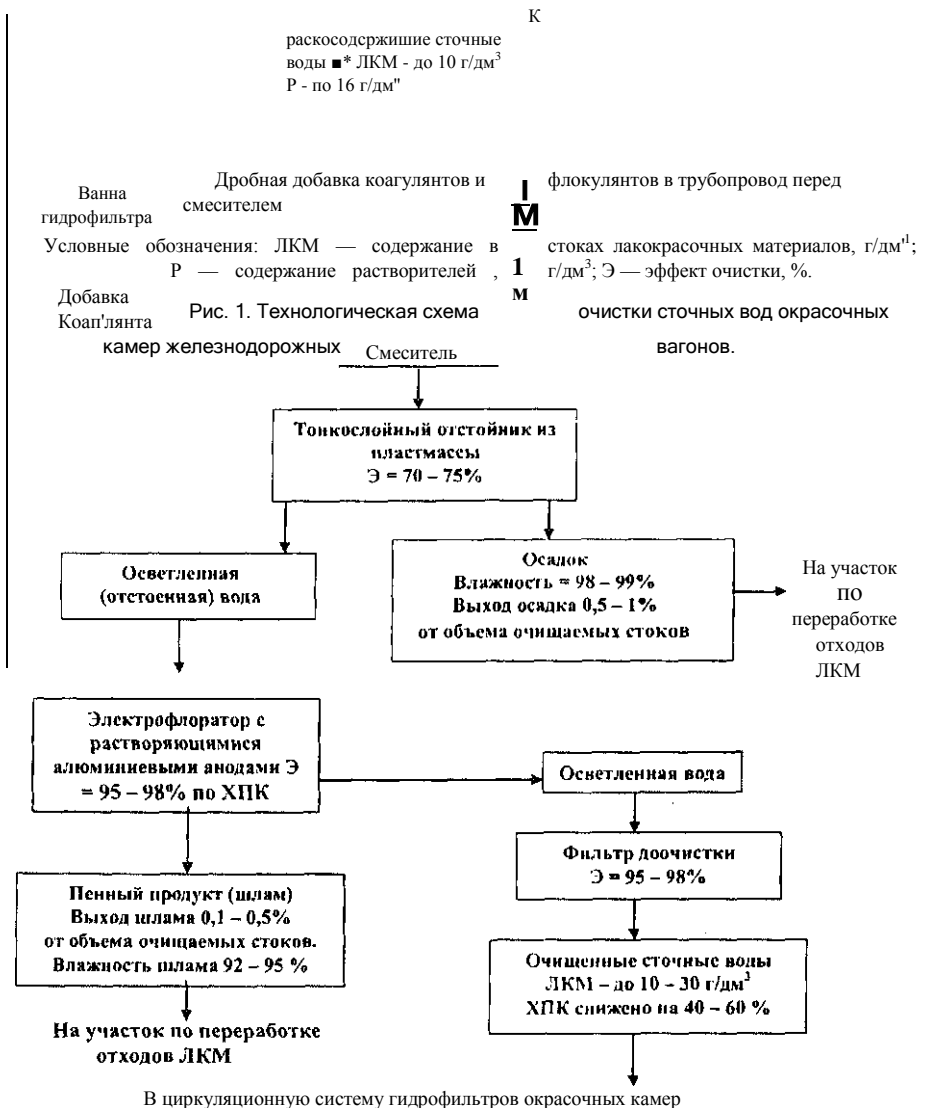
Фирма «Дау кемикал ко» (США) производит группу органических флокулянтов под общим названием «РШИБЬОС», которые могут быть различных классов: неионогенные (РШИРЬОС Ы), анионоактивные (РШИРЬОС А) и катионоактивные (РШИЮС С).

Английская фирма «Эллайд коллоиде мэнюфэкчуринг лтд» выпускает группу флокулянтов различных классов под общим наименованием «Ма^паДос».

Приведенные выше коагулянты и флокулянты являются лишь неболь

частью того большого ассортимента, который присутствует на рынках Украины, России и других стран. **Технология очистки сточных вод окрасочных камер железнодорожных вагонов**

В каждом отдельном случае необходимо разработать оптимальную технологию применения реагентов — при этом главным образом учитывают вид ЛКМ, применяемых в окрасочных камерах. Так при очистке сточных вод от ЛКМ на основе эпоксидных и алкидных смол применение хлорида и сульфата алюминия в дозировочном количестве 8—16 мг/дм³ (по Al^{+3}), позволяет получить эффект очистки от



взвешенных веществ — 88—90% и по ХПК=65—68%. При этом токсичность воды гидрофильтров окрасочных камер снижается в 10—30 раз [5].

Для очистки сточных вод от нитроцеллюлозных, а также алкидноакрилатных ЛКМ могут быть применены щелочные составы с добавками декстрина. Эффективен щелочной состав на основе едкого натра, кальцинированной соды и полиакриламида.

Для очистки от вододисперсионных ЛКМ на латексной основе более эффективно использование коагулянтов на основе солей алюминия и флокулянтов катионактивного и неионогенного классов при дробной их подаче.

Особое внимание при разработке технологии очистки сточных вод окрасочных камер (рис. 1) должно быть уделено точкам подачи коагулянтов и флокулянтов.

Реагенты могут вводиться непосредственно в ванну гидрофильтра (один из вариантов подачи), которая должна иметь зону повышенной турбулентности для смешения реагента с водой.

Обязательно дают реагенты в трубопровод подачи сточной воды из окрасочной камеры в смеситель. Экспериментальным путем определяют подачу одного коагулянта или подачу двух реагентов (коагулянт + флокулянт), а также определяют точку подачи в трубопроводе или дробную подачу (в нескольких точках) реагентов. Дробная подача реагентов улучшает смешивание их со стоками и сокращает время перемешивания (до 30—40 сек).

Локальные очистные сооружения, входящие в технологическую схему (рисунок 1) состоят из: смесителя, тонкослойного пластикового отстойника, электрофлотатора с растворимыми алюминиевыми анодами и фильтра доочистки с пластмассовой загрузкой. При добавке в воду реагентов образуются коллоидные частицы, теряющие агрегативную устойчивость и выпадающие в осадок.

Достигнуть высоких показателей степени очистки сточных вод при разделении жидкой и твердых фаз становится возможным при использовании электрофлотационного способа. В процессе флотации гидрофобные частицы ЛКМ за счет пузырьков газа: водорода и кислорода, образующихся при электролизе воды, выносятся на поверхность аппарата. Пузырьки газа при

всплывании сталкиваются с частицами дисперсных загрязнений и флотируют их на поверхность раствора, образуя устойчивый пенный продукт (слой). Сюда же выносятся отдельные растворимые примеси, физически адсорбирующихся на частицах загрязнений. Переходу ЛКМ в пенный слой способствует растворение, под действием тока алюминиевых анодов, что равносильно подаче алюминиевых коагулянтов. Растворение в воде 1г алюминия эквивалентно введению 6,3г — $Al_2(8O_4)_3$. Для 1г железа — 2,9 г $FeCl_3$ или $Fe_2(8O_4)_3$ [10].

Основным преимуществом электрофлотации является: простота изготовления установки и несложность ее обслуживания; возможность регулировать степени очистки стоков в зависимости от фазово-дисперсного состояния путем изменения только одного параметра — плотности тока; дополнительная минерализация растворимых органических соединений с, одновременно обеззараживанием воды за счет образующихся на аноде продуктов электролиза — атомарного кислорода и активного хлора.

Флотошлам, представляющий собой пастообразную массу, состоит из частиц ЛКМ (в том числе и пигментов) и компонентов пленкообразователя, которые могут использоваться в качестве модифицирующих добавок в шпатлевках, мастиках и грунтовках для окрасивания менее ответственных деталей, а также при ремонте и окрасочных работах в строительстве [3].

Электрофлотация осуществляется при следующих параметрах: плотность тока — 100—150 A/m^2 ; pH — 6—8,0. Эффект очистки составляет: по ХПК — 95—98%, взвешенным веществом — 98—99%.

Комбинированные методы (коагулирование и флокулирование, флотация и фильтрование) являются наиболее эффективным и экономически выгодным способом создания бессточной системы гидрофильтров окрасочных камер железнодорожных вагонов. Данная технологическая схема и технология обеспечивают практически 100% - ное извлечение ЛКМ, снижая липкость образующего осадка и позволяют повторное использование очищенной воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шабельский В. А., Андреев В. Н., Евтюков Н. З.* Защита окружающей среды при производстве лакокрасочных покрытий. — Л.: Химия, 1985.
2. *Требования безопасности и эргономики к лакокрасочным материалам: Методические издания.* — М.: ВЦНИИ-ОТ ВЦСПС, 1987.
3. *Ильин В. И., Колесников В. А.* Электрофлотационная очистка сточных вод предприятий лакокрасочной промышленности // Химическая промышленность, 2002, №11. — С. 30—32.
4. *Бабенков Е. Д.* Очистка воды коагулянтами. — М.: Наука, 1977.
5. *Гандурина Л. В., Буцева Л. Н., Штондина В. С., Фмичева Е. В.* Коагулянты для очистки краскосодержащих сточных вод окрасочных производств // Водоснабжение и санитарная техника, 2001, №94. — С. 33—35.
6. *Перспектив НИЦ «Потенциал» «Установка «Луокса» для очистки сточных вод гидрофильтров окрасочных камер»,* Ровно, 1994, УНИВХ, НИЦ «Потенциал».
7. *Каминский В. С., Барбин М. Б., Долина Л. Ф.* и др. Интенсификация процессов обезвреживания: Монография — М., Недра, 1982, — 224 с.
8. *Гетманцев С. В.* Использование коагулянтов в водоподготовке Сибири // Водоснабжение и санитарная техника, 2004, №10. — С. 6—8.
9. *Долина Л. Ф.* Использование ПАВ для интенсификации процессов обезвреживания и осветления сточных вод обогатительных фабрик: Брошюра. ЦНИИ цветмет экономики и информации. — М.: 1984. — 50 с.
10. *Долина Л. Ф.* Проектирование и расчет сооружений и установок для физико-химической очистки производственных сточных вод: Учебное пособие. — Днепрпетровск: Континент, 2004. — 127 с: ил 23.