

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»
(ПГУАС)

С.Ю. Андреев, А.С. Кочергин, Т.В. Малютина, Т.В. Алексеева

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАГЕНТОВ-ОСАДИТЕЛЕЙ
В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД
ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

Пенза 2016

УДК 628.34:[628.3.034.2.621.357](035.3
ББК 38.761.2
И88

Рецензенты: технический директор ООО «Горводоканал»
П.В. Пивоваров (г. Пенза);
доктор технических наук, профессор ка-
федры «Информационно-вычислительные
системы» В.Г. Камбург (ПГУАС)

Авторы: С.Ю. Андреев, А.С. Кочергин,
Т.В. Малютина, Т.В. Алексеева

Использование реагентов-осадителей в процессах очистки
И88 сточных вод гальванических производств: моногр. / С.Ю. Андреев
[и др.]. – Пенза: ПГУАС, 2016. – 116 с.
ISBN 978-5-9282-1393-0

Приведён обзор технологических схем очистки сточных вод гальванических пред-
приятий. Предложены способ доочистки сточных вод гальванопроизводств, предусмат-
ривающий использование химически генерированной суспензии магнетита, новый вы-
сокоэффективный способ глубокой очистки сточных вод гальванопроизводств, преду-
сматривающий использование в качестве реагента-осадителя сульфида натрия.

Монография подготовлена на кафедре «Водоснабжение, водоотведение и гидротех-
ника» и предназначена для магистрантов по направлению подготовки 08.04.01 «Строи-
тельство», аспирантов и инженерно-технических работников.

ISBN 978-5-9282-1393-0

© Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства, 2016

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сточные воды от процессов нанесения гальванических покрытий относятся к категории наиболее опасных отходов промышленных производств. Они характеризуются сложным физико-химическим составом минерального и органического характера и являются высокотоксичными для окружающей природной среды.

Актуальность проблемы сокращения сброса ионов тяжелых металлов связана не только с природоохранными и рыбохозяйственными целями, но и с необходимостью преодоления больших трудностей, возникающих в процессе промышленного и хозяйственно-питьевого водоснабжения из водисточников, загрязненных высокотоксичными соединениями.

Многочисленными исследованиями отечественных и зарубежных авторов была доказана целесообразность использования для повышения эффективности работы станции нейтрализации реагентов-осадителей, способных образовывать с ионами тяжелых металлов нерастворимые соединения. В качестве таких реагентов-осадителей могут быть использованы химические соединения, содержащие сульфиды, и магнетитовые суспензии.

Однако, несмотря на имеющиеся литературные данные, приведенные сведения не полностью раскрывают проблему, в связи с чем вопросы, связанные с применением реагентов-осадителей с целью интенсификации процессов очистки сточных вод гальванопроизводств, имеющих сложный многокомпонентный состав, требуют дальнейшего изучения.

Цель работы заключается в разработке и исследовании новой технологии интенсификации работы локальных очистных сооружений гальваносток с использованием реагентов-осадителей.

Монография состоит из пяти разделов.

В первом разделе приведен аналитический обзор литературных источников, в которых рассматриваются технологические и конструктивные решения, применяемые для очистки сточных вод гальванопроизводств. Приводится классификация методов очистки сточных вод гальванопроизводств.

Второй раздел посвящен теоретическому обоснованию выбора направлений повышения эффективности реагентного метода очистки сточных вод

гальванопроизводства. Также приводится теоретическое обоснование возможности использования сульфидсодержащих реагентов-осадителей для интенсификации процесса очистки сточных вод гальванопроизводств.

В третьем разделе представлены экспериментальные исследования технологии доочистки сточных вод гальванопроизводства на скорых фильтрах с использованием магнетитовой суспензии.

В четвёртом разделе представлены результаты экспериментальных исследований технологии очистки сточных вод гальванических предприятий с использованием сульфидсодержащих реагентов-осадителей.

В пятом разделе приводятся результаты производственного внедрения предлагаемой технологии очистки гальванопроизводств на локальных канализационных очистных сооружениях ОАО «Радиозавод» г. Пензы производительностью 300 м³/сут и локальных канализационных очистных сооружений ОАО НПП «Рубин» г. Пензы производительностью 25 м³/сут.

Технология глубокой очистки сточных вод гальванопроизводства с использованием реагентов-осадителей внедрена при реконструкции локальных очистных сооружений ОАО «Радиозавод» г. Пензы и ОАО НПП «Рубин» г. Пензы.

Авторы выражают признательность рецензентам: заведующему кафедрой «Химия» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет», д.т.н., профессору Ю.П. Перельгину и д.т.н., профессору кафедры «Информационно-вычислительные системы» Пензенского ГУАС В.Г. Камбургу за высказанные замечания и пожелания по рукописи монографии.

Отзывы и пожелания направлять на кафедру ВВГ ПГУАС.

Введение

Сброс промышленных сточных вод, содержащих ионы тяжёлых металлов, в открытые водоёмы является существенным фактором, приводящим к ухудшению их состояния. Масштабы антропогенного воздействия в настоящее время превысили допустимые границы, обусловленные способностью водоёмов к самоочищению. Это привело к увеличению в водах открытых водоемов фоновых значений, как общего содержания органических веществ, так и отдельных токсичных компонентов.

Тяжелые металлы, поступая в водные объекты, концентрируются в поверхностной пленке, донных отложениях и биоте. Например, коэффициент распределения меди между планктоном и водной фазой составляет 90000:1. Ряд тяжелых металлов, обладающих достаточно высокой реакционной способностью, в водной среде принимает участие в образовании устойчивых высокотоксичных растворимых комплексных соединений.

Традиционно используемый в настоящее время на станциях нейтрализации реагентный метод осаждения катионов тяжелых металлов в виде гидроксидов тяжелых металлов не обеспечивает необходимой степени извлечения из сточных вод высокотоксичных компонентов.

Таким образом, разработка новой технологии интенсификации работы локальных очистных сооружений гальваносток с использованием реагентов-осадителей является актуальной задачей.

В первую очередь, это относится к задаче выбора наиболее эффективного реагента-осадителя, определению оптимальных параметров процессов его получения и использования в технологиях интенсификации реагентной очистки сточных вод гальванопроизводств.

1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И КОНСТРУКТИВНЫХ РЕШЕНИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОКОВ ЦЕХОВ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ

1.1. Состав и свойства сточных вод от участков гальванопокрытий. Меры сокращения промывных сточных вод

Производственные сточные воды гальванопроизводств подразделяют на следующие категории:

- по степени загрязнённости:

- а) загрязнённые;
- б) малозагрязнённые (условно чистые);

- по характеру загрязнённости:

- а) содержащие механические примеси;
- б) содержащие химические примеси;
- в) содержащие органические вещества;
- г) смешанные;

- по наименованию основного загрязнителя:

- а) цианосодержащие;
- б) хромовые;
- в) фторсодержащие;
- г) содержащие кадмий, медь, цинк и т.п.;

- по активной реакции среды (рН):

- а) нейтральные – рН 6,5–8,5;
- б) кислые – рН < 6,5,

в) щелочные – рН > 8,5. Кислые и щелочные сточные воды в свою очередь подразделяют на слабо-, средне- и сильнокислые, или слабо-, средне- и сильнощелочные;

- по агрессивности:

- а) агрессивные (кислые, щелочные, сульфатные и другие);
- б) неагрессивные.

До 90-95% воды в гальваническом производстве используется на промывочные операции, причем удельный расход воды зависит от применяемого оборудования и колеблется в широком диапазоне от 0,2 до 2,3 м³ на 1 м² обрабатываемой поверхности [12].

Основное назначение промывки – снижение концентрации раствора на поверхности обрабатываемых деталей, выносимого из технологических ванн. Системы промывки могут выполнять две функции – промывки и улавливания. При этом улавливание предполагает возврат уловленного раствора в технологическую ванну.

Основными способами промывки изделий являются погружной и струйный. Струйные промывки более экономичны по сравнению с промывкой по-

грузным способом. Однако, наиболее распространенным является погружной способ промывки, который может осуществляться в непроточных и проточных условиях [13].

Состав и свойства сточных вод, поступающих на очистку от гальваноцехов, напрямую зависят от вида производства, объемов выпускаемой продукции, а также от состава применяемых растворов и электролитов.

Существующая нормативно-техническая документация (НТД) определяет перечень составов растворов и электролитов, допустимых к применению на производстве для получения требуемого качества обработки поверхности и получаемых покрытий. Государственные и отраслевые стандарты имеют прямо ограничительный характер. Однако в научно-технической и патентной литературе постоянно появляются публикации с рекомендациями по применению новых электролитов, отличающихся от указанных в НТД как по своему составу, так и по свойствам получаемых покрытий.

Для сокращения расходов промывных сточных вод, можно предложить ряд мероприятий, осуществление которых не требует значительных дополнительных капитальных затрат, но которые значительно рационализируют существующие в цехе системы промывки. К таким мероприятиям относятся:

- Сокращение выноса раствора из технологических ванн за счет выбора оптимальных конструкций подвесок, барабанов и деталей, устройства между технологическими и промывными ваннами козырьков с наклоном в сторону технологических ванн, большего времени выдерживания деталей над поверхностью ванны и т.п. Только увеличение времени выдержки деталей над ваннами с 4 до 16 секунд сокращает вынос раствора в 3 раза.
- Подпитка технологических ванн из ванн улавливания. Ванны улавливания устанавливаются в том случае, если суточное уменьшение объема электролита в технологических ваннах составляет не менее 20 % объема ванны улавливания..
- Повторное использование промывной воды. Это мероприятие заключается в том, что промывная вода после основных операций за счет изменения обвязки трубопроводов используется вторично в ваннах промывки после подготовительных операций перед этими же основными операциями.
- Использование воды из систем охлаждения и нагревания. В случае отсутствия на предприятии оборотного водоснабжения в системах охлаждения и нагрева (парового или водяного) целесообразно использовать на промывочных операциях воду после охлаждения выпрямителей, ванн анодирования, хромирования и т.д. и горячую воду, использованную для нагревания ванн промывки, обезжиривания, хромирования, никелирования и т.д.
- Интенсификация промывки. Ванны промывки деталей на подвесках, перемешивающими устройствами, предпочтительно барботажного типа.

- Организация бессточных операций хромирования и никелирования. Для того чтобы полностью использовать промывную воду для подпитки технологической ванны необходимо подобрать такую систему промывки, чтобы значение расхода промывной воды было меньше величины потерь воды из технологической ванны из-за нагревания и уноса в вентиляцию. Для этой цели применяется периодически непроточный режим промывки в нескольких ваннах. Т.е. вода из последней ванны, где концентрация отмываемого компонента достигла предельно допустимого значения, переливается в предпоследнюю, из предпоследней – в предыдущую и т.д. Промывная вода сливается только из первой ванны промывки, а свежая вода наливается только в последнюю ванну. После этого цикл непроточной промывки повторяется.

1.2. Классификация методов очистки сточных вод гальванопроизводств

Разнообразный ассортимент применяемых гальванических покрытий в гальванотехнике обуславливает многообразие загрязнений, находящихся в сточных водах. Исходя из фазового состояния вещества в растворе, все загрязнения можно подразделить на четыре группы [28]:

- взвеси в виде тонкодисперсных суспензий и эмульсий;
- коллоиды и высокомолекулярные соединения;
- органические вещества, растворенные в воде;
- соли, кислоты, основания, растворенные в воде.

Для каждой из групп загрязнений существуют свои методы очистки. Так, для очистки воды от веществ первой группы загрязнений наиболее эффективны методы, основанные на использовании сил гравитации, флотации, адгезии. Для второй группы коагуляционный метод. Загрязнения третьей группы наиболее эффективно извлекаются из воды в процессе адсорбционной очистки, а загрязнения четвертой группы, представляющие собой электролиты, удаляют из воды переводом ионов в малорастворимые соединения, используя для этого реагентный метод или методы обессоливания.

Если за основу классификации методов принять преобладающий процесс того или иного метода, то методы очистки можно разбить на четыре группы:

- 1) механические;
- 2) химические (нейтрализация, окисление и восстановление);
- 3) электрохимические;
- 4) физико-химические (рис. 1.1).

Однако ни один из указанных методов самостоятельно не обеспечивает в полной мере выполнение современных требований: очистка до норм ПДК, особенно по ионам тяжелых металлов; возврат 90-95% воды в оборотный цикл; невысокая себестоимость очистки; малогабаритность установок.

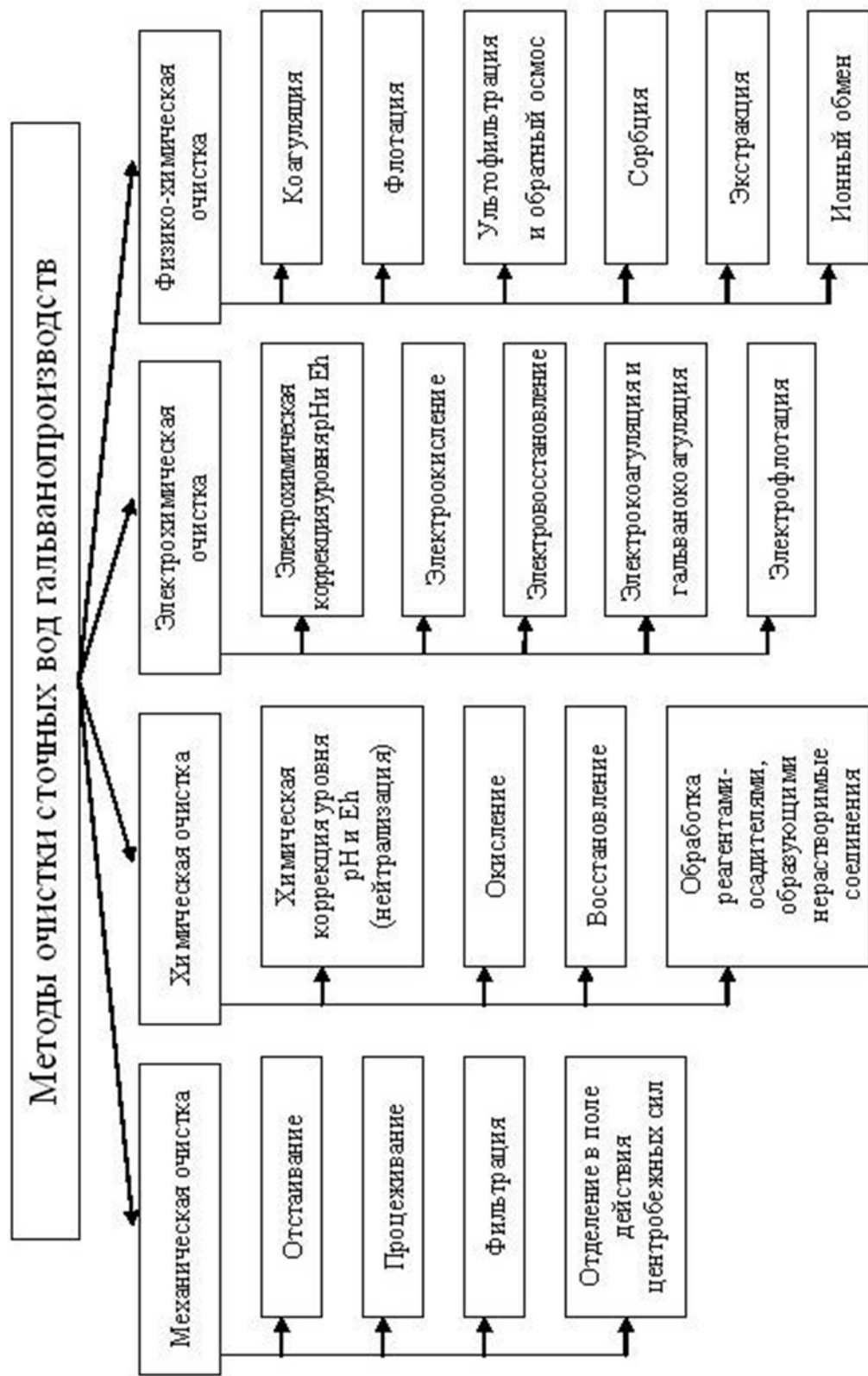


Рис. 1.1 Методы очистки производственных сточных вод от участков гальванопокрытий

Все перечисленные методы подразделяются на рекуперационные и деструктивные. Рекуперационные методы предусматривают извлечение из сточных вод гальванопроизводств и дальнейшую переработку всех ценных веществ. В деструктивных методах загрязняющие вещества подвергаются разрушению путем окисления или восстановления. Продукты разрушения удаляются из воды в виде газов или осадков.

Выбор метода очистки и конструктивное оформление процесса производится с учетом следующих факторов:

- санитарных и технологических требований, предъявляемых к качеству очищенной воды;
- эффективности процесса;
- количества сточных вод;
- наличия у предприятия необходимых для процесса обезвреживания энергетических и материальных ресурсов, а также необходимой площади для сооружения очистных сооружений.

1.3. Механическая очистка сточных вод гальванопроизводств

Механическая очистка производится для удаления из производственных сточных вод нерастворимых примесей.

Основные процессы механической очистки: процеживание, отстаивание, выделение твердых взвешенных частиц в поле действия центробежных сил. Для задержания тонкодисперсной взвеси применяется фильтрование [28, 37, 58, 99].

Тот или иной процесс механической очистки применяют в зависимости от свойств примесей и необходимой полноты их выделения.

При отстаивании для выделения из производственных сточных вод нерастворенных примесей применяют отстойники различных типов: вертикальные, горизонтальные и радиальные с механизированным удалением осадка. Для выделения из производственных сточных вод всплывающих примесей применяют отстойники специального назначения: нефтеловушки, жируловители, смололовители и др.

Фильтрование сточных вод применяется для выделения из них тонкодиспергированных веществ (масел, смол, волокон, пыли и т.п.), удалить которые путем отстаивания не удастся. Фильтрование также применяется при доочистке сточных вод после основного метода обработки.

В качестве фильтрующего материала могут быть использованы кварцевый песок, дробленый гравий, керамзит, коксовая мелочь, а также все виды газифицируемого твердого топлива (бурый уголь, торф, древесина, горелые породы). Выбор материала производится в зависимости от вида сточных вод.

В практике применяют открытые (безнапорные) и закрытые (напорные) фильтры.

Осаждение взвешенных веществ в поле действия центробежных сил. Этот способ извлечения загрязнений используются в гидроциклонах и центрифугах. По гидравлическим условиям работы различают два основных вида гидроциклонов: напорные и открытые (низконапорные). Напорные гидроциклоны используют для выделения из сточных вод грубодисперсных оседающих примесей, открытые гидроциклоны – для выделения не только оседающих, но и всплывающих веществ. Разделение взвешенных частиц происходит под действием центробежных сил.

Для очистки производственных сточных вод от мелкодисперсных загрязнений используют осадительные центрифуги непрерывного и периодического действия типа ОГШ, ОТР, ОМ [6, 84].

Условия применения центрифуг следующие: локальная очистка производственных сточных вод, когда осадок представляет собой ценный продукт, который может быть утилизирован; мелкодисперсный состав загрязнений, когда для их выделения не могут быть применены реагенты.

Центрифуги типа ОГШ и др. применяются при очистке сточных вод с расходом до 50-100 м³/ч в тех случаях, когда требуется выделить частицы гидравлической крупностью 0,2 (противоточные) и 0,05 мм/с (прямоточные). Центрифуги периодического действия применяются для очистки сточных вод, расход которых не превышает 20 м³/ч при необходимости выделения частиц гидравлической крупностью 0,05-0,01 мм/с. Концентрация механических загрязнений не должна превышать 2-3 г/л.

В результате механической очистки сточной воды из нее практически не удаляются химические загрязнения, находящиеся в растворенном виде, такие как фенолы, СПАВ, растворенные фракции нефти и ионы тяжелых металлов (например, Cr³⁺, Ni²⁺, В³⁺, As³⁺). Поэтому данный метод очистки может быть использован как предварительный или работать в комбинации с другими способами очистки.

1.4. Электрохимическая очистка сточных вод гальванопроизводств

1.4.1. Электрохимическая коррекция уровня рН и Eh

При электрохимическом изменении рН и Eh кислоты, щелочи, окислители и восстановители получают непосредственно из воды и ее примесей, что исключает рост солесодержания и усложнение ионно-молекулярного состава водной фазы.

В объеме электролита под влиянием электрического тока протекают сложные физико-химические процессы, в результате которых происходят

такие превращения, как коагуляция и флокуляция частиц, изменение валентности ионов при окислительно-восстановительных реакциях с участием примесей воды, формирование твердой, газовой и жидкой фаз, деструкция сложных соединений и т. д. [54].

На аноде, выполненном из материалов, не подвергающихся электролитическому растворению (платина, графит), в зависимости от солевого состава обрабатываемых сточных вод и условий электролиза выделяются кислород и галогены, а также окисляются некоторые присутствующие в сточных водах вещества.

На катоде происходит выделение газообразного водорода и восстановление некоторых присутствующих в сточных водах веществ.

В качестве анода используются электролитически нерастворимые материалы (уголь, графит, а также окислы рутения, нанесенные на титановую основу). В качестве катода обычно используются свинец, цинк и легированная сталь. Большое значение при электрохимическом окислении имеет плотность тока.

Чтобы предотвратить смешение продуктов электролиза, особенно газов (водорода и кислорода), которые могут образовать взрывоопасные смеси, применяют керамические, полиэтиленовые, асбестовые и стеклянные диафрагмы, разделяющие анодное и катодное пространство.

В свою очередь, изменение в объеме электролита существенно влияет на электродные реакции, особенно в разбавленных системах. Физико-химическое состояние электролита определяют продукты электродных реакций. При миграции продуктов вглубь раствора происходит их химическое взаимодействие с примесями или водой. Это изменяет окислительно-восстановительные и протолитические реакции, приводящие к изменению рН и E_h обрабатываемого раствора.

При электролизе образуются растворимые продукты, а также газовая и твердая фазы. Образование жидкой фазы происходит редко и лишь в определенных условиях. Растворимые продукты электролиза изменяют протолитические и окислительно-восстановительные свойства раствора, газовая и твердая фазы обеспечивают такое изменение в значительно меньшей степени.

Изменение рН обусловлено в основном разрядом молекул воды на электродах, E_h – разрядом ионов, присутствующих в воде или за счет продуктов растворения анодов. Отличительная особенность и преимущество электрохимических процессов при изменении рН и E_h – возможность осуществления этих процессов как на границе раствор–электрод (катод и анод), так и в объеме электролита за счет образовавшихся продуктов электролиза. При этом можно достичь высокой избирательности процесса разделением продуктов электродных реакций или объемов обрабатываемой воды [76].

Используя приведенную классификацию основных процессов, протекающих в электрохимических реакторах, нетрудно выделить основные из них,

определяющие пути изменения pH и Eh (рис. 1.2). Направление протекания этих процессов определяется электрическими параметрами электролиза, конструкцией электролизера, материалом электродов и т.п.

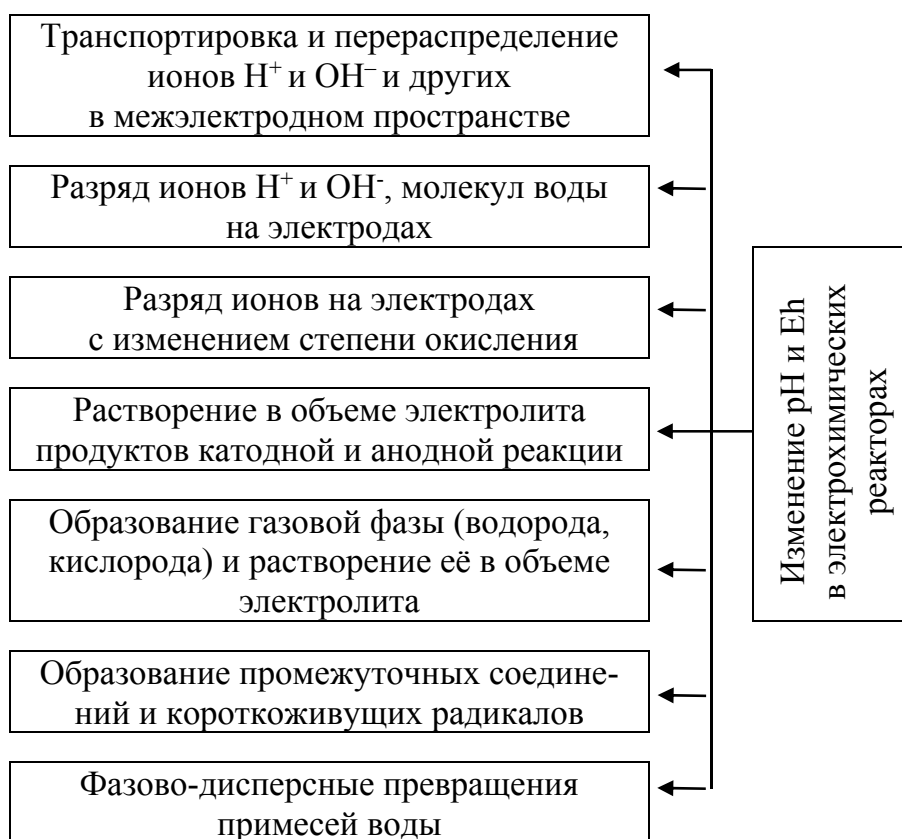


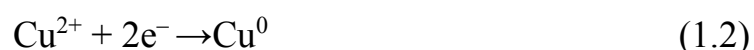
Рис. 1.2. Основные процессы, обуславливающие изменение pH и Eh в электрохимических реакторах.

Электрохимическую обработку целесообразно применять при очистке концентрированных органических и неорганических загрязнений и при небольших расходах производственных сточных вод. Применение электрохимических методов очистки не требует предварительного разбавления сточных вод, не вызывает увеличения их солевого состава, позволяет утилизировать ценные примеси из сточных вод, упрощает технологическую схему очистки и эксплуатацию сооружений, облегчает их автоматизацию и сокращает площади, занимаемые под очистные сооружения, по сравнению с методами реагентной обработки. Основными недостатками электрохимического метода очистки сточных вод являются значительные энергетические затраты и расход металла, необходимость предварительной очистки вод от взвешенных и коллоидных частиц, непрерывность работы, необходимость очистки поверхности электродов и межэлектродного пространства от механических примесей.

В зависимости от инертного электролита электролиз проводится в нейтральной, кислотной или щелочной среде. При выборе инертного электролита необходимо учесть, что никогда не восстанавливаются на катоде в водном растворе катионы металлов, являющихся типичными восстановителями (например Li^+ , Cs^+ , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}) и никогда не окисляется на аноде кислород O^{2-} анионов оксокислот с элементом в высшей степени окисления (например ClO^{4-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , MnO_4^-), вместо них окисляется вода.

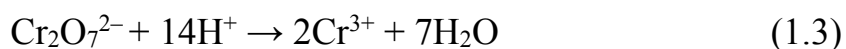
1.4.2. Электрохимическое восстановление

Катодное восстановление применяют для удаления из сточных вод ионов металлов с получением осадков, для перевода загрязняющего компонента в менее токсичные соединения или в легко выводимую из воды форму (осадок, газ). Его можно использовать для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов Pb^{2+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , As^{3+} , Cr^{6+} [70]. Катодное восстановление металлов происходит по схеме



Шестивалентный хром может быть восстановлен электрохимически в кислой среде на нерастворимом (инертном) электроде из графита. Более интенсивно процесс восстановления идет на пористом (засыпном) катоде. В таких электродах резко увеличивается поверхность раздела между электродом и раствором. Увеличение же реакционной поверхности дает возможность увеличения общего тока без увеличения плотности тока, т.е. без увеличения поляризации электрода.

Восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного происходит в кислой среде при контакте сточной воды с пористым катодом по реакции [13]:



При этом на катоде нежелательна реакция выделения газообразного водорода во избежание образования взрывоопасной газовой смеси, так как основная катодная реакция сопровождается анодной реакцией выделения кислорода. Чтобы водород не выделялся, катодная плотность тока не должна превышать $0,12 \text{ А/дм}^2$.

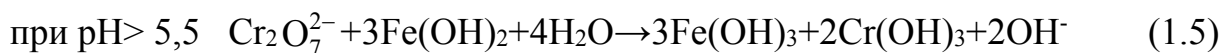
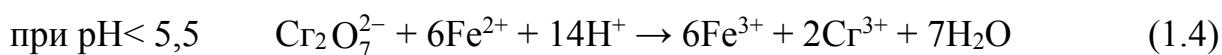
В целях минимизации энерго- и общих затрат на обработку сточных вод следует предусматривать дозирование в них перед обработкой в электролизере серной кислоты для поддержания общей кислотности и концентрации сульфатов $40,8 \text{ мг-экв/л}$ на каждые 200 мг/л шестивалентного хрома.

1.4.3. Электрохимическое восстановление методами электрокоагуляции и гальванокоагуляции

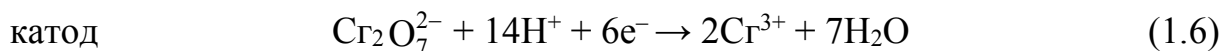
Одним из возможных методов электрохимической очистки сточных вод гальванопроизводств являются методы электрохимической коагуляции и гальванокоагуляции.

Электрохимическая обработка сточных вод осуществляется в результате пропускания через них постоянного электрического тока в электрокоагуляторах, в которых размещены попеременно чередующиеся стальные пластинчатые катоды и аноды. Очистка сточных вод от соединений шестивалентного хрома основана на химическом восстановлении бихромат- и хромат-ионов ионами Fe^{2+} , образующимися при электролитическом растворении анодов, и в результате катодного восстановления ионов Fe^{3+} , а также гидроксидом железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$, образующимся в обрабатываемой воде при взаимодействии Fe^{2+} и OH^- ионов при $\text{pH} \geq 5,5$ [59].

Ионы Fe^{2+} , а также гидроксид железа (II), способствуют химическому восстановлению Cr^{6+} до Cr^{3+} по реакциям:



Некоторое количество CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов восстанавливается до ионов Cr^{3+} в результате катодных электрохимических процессов:



При электрохимической обработке сточных вод происходит их подщелачивание, что способствует коагуляции гидроксидов железа (II) и (III), а также гидроксидов других тяжелых металлов, ионы которых могут содержаться в сточных водах. Гидроксиды металлов образуют хлопья, на которых происходит адсорбция других примесей, содержащихся в сточных водах. Прирост величины рН может составлять 1-4 единицы.

Оптимальные значения рН при обезвреживании хромсодержащего стока совместно с кисло-щелочными водами находятся в зависимости от концентрации хрома и присутствующих ионов тяжелых металлов. При этом, суммарная концентрация ионов тяжелых металлов не должна превышать 100 мг/л, а концентрация каждого из них – 30 мг/л. Необходимо иметь в виду, что даже при соблюдении оптимальных условий очистки сточных вод остаточное содержание в них ионов тяжелых металлов может превышать установленные нормы сброса, в связи с чем в технологической схеме следует предусматривать возможность доочистки введением щелочных реагентов с целью повышения рН до рН гидратообразования тяжелых металлов.

Содержащиеся в сточных водах ионы NO_2^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} при проведении процесса электролиза вызывают пассивацию поверхности анодов. Для активации анодов добавляют хлорид натрия.

В основе принципа гальванокоагуляции лежат те же физико-химические процессы, которые составляют сущность электрокоагуляции. Отличие данного метода от электрокоагуляции заключается в способе введения в обрабатываемый сток ионов железа, а также в отсутствии электростатической (поляризационной) коагуляции, возникающей при наложении электрического поля [94].

При гальванокоагуляционной очистке очищаемую воду пропускают через железные стружки, смешанные с коксом в соотношении 4 : 1 или с медной стружкой в соотношении 2,5 : 1. В результате контакта железо-кокс или железо-медь образуется гальванопара, в которой железо является анодом. За счет разности электрохимических потенциалов железо переходит в раствор без наложения тока от внешнего источника:



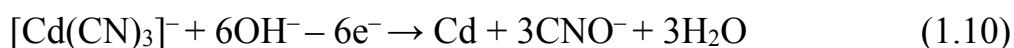
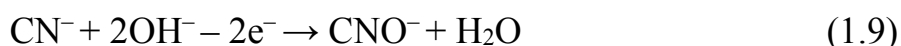
1.4.4. Электрохимическое окисление

Электрохимическим методом принципиально возможно окисление простых и комплексных цианидов, содержащихся в сточных водах.

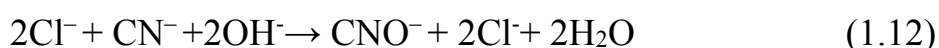
Метод электролиза находит применение для обезвреживания цианосодержащих сточных вод и отработанных растворов с концентрацией цианидов более 200 мг/л [17].

Обработка сточных вод производится в бездиафрагменных электролизерах непрерывного или периодического действия, в которых размещаются чередующиеся параллельно-расположенные катоды и аноды. В качестве анодов используют графитированный уголь в виде плит или стержней по ГОСТ 11256-73 или магнетит и PbO_2 на титановой основе. В качестве катодов используются пластины из легированной стали.

Следует иметь в виду, что реально процесс обезвреживания цианосодержащих сточных вод можно осуществлять только с добавками раствора поваренной соли в концентрации 5-10 г на I литр сточной воды. В этом случае на аноде частично происходят реакции :



и в основном реакции:



На катоде происходит разряд ионов водорода с образованием газообразного водорода и разряд комплексных анионов



Эффективность очистки в электролизере от цианидов может быть обеспечена на 100%. Однако, энергозатраты при концентрациях цианидов 100-200 мг/л составляют 30-40 квт-ч/м³ (200 квт-ч на 1 кг CN⁻) за счет длительной обработки. Производительность электролизеров при такой обработке составляет ≈ 0,5 м³/ч на 1 м³ рабочего объема электролизера (время пребывания сточной воды в электролизере – более 30 мин.). Кроме того, требуется барботирование воды в электролизере сжатым воздухом [13].

Метод обезвреживания цианосодержащих сточных вод в электролизере нельзя признать экономичным и применять его можно только в исключительных случаях (отсутствие хлорных реагентов, отсутствие условий для применения жидкого хлора и т.д.) и только для расходов сточных вод не более 3 м³/ч.

Преимуществами данного метода при обезвреживании цианосодержащих сточных вод (по сравнению с реагентными) являются: компактность установки; простота эксплуатации; возможность автоматизации; степень очистки от цианидов практически 100 %-я; утилизация металлов из сточных вод до 80 % (остальная часть металлов удаляется в виде гидроксидов); возможность обработки высоко концентрированных растворов. В качестве недостатков можно отметить загрязненность очищенных стоков активным хлором до 200 мг/л и невозможность интенсификации процесса путем повышения температуры реакционной среды.

1.5. Физико-химическая очистка сточных вод гальванопроизводств

1.5.1. Флотация

Флотацию можно рассматривать как процесс извлечения тонкоизмельченных частиц из жидкости, в которой они находятся, во взвешенном или коллоидном состоянии. Извлечение происходит в результате прилипания частиц к пузырькам газа (воздуха), образующимся в жидкости или введенным в нее. Вместе с пузырьками воздуха частицы всплывают на поверхность, образуя пенный слой с более высокой концентрацией частиц, чем в исходной жидкости [28].

Прилипание загрязнений происходит двумя путями: при столкновении частицы с пузырьком и при возникновении пузырька из раствора на поверхности частицы.

При очистке промышленных сточных вод извлекают преимущественно мелкие шламовые частицы. Для их флотации нужны очень мелкие воздушные пузырьки, размерами в несколько микрон, и высокая степень насыщения сточных вод такими пузырьками. При хорошей подготовке частиц к флотации, то есть их гидрофобизации, происходит флокуляция частиц путем сцепления аполярных групп реагентов, находящихся на поверхности частиц. Флокуляция создает лучшие условия для флотации шламовых частиц. Иногда с целью укрупнения частиц целесообразно применять коагуляцию, особенно в тех случаях, когда наряду с мелкими частицами надо сфлотировать и более крупные, флотация которых в присутствии шламов ухудшается.

Создание во всем объеме жидкости, где взвешенные вещества находятся в мелкодисперсном состоянии, воздушной эмульсии, является необходимым условием для успешного прилипания частиц к пузырькам воздуха. При этом значительный процент частичек будет флотирован за счет пузырьков воздуха, выделившихся непосредственно на их поверхности. Остальные частички будут флотированы за счет слипания с пузырьками воздуха, выделившимися на поверхности других частичек или спонтанно. В стесненном состоянии воздуховодяной эмульсии этот процесс протекает весьма интенсивно.

Различают следующие способы флотационной обработки сточных вод [66]:

I. Флотация при выделении воздуха из раствора: а) вакуумные установки; б) напорные установки; в) эрлифтные установки.

II. Флотация с механическим диспергированием воздуха: а) импеллерные установки; б) безнапорные установки; в) пневматические установки.

III. Флотация при подаче воздуха через пористые материалы.

IV. Электрофлотация.

V. Биологическая флотация.

VI. Химическая флотация.

При использовании флотации извлекаются примеси с размерами от 10^{-3} до 10^{-1} см, что говорит о невозможности применения данного метода для удаления ионов тяжелых металлов до необходимых требований. Так же существенным недостатком флотации являются большие энергозатраты для насыщения сточных вод пузырьками воздуха или выделения их из объема очищаемой жидкости.

1.5.2. Ионообменная очистка

При ионообменной очистке из сточных вод гальванических производств удаляют соли тяжелых, щелочных и щелочноземельных металлов, свободные минеральные кислоты и щелочи, а также некоторые органические вещества.

Очистку сточных вод производят с помощью синтетических ионообменных смол (ионитов), представляющих собой практически нерастворимые в воде полимерные материалы, выпускаемые в виде гранул величиной 0,2-2 мм. В составе молекулы ионита имеется подвижный ион (катион или анион), способный в определенных условиях вступать в реакцию обмена с ионами аналогичного знака заряда, находящимися в водном растворе (сточной воде).

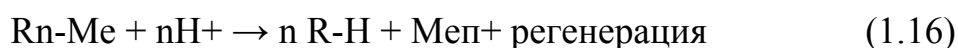
Ионный обмен происходит в эквивалентных отношениях и в большинстве случаев является обратимым. Реакции ионного обмена протекают вследствие разности химических потенциалов обменивающихся ионов. Реакция идет до установления ионообменного равновесия.

В соответствии со способностью обменивать свои подвижные ионы на катионы или анионы все иониты делятся на две группы: катиониты и аниониты. Различают сильно- и слабокислотные катиониты (в H^+ - или Na^+ -форме), сильно- и слабоосновные аниониты (в OH^- - или солевой форме), а также иониты смешанного типа.

Ионообменную очистку сточных вод обычно осуществляют путем их последовательного фильтрования через катиониты и аниониты. При наличии в воде анионов сильных и слабых кислот анионирование ведут в две ступени, извлекая сначала анионы сильных кислот на слабоосновных анионитах, а затем анионы слабых кислот на сильноосновных анионитах.

В процессе очистки сточных вод происходит насыщение ионитов катионами и анионами по следующим реакциям:

фильтр катионитовый

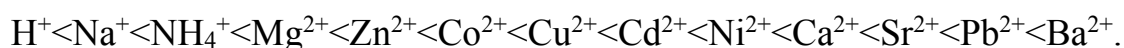


фильтр анионитовый

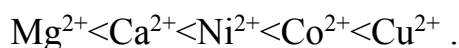


Поглотительная способность ионитов характеризуется обменной ёмкостью, которая определяется числом эквивалентов ионов, поглощаемых единицей массы или объёма ионита.

В целях повышения селективности ионитов к определенным металлам в состав смол вводят вещества, способные образовывать с ионами этих металлов внутрикислотные соединения (хелаты). Установлены ряды ионов по энергии их вытеснения из сильно- и слабокислотных катионитов. Например, для сильнокислотного сульфокатионита КУ-2 получен следующий ряд:



Для слабокислотного катионита КБ-4:



Насыщенные иониты подвергают регенерации. После регенерации проводят отмывку ионитов. Растворы, образующиеся при регенерации ионитов (элюаты), подвергают дальнейшей переработке с целью утилизации содержащихся в них ценных химических продуктов или нейтрализации.

Принципиально возможны три варианта ионообменной очистки сточных вод гальванических производств [37]:

- 1) очистка сточных вод, образующихся в отдельных технологических процессах – локальная очистка;
- 2) очистка общего стока гальванического цеха или участка;
- 3) очистка сточных вод, подвергнутых предварительному обезвреживанию с помощью химических реагентов для удаления из них минеральных солей.

На рис. 1.3 представлена принципиальная схема очистки промывных и сточных вод ионообменным методом при начальной концентрации ионов тяжелых металлов до 300 мг/л.

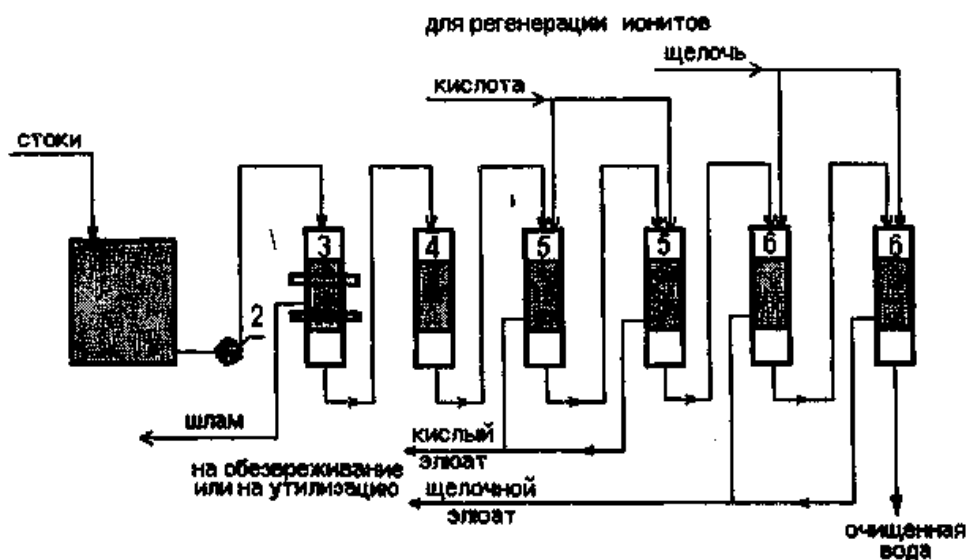


Рис. 1.3. Принципиальная схема очистки промывных и сточных вод ионообменным методом:

- 1 – накопитель стоков; 2 – насос; 3 – механический фильтр;
 4 – сорбционный фильтр; 5 – фильтры катионитовые;
 6 – фильтры анионитовые

С экономической точки зрения наиболее целесообразна ионообменная очистка не общего стока гальванического цеха, а локальная очистка. В этом случае переработка и возврат в производство концентрированных растворов, образующихся при регенерации ионитов и содержащих различные химические продукты, вызывает наименьшие трудности.

Ионообменный метод применим в основном для очистки сточных вод с общим солесодержанием до 3 г/л. Увеличение солесодержания воды сни-

жает экономичность способа из-за снижения продолжительности межрегенерационного цикла работы ионитов и повышения расхода химикатов на их регенерацию.

1.5.3. Адсорбционный метод

Сорбцией называют процесс поглощения твердым телом или жидкостью (сорбентом) какого-либо вещества из окружающей среды. Различают три основные разновидности сорбции: адсорбцию, абсорбцию и хемосорбцию [13].

Адсорбция – поглощение вещества из газовой или жидкой среды поверхностным слоем твердого тела или жидкости (адсорбента).

Абсорбция – поглощение какого-либо вещества из окружающей среды всей массой поглощающего тела (абсорбента). Абсорбция жидким абсорбентом какого-либо вещества из газовой смеси называется растворением. Абсорбция жидким абсорбентом какого-либо вещества из жидкой смеси называется экстракцией.

Хемосорбция – поглощение вещества поверхностью какого-либо тела (хемосорбента) в результате образования химической связи между молекулами вещества и хемосорбента.

При адсорбции из растворов происходит поглощение адсорбентом как молекул загрязнения, так и воды. Кроме того при очистке водных растворов происходит конкуренция двух видов межмолекулярных взаимодействий: гидратация молекул загрязнителя, т.е. взаимодействие их с молекулами воды в растворе, и взаимодействие молекул загрязнителя с адсорбентом.

Конкуренция процессов гидратации, адсорбции молекул загрязнителя и адсорбции молекул воды лежит в основе разграничения сорбентов для удаления из воды органических и неорганических веществ. Для адсорбции органических веществ применяют углеродные пористые материалы – активированные угли, дробленые материалы различного органического происхождения: уголь, кокс, топливные шлаки, сорбенты на основе целлюлозы и резины, синтетические полимеры. Полярные гидрофильные материалы – иониты, глины, силикагели, алюмогель, цеолиты, оксиды и гидроксиды для адсорбции органических веществ малопригодны, так как величина энергии взаимодействия их с молекулами воды равна величине энергии сорбции молекул органических загрязнений или превышает её. Эти гидрофильные материалы используют для удаления из воды неорганических соединений, присутствующих в ней, как правило, в ионной форме [83].

Наиболее универсальными из адсорбентов являются активированные угли. С их помощью возможно практически полное удаление из растворов почти всех органических соединений, а при определенных условиях и эффективная очистка воды от некоторых токсичных ионов неорганических ве-

ществ, в том числе ионов тяжелых металлов [37]. Сорбционная емкость активированного угля по отношению к ионам тяжелых металлов значительно повышается в том случае, если уголь гранулируется, а затем на его поверхность наносится активный компонент, состоящий из тиолтриазинового производного. Для приготовления такого адсорбента гранулированный активированный уголь перемешивают в растворе или суспензии тиолтриазинового производного и доводят рН смеси до величины ≥ 3 в водной фазе.

В качестве сорбента для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод гальванических производств предлагается также использовать силикатный адсорбент, содержащий более 50 мас.% SiO_2 , например природный или синтетический цеолит. Обработку сточных вод проводят добавлением в неё цеолита при рН=5-9, образовавшийся осадок отделяют и высушивают. Вес адсорбента в осадке составляет 10-50 мас.%. Перед обработкой сточных вод цеолит хорошо измельчают для увеличения поверхности его контакта с жидкостью.

Для извлечения простых или комплексных ионов тяжелых металлов из сточных вод можно использовать адсорбент, получаемый путем нагревания органического гумуса (предпочтительно смешанного с поливинилацетатом или желатином) при 200-250 °С в течение 1 ч в присутствии формальдегида или его производных (параформальдегида, гексаметилентетрамина и др.). В качестве источника органического гумуса предлагается использовать продукт ферментативного разложения избыточного активного ила, образующегося в результате биохимической очистки сточных вод. Поливинилацетат или желатин от 1 до 50 мас.ч. на 100 мас.ч. гумуса являются связующими компонентами. Формальдегид или его производные используются в количестве 0,1-10 мас.ч. на 100 мас.ч. гумуса, причем наиболее предпочтительно применять их в виде водного раствора.

Удаление солей тяжелых металлов из сточных вод может быть осуществлено при смешении этих вод с порошкообразным неорганическим материалом и ПАВ с последующим обжигом полученной смеси при 1000-1300 °С. В качестве порошкообразного неорганического материала может быть использована глина, тальк или каолин. В результате такой обработки образуется твердый продукт, не выделяющий тяжелых металлов при выщелачивании. Так, водный раствор, содержащий 100 мг/л хрома (VI), обрабатывают смесью, состоящей из 93-94 мас.% глины, 5 мас.% бентонита (в качестве связующего) и 1-2 мас.% ПАВ. После фильтрации и сушки при комнатной температуре твердый продукт покрывают глазурью и подвергают обжигу при 1230 °С в электропечи. Полученный материал не выделяет хрома при контакте с водой.

Калифорнийским технологическим институтом (США) запатентован магнитный сорбент для удаления ионов тяжелых металлов, а также анионов, таких как нитраты, фосфаты, бораты, фториды [14]. Сорбент представляет собой гранулы магнетита, покрытые тонким слоем полисахарида, например

хитозана. Хитозан является отходом переработки устриц, крабов, омаров, раков. Для приготовления сорбента хитозан растворяют в разбавленной HCl при pH = 1-3 и к полученному раствору добавляют FeCl₃, а затем щелочь до pH = 8-9. В результате образуются гранулы Fe₃O₄, покрытые слоем затвердевшего хитозана. Содержание железа в сорбенте 90 и более мас.%, размер полученных гранул от 100 до 1000 Ангстрем. Хитозан образует хелатные соединения с ионами тяжелых металлов и анионами при диспергировании сорбента в сточных водах и перемешивании в течение 1 ч. После этого сорбент может быть удален из сточных вод осаждением в магнитном поле.

Очистка сточных вод на гранулированных сорбентах проводится в адсорберах с плотным, взрыхленным, движущимся и псевдосжиженным слоем. Одно- и многослойные адсорберы с плотным слоем гранулированного активного угля работают с восходящим и нисходящим потоками воды, по параллельной и последовательной схемам.

Сорбцию загрязнений на пылевидных сорбентах ведут либо в аппаратах с перемешиванием воздухом или мешалкой, либо на намывных фильтрах. Во всех случаях могут применяться одна или несколько последовательных ступеней с неограниченным числом параллельных технологических линий.

На рис. 1.4 представлена принципиальная схема адсорбционной очистки сточных вод.

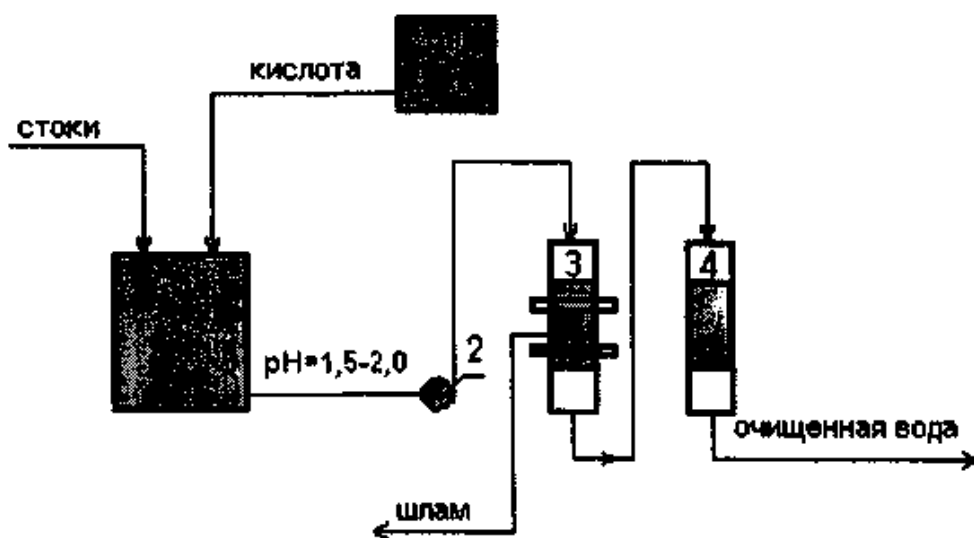


Рис. 1.4. Принципиальная схема сорбционной очистки сточных вод:
1 – накопитель стоков; 2 – насос; 3 – механический фильтр; 4 – адсорбер;
5 – дозатор кислоты (pH 1,5-2,0 для очистки от ионов хрома)

Адсорбцию широко применяют для глубокой доочистки сточных вод от растворенных веществ после других методов очистки. Блок адсорбционной очистки, как правило, включают в схему на заключительной стадии обезвреживания воды, когда из неё отстаиванием, фильтрацией, коагуляцией уже удалена основная масса взвешенных частиц, эмульгированных смол и масел, и вода освобождена от крупных мицелл коллоидных систем.

Адсорбционная очистка эффективна во всем диапазоне концентраций примесей в воде, однако более всего её преимущества сказываются на фоне других методов очистки при низких концентрациях загрязнений.

Основным недостатком адсорбционного метода являются достаточно большие затраты на его регенерацию.

1.6. Химическая очистка сточных вод гальванопроизводств

Химическая очистка может применяться как самостоятельный метод перед подачей производственных сточных вод в систему оборотного водоснабжения, а также перед выпуском их в водоем или в городскую канализационную сеть. Применение химической очистки в ряде случаев целесообразно в качестве предварительной. Химическая обработка находит применение также как метод глубокой очистки производственных сточных вод с целью их обесцвечивания или извлечения из них различных компонентов. При локальной очистке производственных сточных вод в большинстве случаев предпочтение отдается химическим методам.

Основными методами химической очистки производственных сточных вод являются: нейтрализация, окисление и восстановление. Данные способы очистки основаны на изменении концентраций ионов H^+ и OH^- , а также степени окисления находящихся в водном растворе элементов, т.е. целенаправленное изменение рН и Eh водных растворов в требуемую область значений [76].

Eh и рН – важные показатели свойств природных и сточных вод. Эти величины позволяют оценить окислительно-восстановительный режим воды.

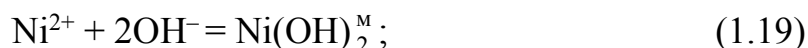
Величины рН и Eh влияют на различные физико-химические и биохимические процессы, происходящие при извлечении из воды загрязняющих ингредиентов. Так, в процессе окисления, восстановления, диссоциации или комплексообразования регулированием рН и Eh можно изменить потенциал, направление и скорость химических реакций, окислительно-восстановительную активность вещества в растворе, прочность комплексных соединений.

Изменение рН и Eh определяет направление и скорость фазово-дисперсных превращений примесей воды, воздействует на химическое равновесие ионной и молекулярной составляющей примесей (переход моляризация / ионизация), позволяя определить форму вещества в растворе в соответствии с термодинамическими диаграммами состояния «элемент – вода» (диаграммы Пурбе). На основе диаграммы можно оценить термодинамическую устойчивость водной системы, предсказать направление протекания в ней той или иной реакции, судить о возможности перехода загрязняющих ингредиентов из одного фазово-дисперсного состояния в другое. Изменение

фазово-дисперсного состояния веществ в воде за счет сдвига рН и Eh может быть вызвано:

1) изменением формы существования непосредственно примесей воды согласно термодинамическим диаграммам Пурбе. При этом моляризация происходит без участия воды и других веществ, находящихся в воде;

2) изменением формы существования примесей за счет взаимодействия с продуктами диссоциации воды при изменении рН. Так, моляризация ионов тяжелых металлов протекает при наличии избытка ионов OH^- за счет повышения рН воды



3) изменением валентного состояния непосредственно примеси для создания благоприятных условий взаимодействия с водой или другими веществами. Так, восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} обеспечивает взаимодействие его с ионами OH^- с образованием молекулы $Cr(OH)_3$ в широком интервале рН и Eh ;

4) изменением валентного состояния химических соединений в воде при изменении Eh , которые могут взаимодействовать с извлекаемой примесью;

5) изменением строения границы раздела фаз при агрегации примесей воды. При этом может происходить поверхностная диссоциация примесного вещества за счет изменения рН и Eh ; ионный обмен на поверхности раздела за счет изменения концентрации ионов H^+ и OH^- в растворе; изменение валентного состояния ионов на поверхности раздела; образование нерастворимых соединений с ионами, входящими во внутреннюю и внешнюю обкладки двойного электрического слоя коллоидных частиц.

Существуют различные способы изменения рН и Eh водных растворов. Наиболее распространенным является реагентный метод. Для изменения рН среды сточных вод их подкисляют или подщелачивают, вводя соответствующий реагент. Eh водных сред изменяют вводом соответствующих окислителей или восстановителей.

Недостатком химического изменения рН и Eh является то, что происходит «вторичное» загрязнение оборотной воды катионами и анионами химических реагентов, вводимых в воду. Так, «вторичное» загрязнение, характеризующееся отношением массы реагента, остающегося в воде, к общей массе вводимого реагента, составляет при подкислении 0,95 ... 0,98; при подщелачивании 0,5... 0,7; при окислении—восстановлении 0,7... 1,0.

Последующее извлечение «вторичных» ионов, введенных с реагентами при изменении рН и Eh , представляет собой сложную задачу с технической и экономической точек зрения.

1.6.1. Химическая коррекция уровня pH и Eh (нейтрализация)

Производственные сточные воды от технологических процессов многих отраслей промышленности содержат щелочи и кислоты. В большинстве кислых сточных вод содержатся соли тяжелых металлов, которые необходимо выделять из этих вод.

С целью осаждения из сточных вод солей тяжелых металлов кислые и щелочные стоки подвергают нейтрализации.

Реакция нейтрализации – это химическая реакция между веществами, имеющими свойства кислоты и основания, которая приводит к потере характерных свойств обоих соединений. Наиболее типичная реакция нейтрализации в водных растворах происходит между гидратированными ионами водорода и ионами гидроксида, содержащимися соответственно в сильных кислотах и основаниях: $H^+ + OH^- = H_2O$. В результате концентрация каждого из этих ионов становится равной той, которая свойственна самой воде (около 10^{-7}), т.е. активная реакция водной среды приближается к $pH=7$.

При выпуске производственных сточных вод в водоем или в городскую канализационную сеть практически нейтральными следует считать смеси с $pH=6,5 \div 8,5$. Следовательно, подвергать нейтрализации следует сточные воды с pH менее 6,5 и более 8,5. Большую опасность представляют кислые стоки, которые встречаются к тому же значительно чаще, чем щелочные [9, 18].

Наиболее часто сточные воды загрязнены минеральными кислотами: серной H_2SO_4 , азотной HNO_3 , соляной HCl , а также их смесями. Значительно реже в сточных водах встречаются азотистая HNO_2 , фосфорная H_3PO_4 , сернистая H_2SO_3 , сероводородная H_2S , плавиковая HF , хромовая H_2CrO_4 кислоты и др.

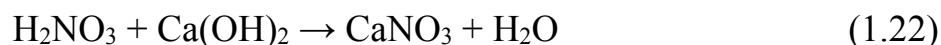
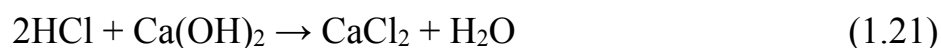
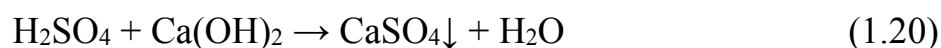
Применяют следующие способы нейтрализации [100]:

- а) взаимная нейтрализация кислых и щелочных сточных вод;
- б) нейтрализация реагентами (растворы кислот, негашеная известь CaO , гашеная известь $Ca(OH)_2$, кальцинированная сода Na_2CO_3 , каустическая сода $NaOH$, аммиак NH_3OH);
- в) фильтрование через нейтрализующие материалы [известь, известняк $CaCO_3$, доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, магнезит $MgCO_3$, обожженный магнезит MgO].

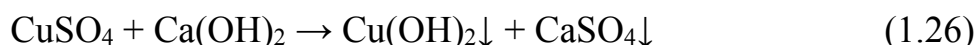
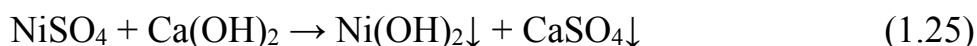
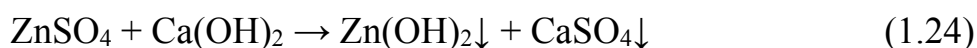
Выбор способа нейтрализации зависит от многих факторов: вида и концентрации кислот, загрязняющих производственные сточные воды; расхода и режима поступления отработанных вод на нейтрализацию; наличия реагентов; местных условий и т. п.

Наибольшее распространение в технологиях нейтрализации получили процессы подщелачивания реагентами.

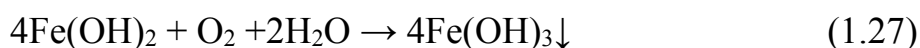
При щелочной обработке сточных вод в первую очередь происходит нейтрализация свободных кислот:



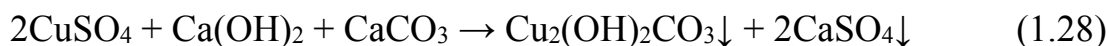
Затем происходит образование нерастворимых гидроксидов тяжелых металлов и плохорастворимого сульфата кальция:



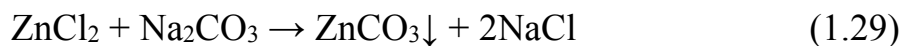
Одновременно под действием кислорода воздуха происходит постепенное окисление двухвалентного железа в трехвалентное



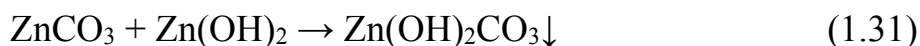
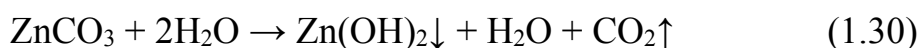
При наличии в воде или в извести примесей CaCO_3 могут выпадать оксикарбонаты никеля и меди, т.к. растворимость этих солей ниже растворимости их гидроксидов:



При обработке сточных вод кальцинированной содой в осадок выпадают карбонаты тяжелых металлов



часть солей гидролизуеться



Следует иметь в виду, что большая часть гидроксидов тяжелых металлов обладает амфотерными свойствами, т.е. они способны растворяться в определенных условиях как в кислотах, так и в щелочах. При этом образуются соли, растворимость которых больше растворимости гидратов окисей этих металлов.

Реакции осаждения тяжелых металлов из растворов идут лучше в менее разбавленных растворах: в этом случае реагент для обеспечения полноты реакции требуется в меньшем избытке.

1.6.2. Химическое окисление

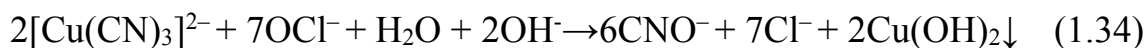
При химическом окислении в сточные воды вводят реагенты-окислители для изменения уровня Eh, которые за счет своего окислительного по-

тенциала изменяют валентность элемента или разрушают связи в соединениях, тем самым переводя эти загрязнения в легко удаляемые или осаждаемые вещества. Данный способ используется при очистке цианосодержащих сточных вод [59].

Технологические сточные воды в гальванических процессах цинкования, кадмирования, меднения и серебрения содержат высокотоксичные простые и комплексные соединения циана (цианиды): NaCN, KCN, CuCN, Fe(CN)₂, – простые цианиды; [Cu(CN)₂]⁻, [Cu(CN)₃]²⁻, [Cu(CN)₄]³⁻, [Zn(CN)₄]⁻, [Cd(CN)₄]⁻, [Fe(CN)₆]³⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻, [Ag(CN)₂]⁻ – комплексные цианиды.

Для обезвреживания цианосодержащих сточных вод используется метод: окисление цианидов в щелочной среде до цианатов с последующим их гидролизом до карбонатов и аммония. В качестве реагентов-окислителей могут использоваться соединения, содержащие активный хлор (хлорная известь, гипохлорит кальция, гипохлорит натрия, жидкий хлор), а также озон, перманганат калия, перекись водорода [70].

При обработке цианосодержащих стоков хлорсодержащими реагентами протекают следующие реакции, протекающие в щелочной среде при pH 10,5-12,5:

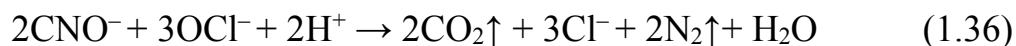


Для разложения цианат-ионов CNO⁻ до аммиака и карбонат-иона или гидролиза до солей аммония необходимо понижение pH среды и наличие избытка «активного» хлора, который является катализатором этой реакции.

Цианат-ионы CNO⁻ гидролизуются при pH ≤ 6,5:



При избытке гипохлорит-иона протекает реакция

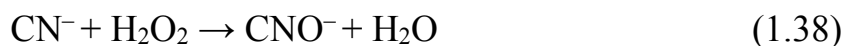


Для устранения побочных реакций образования токсичного хлорциана по реакциям:



выделяемую HCl необходимо нейтрализовать постоянным добавлением щелочи. Оптимальными величинами pH следует считать pH=10,5-11,0.

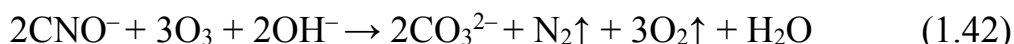
Перекись водорода окисляет цианиды по реакциям:





Преимуществами применения в качестве окислителя перекиси водорода являются: обезвреживание цианидов до ПДК; самопроизвольное разложение избытка (остаточного количества) H_2O_2 в сточной воде; стабильность солесодержания обрабатываемого стока; протекание реакции без образования токсичных промежуточных соединений.

Окисление цианидов озоном. В слабощелочной среде O_3 быстро реагирует с цианидами, образуя цианаты, которые, в свою очередь, окисляются до карбонатов и N_2 , по реакциям:



При окислительной деструкции цианистых комплексов образуются также гидроокиси тяжёлых металлов.

Реакционная среда имеет pH 9-10. При повышенной щелочности и низких концентрациях цианидов распад O_3 катализируется гидроксильными ионами. Для полноты и интенсификации реакции, уменьшения расхода O_3 необходимо непрерывное постоянное удаление выпадающих гидроокисей.

Для улучшения процесса очистки и повышения степени окисления необходимы катализаторы (соли меди, железа, ванадия), так как в этом случае сокращается время, необходимое для окисления цианидов, а также требуемое количество озона. Катализаторы могут ускорить процесс окисления цианидов, повысив при этом эффективность использования озона, в 1,5-2 раза.

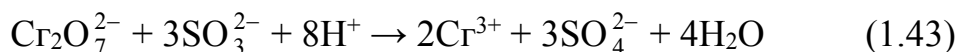
1.6.3. Химическое восстановление

Метод химического восстановления используется для обезвреживания хромсодержащих сточных вод.

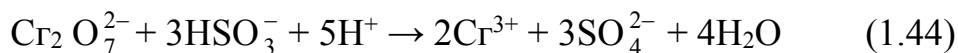
Сточные воды обрабатываются в две стадии: 1) восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного; 2) осаждение трехвалентного хрома в виде гидроксида. Очистка идет в две стадии, так как Cr^{6+} гидроксидов не образует.

В качестве реагентов-восстановителей наибольшее применение получили натриевые соли сернистой кислоты – сульфит (Na_2SO_3), бисульфит (NaHSO_3), пиросульфит ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), а также дитионит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} происходит по реакциям:

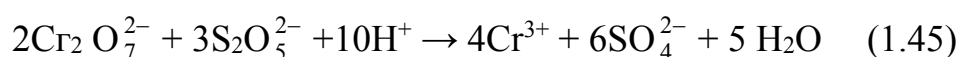
восстановление сульфитом натрия



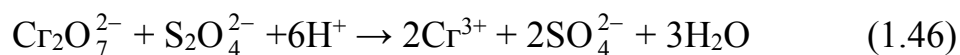
восстановление бисульфитом натрия



восстановление пиросульфитом натрия



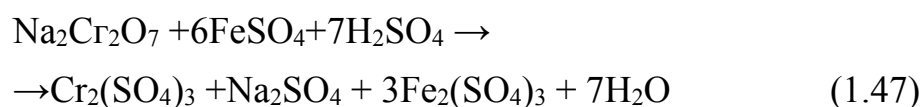
восстановление дитионитом натрия



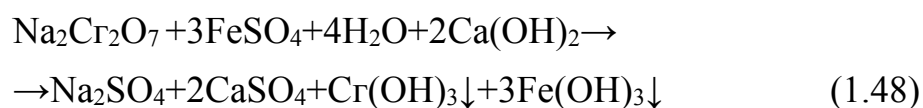
Теоретические дозы реагентов-восстановителей составляют (мг/1мг Cr^{6+}): для сульфита – 3,63, бисульфита – 3,0, пиросульфита – 2,88, дитионита натрия – 1,67 [70].

В качестве реагентов-восстановителей можно также использовать отходы металлического железа (в виде стальной стружки, скрапа и т.п.) или сульфат двухвалентного железа – ферритный метод. В отличие от солей сернистой кислоты восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} солями двухвалентного железа протекает с достаточно высокой скоростью не только в кислой, но и в нейтральной и щелочной средах по реакциям:

– в кислой среде:



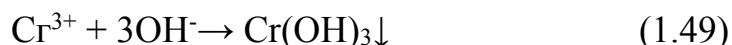
– в щелочной среде



Недостатком использования в качестве реагента-восстановителя сульфата железа, а также железосодержащей суспензией, по сравнению с солями сернистой кислоты является более чем 4-кратное увеличение объема образующихся при последующей нейтрализации твердых осадков, поскольку на 1 массовую часть осадка гидроксида хрома дополнительно образуется 3,12 массовых частей осадка гидроксида железа (III).

В качестве реагентов для восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} можно также применять пероксид водорода (в кислой среде), сернистый газ, гидразин (в нейтральной или слабощелочной среде).

После окончания реакции восстановления Cr^{6+} в кислой среде сточные воды подвергают нейтрализации с целью осаждения Cr^{3+} в виде гидроксида по реакции



Нейтрализация кислых вод, содержащих Cr^{3+} , можно проводить как отдельно от сточных вод других видов, так и после их предварительного смешивания с другими кислыми и щелочными сточными.

Принципиальная схема очистки хромсодержащих сточных вод с начальной концентрацией ионов хрома (VI) до 600 мг/л реагентным методом представлена на рис.1.5.

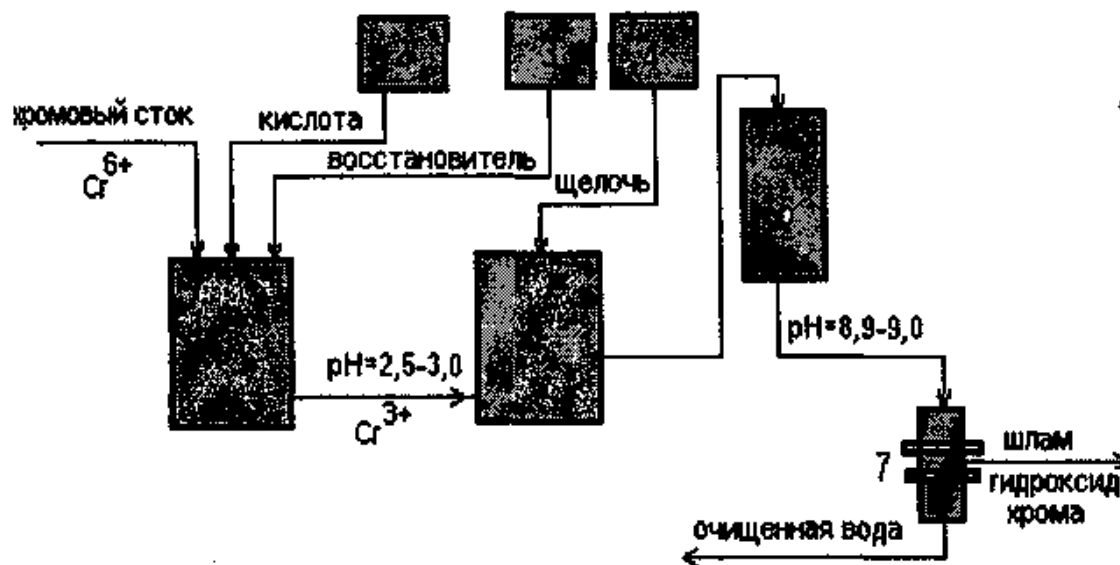


Рис. 1.5. Принципиальная схема очистки хромосодержащих сточных вод реagentным методом:

- 1 – реактор-накопитель хромовых стоков; 2 – дозатор кислоты;
 3 – дозатор восстановителя (Na_2SO_3 , NaHSO_3 , FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и др.);
 4 – дозатор щелочи; 5 – реактор-нейтрализатор; 6 – отстойник;
 7 – механический фильтр

Наибольшее распространение на локальных очистных сооружениях кислотно-щелочных сточных вод получили процессы реagentной нейтрализации, не позволяющие достичь требуемого эффекта очистки.

Жесткие требования, предъявляемые к качеству очищенных сточных вод гальванопроизводств, существуют на фоне ограниченных финансовых возможностей предприятий, связанных с экономическим кризисом. Экономическая ситуация в стране делает невозможным реализацию традиционных схем физико-химической глубокой доочистки, внедрение которых связано со значительными капитальными и эксплуатационными затратами. Все это обуславливает необходимость применения принципиально новых технологических и конструктивных решений в области очистки сточных вод.

За последние годы, как в России, так и за рубежом был проведен ряд исследований связанных с выявлением возможности интенсификации работы станций нейтрализации за счет использования реagentов-осадителей, способных образовывать с ионами тяжелых металлов нерастворимые соединения. В качестве реagentов-осадителей предлагается использовать химические соединения, содержащие сульфиды, а также магнетитовые суспензии. Однако приводимые в литературе сведения носят отрывочный характер, не содержат всего комплекса данных, необходимых для разработки технологического регламента процесса интенсификации очистки сточных вод реagentами-осадителями. В связи с этим, разработка новой технологии интенсификации работы локальных очистных сооружений гальваносток с использованием реagentов-осадителей является актуальной задачей.

Выводы

1. Наибольшее распространение в технологиях очистки сточных вод гальванопроизводств получили реагентные процессы, связанные с нейтрализацией, восстановлением и окислением содержащихся в них загрязнений.

2. Традиционно используемые технологии реагентной нейтрализации кислотно-щелочных сточных вод гальванопроизводств не позволяют получить требуемого эффекта очистки.

3. Широкое внедрение технологии глубокой доочистки сточных вод гальванопроизводств, прошедших реагентную очистку физико-химическими методами (ионный обмен, сорбция, экстракция), сдерживается высокой стоимостью этих процессов.

4. Технологии интенсификации работы локальных очистных сооружений гальваностоков, предусматривающие использование реагентов-осадителей, не требует значительных капитальных и эксплуатационных затрат, что определяет перспективность разработки этого направления исследований.

Анализ имеющейся научной информации показал перспективность направления разработки новой технологии интенсификации работы локальных очистных сооружений гальваностоков с использованием реагентов-осадителей, в связи с чем были поставлены цель и задачи исследований.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА НАПРАВЛЕНИЙ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕАГЕНТНОГО МЕТОДА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОПРОИЗВОДСТВ

2.1. Теоретические основы процессов получения магнетитов и их использование для очистки сточных вод гальванопроизводств

Технология получения и использования магнетитов была отработана при исследовании процессов электрокоагуляционной обработки горячих стоков гальванопроизводств в электролизерах с железными пластинчатыми электродами [36].

В работе [35] приводятся данные свидетельствующие о том, что в процессе электрокоагуляционной обработки горячих сточных вод гальванопроизводств образуется не гидроксид железа, а легко отделяемые в магнитном поле суспензии на основе магнетита Fe_3O_4 . Метод электрокоагуляционной обработки горячих сточных вод гальванопроизводств был назван электромагнетитным методом.

Существенным технологическим фактором разработанной технологии является возможность решения проблемы интенсификации процессов осветления сточных вод и обезвоживания образующихся осадков за счет использования магнитного поля.

В работе [35] приведено описание цикла исследований электромагнетитной очистки с использованием метода планирования эксперимента.

В основу опытов был положен план второго порядка – ротатабельный центральный композиционный план (РЦКП) для трех факторов.

Опыты проводились с модельным раствором, имитирующим сточные воды гальванического производства следующего состава в мг/л: $Cr(VI) - 50$; $Ni^{2+} - 50$; $Zn^{2+} - 50$; ПАВ сульфанол – 30. Варьируемыми факторами процесса являлись: температура обрабатываемой воды, $^{\circ}C - X_1$; значение pH – X_2 ; плотность тока, $A/m^2 - X_3$.

По результатам опытов с помощью ЭВМ были рассчитаны уравнения регрессии:

- для эффекта очистки от ПАВ, в %.

$$Y_1 = 63,14 - 2,28X_1 + 5,57X_2 - 0,54X_3 - 3,63X_1^2 - 1,55X_1X_3; \quad (2.1)$$

- для эффекта очистки от ионов никеля, в %.

$$Y_2 = 68,17 - 2,08X_1 + 9,11X_2 + 17,48X_3 + 6,45X_1^2 + 7,51X_2^2; \quad (2.2)$$

- для эффекта очистки от ионов цинка, в %.

$$Y_3 = 76,79 + 5,71X_1 + 8,48X_2 + 13,7X_3 + 1,18X_1^2 - 9,46X_1X_3 - 6,07X_2^2 + 16,68X_3^2; \quad (2.3)$$

- для эффекта снижения солесодержания, в %.

$$Y_4 = 29,42 + 11,25X_1 + 9,24X_2 - 3,31X_1^2 + 4,29X_1X_2 + 2,06X_1X_3; \quad (2.4)$$

- для эффекта снижения жесткости, в %.

$$Y_5 = 35,41 + 2,87X_2 + 7,54X_3 - 2,05X_1^2 - 2,73X_1X_2 + 3,06X_1X_3 - 4,01X_2^2 + 1,55X_3^2; \quad (2.5)$$

- для параметра, характеризующего ускорение седиментации суспензии в магнитном поле по сравнению с гравитационным, в %.

$$Y_6 = 1,00 + 5,66X_1 + 0,11X_2 + 0,12X_3 + 7,97X_1^2 + 5,75X_1X_2 + 2,66X_2^2 + 1,03X_3^2. \quad (2.6)$$

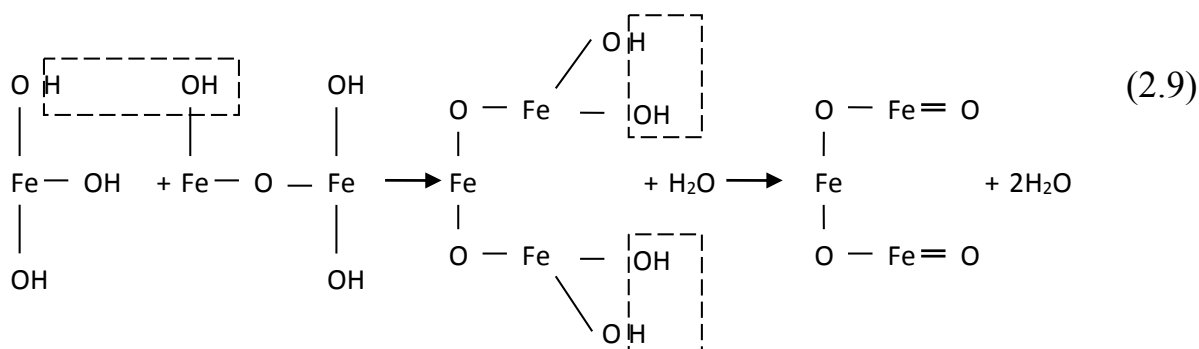
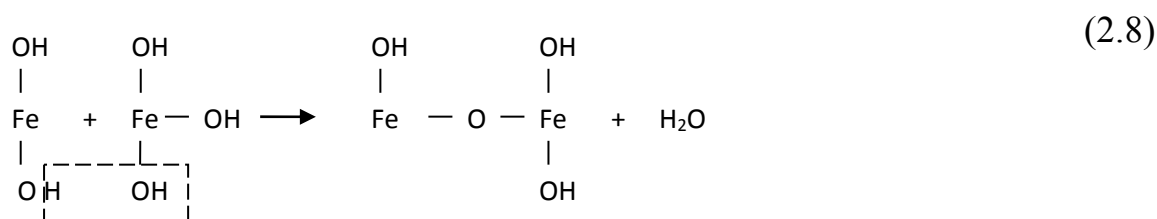
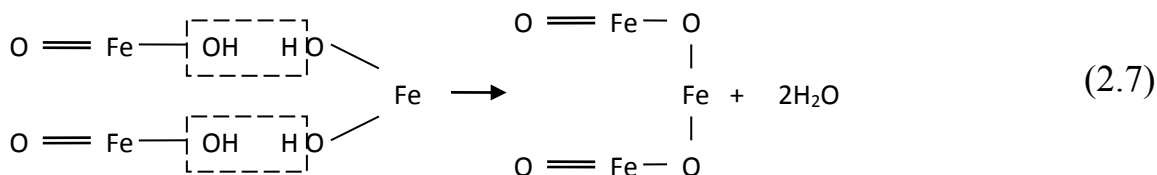
Как следует из уравнения (2.1) наибольшее влияние на эффект очистки от ПАВ оказывает значение рН очищаемой воды, с ростом которого степень очистки увеличивается. Повышение температуры приводит к снижению эффекта очистки от ПАВ, что соответствует общим закономерностям сорбционных процессов. Изменение плотности тока не оказывает заметного влияния на рассматриваемый параметр.

Уравнения (2.2) и (2.3) характеризуют эффект очистки от ионов тяжелых металлов, соответственно от никеля и цинка. Наибольшее влияние на эффект очистки оказывает величина плотности тока. С ростом плотности тока эффект очистки увеличивается, что характерно для электрокоагуляционного метода. С увеличением значения рН обрабатываемой воды эффект очистки от ионов тяжелых металлов также возрастает, что связано с повышением рН их гидратообразования. С ростом температуры эффект очистки увеличивается.

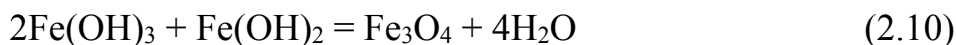
Уравнение (2.6) косвенно отражает степень восприимчивости магнитной суспензии к действию магнитного поля. Все рассматриваемые факторы оказывают положительное влияние на степень увеличения значения Y_6 , т.е. степень намагничиваемости увеличивается с ростом температуры, значения рН и плотности тока, причем наибольшее влияние оказывает первый из этих факторов.

В условиях проведения электромагнетитной обработки сточных вод гальванопроизводств, наличие в них окислителей, например ионов хрома VI, приводит к окислению ионов Fe^{+2} до Fe^{+3} и восстановления ионов хрома до трехвалентного состояния с последующим гидролизом образующихся ионов. Отличительной особенностью этого процесса является то, что при

температуре выше 65 °С протекает реакция взаимодействия гидроокиси и гидрозакиси железа с образованием магнетита. Суммарный результат можно выразить уравнением реакции между железной кислотой HFeO_2 (FeOOH или гидроокись железа III) и гидрозакисью железа (гидроокись железа II) в роли основания в соответствии со схемами



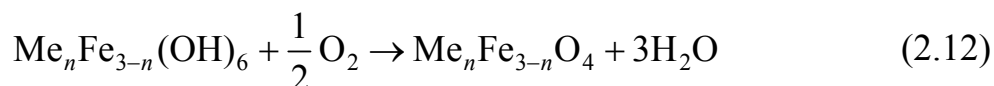
или суммарно:



Данные уравнения показывают, что в процессе образования магнетита в начале возможно образование промежуточных соединений, так называемых ферро-феритов или гидромагнетита (2.9). Таким образом, реакцию образования магнетита можно рассматривать как взаимодействия основания и кислоты, а сам магнетит можно представить как соль железистой кислоты. Механизм образования магнетита сложен и не сводится к чисто токохимической реакции. Изучение реакций (2.7-2.9) осложняется тем, что при электрохимической очистке нагретых сточных вод одновременно происходят два параллельных процесса: образование магнетита и окисление гидрозакиси железа. Скорость обеих реакций по разному зависит от pH раствора,

температуры, наличия примесей и других условий. Кроме того, возможны и обратные превращения магнетита в более устойчивые соединения железа.

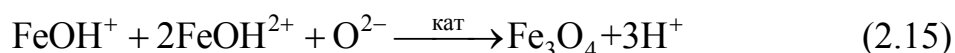
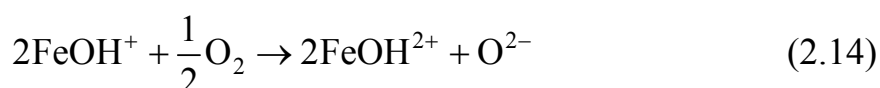
Имеются данные, что в присутствии в сточных водах ряда ионов тяжелых металлов возможно формирование более сложных кристаллических структур типа шпинелей [105; 102].



Таким образом, оптимальным условием для формирования ферромагнитных свойств осадков, образующихся в процессе электромагнетитной обработки, является повышенная до 65 °С температура.

Для снижения рабочей температуры при электрохимической обработке сточных вод и в качестве катализатора протекающих реакций был испытан принцип предварительного введения присадок магнетита в обрабатываемые сточные воды [61]. Оказалось, что осадок с устойчивыми ферромагнитными свойствами в этом случае получается и при пониженных температурах. Однако, повышение температуры способствует увеличению намагничиваемости суспензии осадка. С увеличением количества присадки магнетита к обрабатываемым сточным водам эффект намагничиваемости суспензии также возрастает. По-видимому, частицы магнетита играют роль активных каталитических центров протекания реакций взаимодействия ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} или их гидроксидов.

В работе [102] этот процесс связывают со следующими стадиями реакций образования магнетита:



Таким образом, температуру процесса формирования ферромагнитных свойств осадка можно снизить при условии предварительного введения в сточные воды магнетита в качестве присадки при оптимальной его концентрации 50-100 мг/л [10; 110].

Очистку сточных вод гальванопроизводств при пониженной температуре осуществляют в соответствии с технологией ферритной обработки, разработанной ЦПКБ «Ремстройпроект» [70].

Метод ферритной обработки заключается во введение в сточные воды солей двух и трехвалентного железа с последующим подщелачиванием реакционной смеси. На очистку методом ферритизации предусматривается

подача общим потоком хромосодержащих, кислотно-щелочных и аммиакатсодержащих сточных вод. В отдельные потоки для предварительной обработки выделяются цианосодержащие и фторсодержащие сточные воды.

Образующийся в результате ферритной обработки осадок по своему химическому составу представляет смесь оксигидратов железа с адсорбированными на них гидроксидами тяжелых металлов, магнетита $[\text{Fe}_3\text{O}_4]$ и ферритов общей формулой $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Количество осадка в процессе ферритной обработки сточных вод составляет 5-10% от объема стоков.

Химическая стойкость ферромагнитных осадков зависит от степени сформированности кристаллических структур ферромагнитных соединений и условий на разных стадиях технологического процесса ферритной очистки сточных вод. Так, при $\text{pH}=1,5$ растворяется 40% отстоянного осадка; 15% обезвоженного на вакуум-фильтре и 2-3% высушенного осадка. Обычный гидроксидный осадок при низком значении pH растворяется полностью. Химическая стойкость высушенного осадка приближается к химической стойкости природных минералов железа. Процесс кристаллизации ферромагнитных осадков заканчивается полностью при их высушивании, аналогичные результаты дает старение осадка в течение 15-20 мин даже в водной среде.

Кинетика осаждения ферромагнитных осадков существенно отличается от кинетики осаждения гидроксидных. Гидравлическую крупность $u=0,5$ мм/с имеют от 30-95 % ферроматнитной взвеси и 25-30 % гидроксидного осадка. Однако, в следствии полидисперсного состава образующихся ферромагнитных соединений их достаточно полное осаждение (98-99%) наблюдается при скоростях, равных скоростям полного осаждения гидроксидных осадков. Расчет отстойников, предназначенных для осветления сточных вод гальванопроизводств, прошедших ферритную обработку, производится по методике, применяемой при традиционной реагентной очистке.

Процессы отстаивания и обезвоживания ферромагнитных осадков могут быть интенсифицированы применением оборудования с использованием магнитных полей.

В процессе ферритной обработки сточных вод используются следующие реагенты:

- железный купорос $[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$, содержащий Fe^{2+} ;
- хлорное железо $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, содержащий Fe^{3+} .

Путем растворения этих солей в воде в определенном отношении готовится комплексный железосодержащий реагент. Комплексный железосодержащий реагент также может быть получен методом электрохимического окисления части Fe^{2+} до Fe^{3+} в растворе железного купороса.

Отношение $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ должно быть равным стехиометрическому отношению этих катионов в структуре магнетита (2:1). В технологическом процессе происходит окисление Fe^{2+} кислородом воздуха и некоторыми компонентами загрязнений сточных вод, таких как ионы шестивалентного хрома,

перекись водорода, нитраты и др. Интенсивность окисления ионов двухвалентного железа зависит от объема реактора, интенсивности и способа перемешивания сточных вод. Увеличение концентрации Fe^{3+} в реакционной смеси до значений, более чем в два раза превышающих концентрацию Fe^{2+} , приводит к снижению активности полученных ферромагнитных соединений, поэтому окончательное установление отношения $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ в комплексном железосодержащем реагенте определяется в период проведения пусконаладочных работ.

Расчет расхода железосодержащих реагентов для ферритной обработки сточных вод рекомендуется производить на основе отношения

$$Fe_{\text{общ}} : \sum TM = (5 \div 20) : 1,$$

где $Fe_{\text{общ}}$ – суммарное содержание Fe^{2+} и Fe^{3+} в комплексном железосодержащем реагенте;

$\sum TM$ – сумма концентраций тяжелых металлов в сточных водах.

При наличии в сточных водах 1-3 видов катионов тяжелых металлов дозу общего железа принимают 5-10 кратной по отношению к $\sum TM$, для очистки сточных вод более сложного состава доза железа увеличивается до 10-20 кратной.

В качестве щелочных реагентов для ферритной очистки сточных вод рекомендуется использовать каустическую соду (едкий натр) NaOH или гашеную известь $Ca(OH)_2$. При использовании едкого натра pH реакционной смеси поддерживают в интервале 9-11, добавление гашеной извести производится до pH=10-12.

При подщелачивании реакционной смеси едким натрием наблюдается более стабильный характер образования ферромагнитных соединений, чем в случае применения гашеной извести.

Устойчивое образование ферромагнитных осадков происходит при концентрации общего железа в сточных водах не менее 1 г/м^3 .

В случае ферритной обработки разбавленных сточных вод, когда данная концентрация железа не достигается добавлением расчетного количества железосодержащего реагента, в реактор вводятся ферромагнитные соединения до концентрации $Fe_{\text{общ}}$ в сточных водах $1-1,5 \text{ г/дм}^3$.

Для введения в реактор используются ферромагнитные осадки, образовавшиеся в процессе ферритной очистки стоков, прошедшие термообработку при температуре $348 \text{ }^\circ\text{K}$ в течении 15-20 минут.

На рис. 2.1 приведена рекомендуемая технологическая схема непрерывной очистки сточных вод гальванопроизводств методом ферритизации [70].

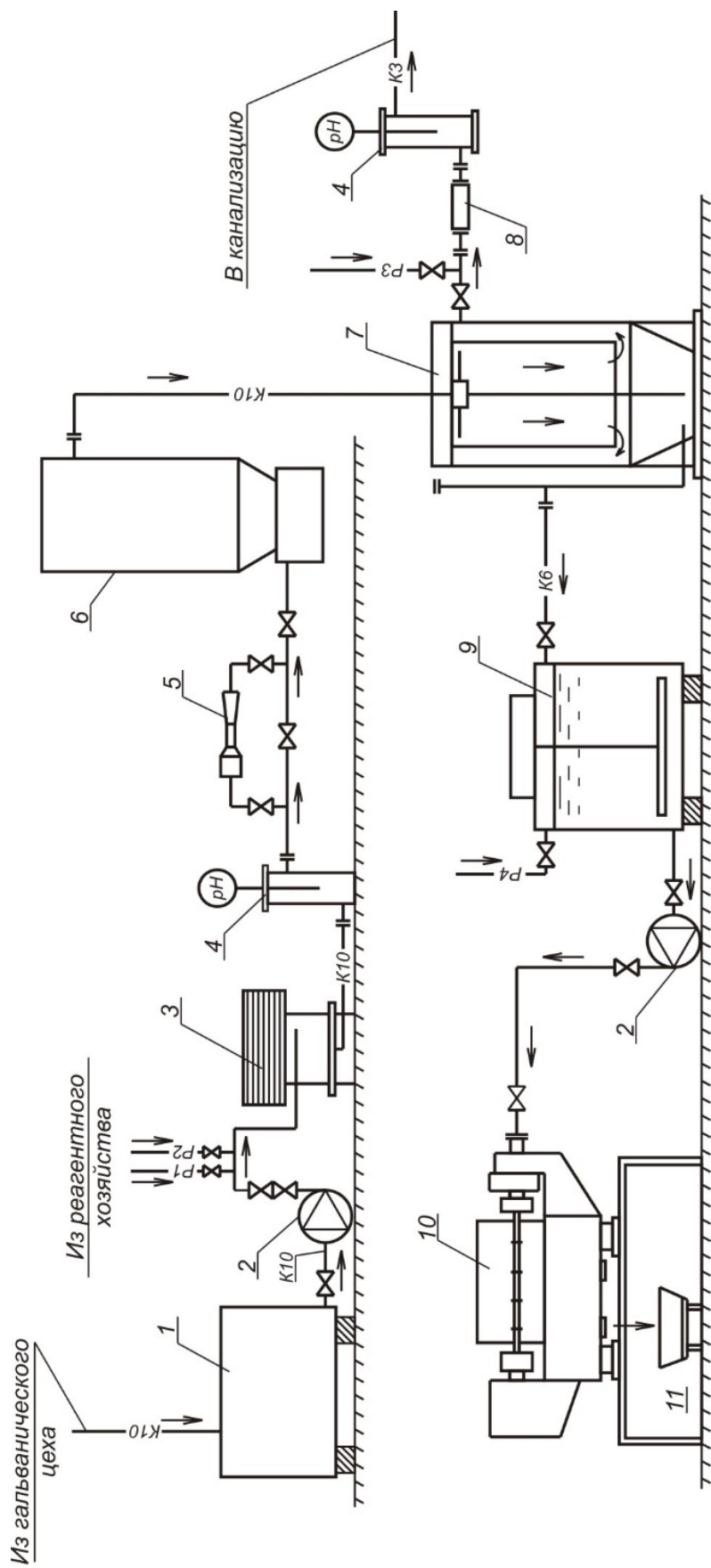


Рис. 2.1. Технологическая схема очистки сточных вод гальванопроизводств методом ферритизации:

- 1 – приёмный резервуар; 2 – насос; 3 – смеситель ЦМС; 4 – стакан для pH-метра; 5 – эжектор; 6 – флокулятор вихревой; 7 – отстойник; 8 – смеситель СВ; 9 – бак для осадка с перемешивающим устройством; 10 – центрифуга ОГШ; 11 – вагонетка; К3 – осветленные производственные сточные воды; К6 – осадок; К10 – кислотно-щелочные сточные воды; Р1 – щелочной реагент; Р2 – железосодержащий реагент; Р3 – кислота; Р4 – флокулянт

Сточные воды гальванического производства поступают в приемный резервуар (1), из которого насосами (2) подаются в смеситель (3). В нагнетательную линию насосов перед смесителем из реагентного хозяйства дозируется комплексный железосодержащий реагент (P2) и щелочной реагент (P1). После смешения стоков с реагентами производится измерение pH, затем смесь направляется в вихревой флокулятор (6). Перед входом в флокулятор реакционная смесь пропускается через эжектор (5), где происходит подсосывание воздуха с целью окисления избыточного Fe^{2+} . Расчетное время пребывания сточных вод в флокуляторе 15-20 минут. Из флокулятора смесь поступает в отстойник (7), из которого очищенные сточные воды после корректировки уровня pH сбрасываются в канализацию, а осадок направляется на обезвоживание. Часть обезвоженного осадка подвергается термообработке, а затем подается в флокулятор в качестве первичных центров кристаллизации и для поддержания необходимой концентрации $Fe_{общ}$.

При необходимости интенсификации процесса отстаивания в флокулятор подается флокулянт (полиакриламид).

Реагентное хозяйство очистных сооружений для ферритной обработки сточных вод включает в себя оборудование для приготовления щелочного и комплексного железосодержащего реагентов. На рис. 2.2 приведена рекомендуемая технологическая схема реагентного хозяйства для ферритной очистки сточных вод гальванопроизводств [70].

Содержимое бака (1) рециркуляционным насосом (2) перекачивается через анодные камеры электролизера (5) до окисления требуемого количества Fe^{2+} до Fe^{3+} . Окончание процесса определяется по результатам химического анализа содержания Fe^{3+} в реакторе. Полученный комплексный железосодержащий реагент перекачивается в расходный бак (4), а процесс электрохимического окисления Fe^{2+} в растворе железного купороса повторяется.

Электролизер для окисления Fe^{2+} представляет собой винипластовую ванну с размещенными в ней платиновыми катодами и графитовыми анодами. Электродные камеры разделены диафрагмами из термоуплотненной хлориновой ткани. Катодная камера электролизёра заполняется 10%-й серной кислотой. Через 2-3 цикла работы аппарата католит сбрасывается в бак для приготовления комплексного реагента, а катодные камеры заполняются свежим раствором кислоты.

Расстояние от диафрагмы до электродов в электролизёре составляет 20 мм. Электрические параметры процесса анодного окисления Fe^{2+} : плотность тока 5 А/дм², напряжение 6-9 В; удельная производительность процесса 0,8-0,9 кг· Fe^{3+} /ч на 1 м² поверхности анода.

Основными недостатками метода ферритизации являются большой расход железосодержащего реагента и необходимость термической обработки обезвоженного осадка.

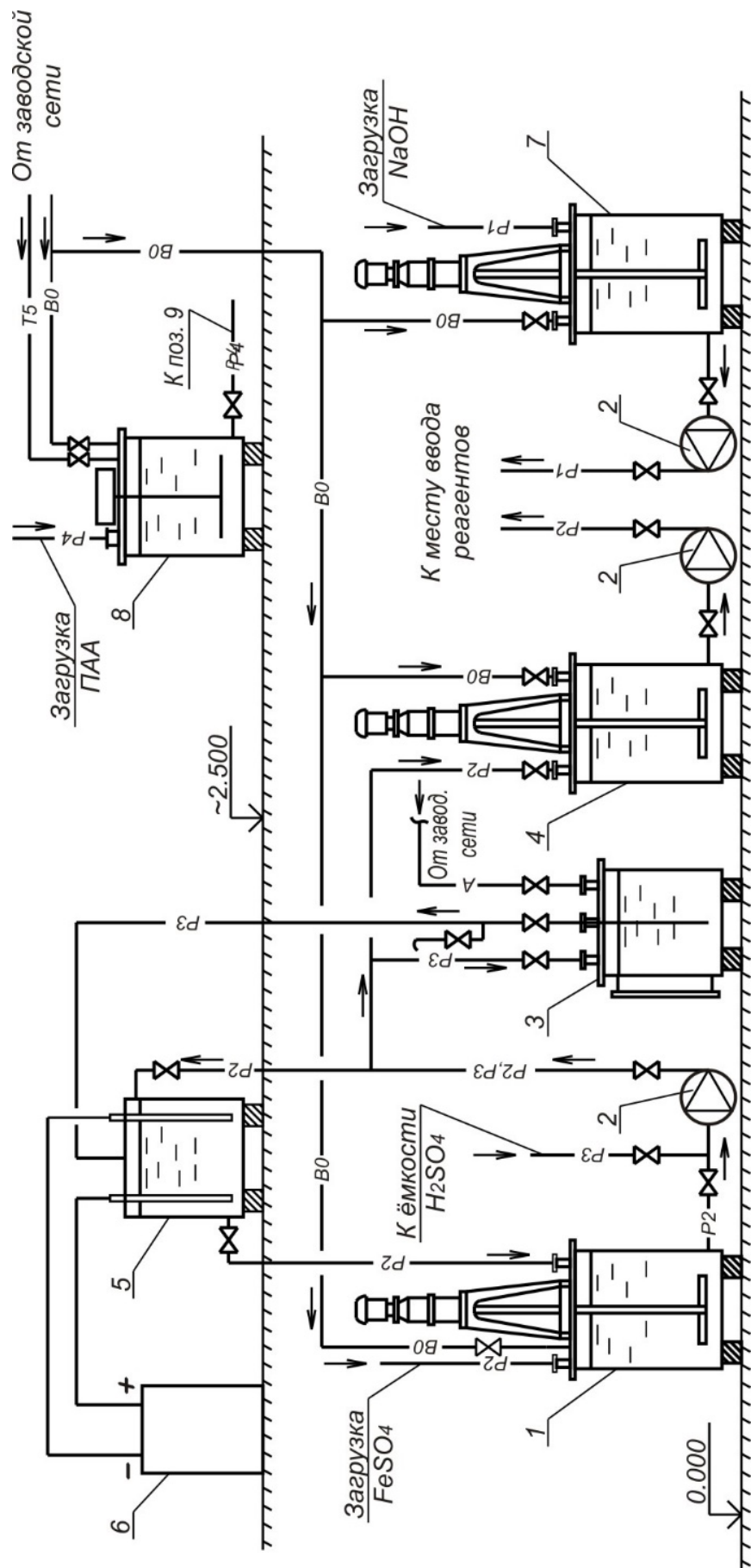


Рис. 2.2. Технологическая схема реагентного хозяйства для ферритной очистки сточных вод гальванопроизводств:
 1 – аппарат для приготовления железосодержащего реагента; 2 – насос; 3 – аппарат для приёма, хранения и выдачи H_2SO_4 ;
 4 – аппарат для приёма и выдачи железосодержащего реагента; 5 – электролизер; 6 – выпрямитель; 7 – аппарат для приёма, приготовления и выдачи $NaOH$; 8 – аппарат для приёма, приготовления и выдачи ПАА; P1 – щелочной реагент; P2 – железосодержащий реагент; P3 – кислота; P4 – флокулянт

Технология глубокой доочистки сточных вод на установке «Джерело-15» конструкции концерна «Экопром» лишена этих недостатков [70]. На установку «Джерело-15» подаются сточные воды гальванопроизводств, очищенные на станции нейтрализации традиционным методом подщелачивания и отстаивания. Суммарная концентрация ионов тяжелых металлов в сточных водах в процессе предварительной очистки снижается на порядок, что позволяет существенно сократить расход ферритной суспензии.

На рис. 2.3 приведена технологическая схема процесса глубокой доочистки сточных вод гальванопроизводств на установке «Джерело-15».

Предварительно очищенные сточные воды подаются в сборник-усреднитель (1), предназначенный для выравнивания расхода и концентраций загрязнений, откуда они с постоянным расходом перекачиваются насосом в реактор-смеситель (2). Сборник-усреднитель (1) и реактор-смеситель (2) оборудованы механическими мешалками (6). В реакторе-смесителе (2) происходит смешение сточных вод с магнетитовой суспензией и осуществляется начальная фаза сорбции оставшихся в сточных водах металлов магнетитовой суспензией. Магнетитовая суспензия образуется в генераторе магнетитовой суспензии (4) под действием высоковольтного импульсного электрического разряда, получаемого от источника импульсного напряжения до 10 кВ. Полученная суспензия накапливается в сборнике (3) и дозируется в реактор (2). Уровень жидкости в реакторе-смесителе (2) поддерживается автоматически. Из реактора-смесителя центробежным насосом обработанные сточные воды подаются на завершение сорбции в секционный дозреватель (7), а затем на гидроклассификацию в гидроциклон (8), где происходит выделение крупных частиц магнетитовой суспензии, возвращаемых в реактор-смеситель. Основной поток обработанных сточных вод из гидроциклона-классификатора направляется в горизонтальный отстойник (9), оборудованный модулем тонкослойного отстаивания (10). В отстойнике (9) происходит выделение основной части магнетитовой суспензии, которая периодически выгружается в поддон и утилизируется. Осветленные сточные воды собираются в сборном резервуаре (12) и подаются центробежным насосом в листовую микрофильтр (13) для контрольной фильтрации, а затем в сборник очищенных сточных вод (14).

Применение высоковольтного импульсного электрического разряда для генерации магнетитовой суспензии в установке «Джерело-15» существенно усложняет процесс её эксплуатации. Представляется целесообразным для процесса глубокой доочистки сточных вод гальванопроизводств генерировать магнетитовую суспензию химическим способом и использовать её для создания намывного слоя сорбента в зернистых фильтрах с плавающей загрузкой из вспененного полистирола.

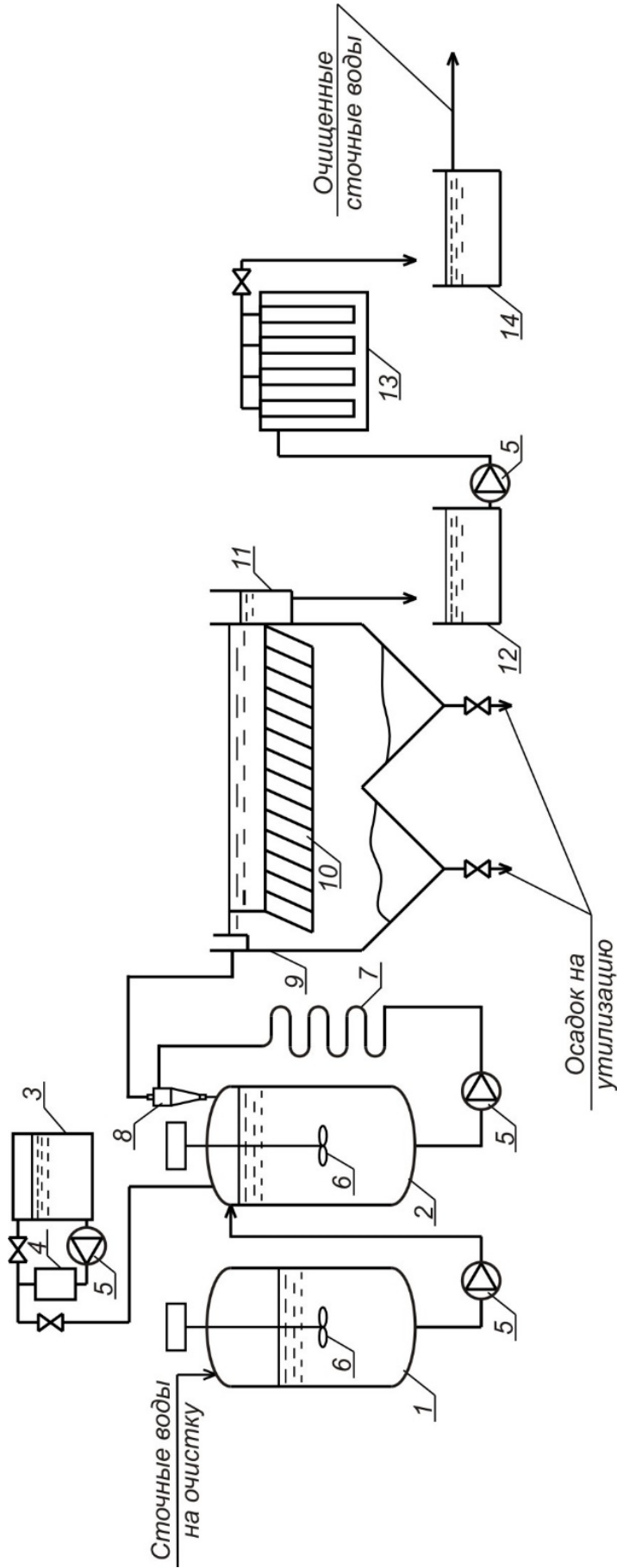


Рис. 2.3. Технологическая схема процесса глубокой доочистки сточных вод гальванопроизводст на установке «Джерело-15»:
 1 – сборник-усреднитель сточных вод; 2 – реактор-смеситель; 3 – сборник магнетитовой суспензии; 4 – генератор магнетитовой суспензии; 5 – насос; 6 – механическая мешалка; 7 – секционный дозатор; 8 – гидрциклон-классификатор; 9 – горизонтальный отстойник; 10 – модуль тонкослойного отстаивания; 11 – сборный карман; 12 – сборный резервуар; 13 – листовый микрофильтр; 14 – сборник очищенных сточных вод

2.2. Теоретическое обоснование возможности использования сульфидсодержащих реагентов-осадителей для интенсификации процесса очистки сточных вод гальванопроизводств

Вода, как слабый электролит, в малой степени подвергается ионизации с возникновением ионно-молекулярных комплексов, образованных устойчивыми ковалентными ионами OH^- и H^+ , в результате которой устанавливается равновесие



описываемое уравнением

$$K_W = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-], \quad (2.17)$$

где K_W – ионное произведение воды (при 22 °С $K_W=10^{-14}$).

Изменение температуры существенным образом влияет на величину ионного произведения воды (при 0 °С $K_W=0,13 \cdot 10^{-14}$; при 5 °С $K_W=0,21 \cdot 10^{-14}$; при 100 °С $K_W=74 \cdot 10^{-14}$). Ионное произведение воды при данной температуре является постоянным не только для чистой воды, но и для разбавленных водных растворов. Это позволяет количественно оценить активную реакцию среды на основании показателя рН, как отрицательного логарифма концентрации водородных ионов.

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]. \quad (2.18)$$

Активная реакция водных систем взаимосвязана с процессами окисления-восстановления, сущность которой заключается в переходе электронов от одной группы частиц (ионов, молекул) к другой группе частиц. Процесс перегруппировки электронов по валентным состояниям частиц продолжается до тех пор, пока не устанавливается динамическое равновесие, соответствующее определенному окислительно-восстановительному потенциалу (Eh). Поэтому характеристику редокс-системы можно получить на основе соотношения молярных и ионных концентраций окисной и закисной форм веществ, содержащихся в воде.

Численно Eh в общей форме выражается уравнением [3]:

$$Eh = E_0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}. \quad (2.19)$$

Для установления связи между рН и Eh используют соотношение между ионной и молекулярной формами водорода

$$Eh = E_0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{[H^+]^2}{[H_2]}. \quad (2.20)$$

При $E_0=0$ для $t=25$ °С уравнение (2.20) можно записать в упрощенном виде [3]:

$$Eh = 0,029 \ln \frac{[H^+]^2}{[H_2]}. \quad (2.21)$$

Введя понятие отрицательного логарифма концентрации молекул водорода

$$rH_2 = -\lg[H_2], \quad (2.22)$$

получим

$$Eh = 0,029 \cdot (rH_2 - 2pH), \quad (2.23)$$

откуда

$$rH_2 = \frac{Eh}{0,029} + 2pH. \quad (2.24)$$

Расчетное значение rH_2 характеризует изменение окислительно-восстановительных условий водной среды вне зависимости от значений рН, в то время как оценку среды по значениям Eh можно производить лишь при одинаковых рН. Кислотно-основное и окислительно-восстановительное равновесие водных сред оценивают на основе диаграммы термодинамической устойчивости воды [106, 107], приведенной на рис. 2.4.

При условии равновесия концентраций ионов H^+ и OH^- воду можно рассматривать как нейтральную с точки зрения кислотно-основного взаимодействия. Следовательно, на диаграмме термодинамической устойчивости воды (рис. 2.4) вертикальная линия $pH=7,0$ разделяет область с избытком H^+ ионов (кислая среда) и избытком OH^- ионов (щелочная среда).

Кроме того, вода может разлагаться на кислород и водород.



Поэтому нейтральность воды с точки зрения окислительно-восстановительного взаимодействия возможна при условии равенства парциальных давлений кислорода и водорода [103].

$$P_{O_2} = P_{H_2}. \quad (2.26)$$

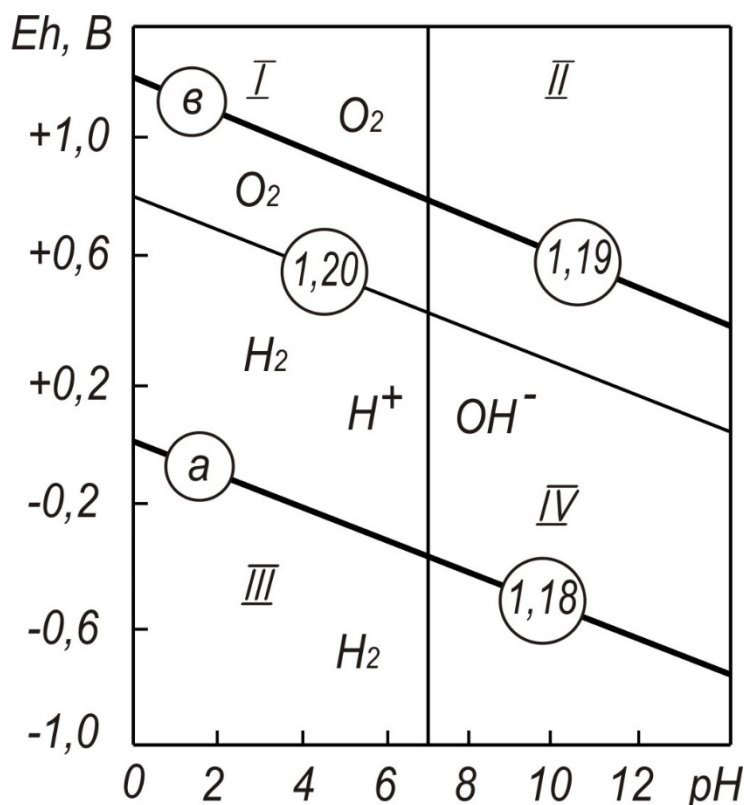


Рис. 2.4. Диаграмма, характеризующая водные растворы по значениям рН и Eh:
 I – кислая и окислительная среда; II – щелочная и окислительная среда;
 III – кислая и восстановительная среда;
 IV – щелочная и восстановительная среда

Учитывая уравнения потенциалов водородного и кислородного электродов [38]

$$E_{H_2} = -0,0591\text{pH} - 0,0295 \lg P_{H_2}, \quad (2.27)$$

$$E_{O_2} = 1,228 - 0,0591\text{pH} - 0,0147 \lg P_{O_2}, \quad (2.28)$$

можно получить уравнение, связывающее рН и Eh нейтральной воды

$$Eh = +0,817 - 0,0591\text{pH}. \quad (2.29)$$

Выше линии потенциалов, описываемых уравнением (2.29) располагается область, в которой вода имеет окислительные свойства, ниже – восстановительные. Условие абсолютной нейтральности воды:

$$\text{pH}=7,0; Eh=+0,404 \text{ В.}$$

Нейтральность воды по величине rH_2 можно оценить на основе реакции (2.25), для которой молекулярное произведение воды K_M выражено уравнением

$$K_M = [H_2]^2 \cdot [O_2] = 10^{-85}. \quad (2.30)$$

Логарифмировав уравнение и подставив соответствующие значения, получим

$$2r_{\text{H}_2} + r_{\text{O}_2} = 85. \quad (2.31)$$

При условии $r_{\text{H}_2} = r_{\text{O}_2}$ для «абсолютной» нейтральной воды

$$r_{\text{H}_2} = \frac{85}{3} = 28,33 \quad (2.32)$$

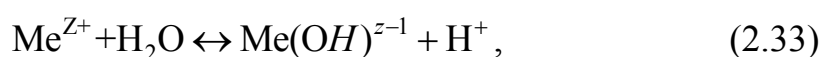
Целенаправленно изменяя концентрации ионов H^+ и OH^- , а также влияя на степень окисления находящихся в водном растворе элементов, можно изменять координаты на диаграмме состояния водного раствора.

Химическое взаимодействие примесей с водой обуславливает протекание реакции гидролиза, в результате которого происходит связывание водородных и гидроксильных ионов. При этом нарушается равновесие между водородными и гидроксильными ионами, т.е. изменяется рН среды.

Гидролизу подвержены соли слабых кислот и слабых оснований, слабых кислот и сильных оснований, сильных кислот и слабых оснований. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются.

Изменение во времени рН растворов гидролитически расщепляемых солей объясняется медленным протеканием реакции гидролиза. Реакция гидролиза характеризуется степенью гидролиза и константой гидролиза. Степень гидролиза β определяется соотношением количества молекул соли, подвергшихся гидролизу, к общему количеству молекул соли в растворе. Поскольку процесс гидролиза обратим условие его равновесия определяется константой гидролиза K_r .

Например, для реакции



$$K_r = \frac{[\text{Me}(\text{OH})^{z-1}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Me}^{Z+}]}. \quad (2.34)$$

Величина константы гидролиза зависит от значения ионного произведения воды, константы диссоциации и степени гидролиза.

Гидролизу подвергаются катионы металлов, образующих слабые основания. К ним относятся большинство металлов Периодической системы элементов, а также катионы NH_4^+ . Не подвергаются гидролизу ионы щелочных (Li^+ ; K^+ ; Rb^+ ; Cs^+) и щелочно-земельных (Ca^{2+} ; Sr^{2+} ; Ba^{2+}) металлов, образующих с гидроксид-ионами сильные основания.

Степень гидролиза β зависит от температуры, концентрации раствора и рН среды.

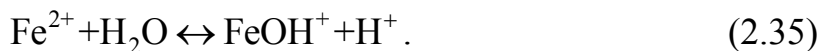
Повышение температуры, усиливая диссоциацию воды, увеличивает концентрацию водородных и гидроксильных ионов и тем самым повышает степень гидролиза.

В процессе обработки сточных вод гальванопроизводств щелочными реагентами (содой, известью) на станциях нейтрализации также происходит увеличение концентрации гидроксильных ионов, приводящее к повышению степени гидролиза тяжелых металлов, что обуславливает интенсивное образование малорастворимых гидроксидов тяжелых металлов, выпадающих в осадок в процессе отстаивания. Таким образом, изменение уровня pH (подщелачивание сточных вод) определяет направление и скорость фазово-дисперсных превращений примесей воды, воздействует на химическое равновесие ионной и молекулярной составляющей, определяющей переход ионизация-моляризация.

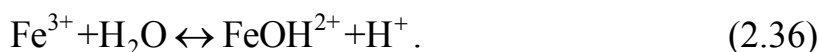
Предсказать направление протекания в водной системе той или иной реакции, оценить термодинамическую устойчивость водной системы, судить о возможности перехода загрязняющих ингредиентов (ионов тяжелых металлов) из одного фазово-дисперсного состояния в другое, определяющего форму нахождения вещества в воде, возможно на основе термодинамических диаграмм состояния «элемент-вода» (диаграмм Пурбе) [108, 109].

Термодинамическая диаграмма состояния элемент-вода для железа представлена на рис. 2.5.

Гидролиз Fe^{2+} протекает по реакции



С течением времени ионы Fe^{2+} окисляются кислородом воздуха до Fe^{3+} . Даже незначительное количество Fe^{3+} в водном растворе приводит к сильному подкислению среды за счет реакции гидролиза этих ионов



Константы гидролиза ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} составляют соответственно $K_r=10^{-9,5}$ и $K_r=5 \cdot 10^{-3}$.

$$K_r = \frac{[FeOH^+] \cdot [H^+]}{[Fe^{2+}]} = 10^{-9,5}; \quad [FeOH^+] = [H^+], \quad (2.37)$$

$$K_r = \frac{[FeOH^{2+}] \cdot [H^+]}{[Fe^{3+}]} = 5 \cdot 10^{-3}; \quad [FeOH^{2+}] = [H^+]. \quad (2.38)$$

Поскольку в водной среде одновременно существуют как ионы Fe^{3+} , так и ионы Fe^{2+} , то в растворе устанавливается соотношение Fe^{3+}/Fe^{2+} и образуется окислительно-восстановительная система.

В соответствии с диаграммой (рис. 2.5) при $pH < 1,5$ ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} не вступают в реакцию гидролиза и не образуют нерастворимого гидроксидного осадка. До данного значения pH значение Eh воды не зависит от изменения активной реакции среды.

$$Eh = 0,771 + 0,0591 \cdot \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (2.39)$$

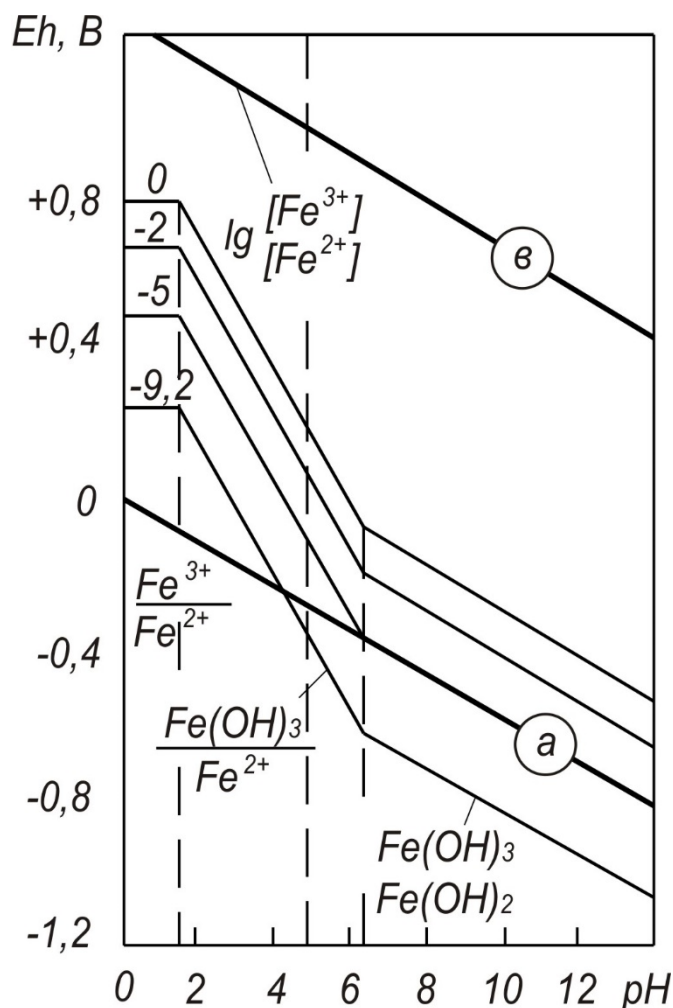


Рис.2.5. Термодинамическая диаграмма состояния элемент – вода для железа

Образование осадка $Fe(OH)_3$ начинается при $pH \geq 1,5$; $Fe(OH)_2$ – при $pH \geq 6,3$.

Используя уравнение (2.39) и произведение растворимости $Fe(OH)_3$, Eh воды в этом интервале pH описывается уравнением

$$Eh = 1,041 - 0,177pH - 0,0591 \cdot \lg [Fe^{2+}] \quad (2.40)$$

До $pH \leq 6,3$ активность Fe^{2+} не зависит от pH , активность Fe^{3+} уменьшается с повышением pH . Поэтому на участке $pH=1,5 \div 6,3$ Eh среды снижается по мере увеличения pH и концентрации Fe^{2+} в воде.

При $pH \geq 6,3$ начинается образование $Fe(OH)_2$. По аналогии с уравнением (2.40) выводится уравнение

$$Eh = 0,28 - 0,0591pH. \quad (2.41)$$

Таким образом, при $pH \geq 6,3$ Eh среды зависит только от значений pH .

Широкое использование в настоящее время на станциях нейтрализации метода химического осаждения ионов тяжелых металлов в виде нерастворимых гидроксидов объясняется его основными преимуществами: низкой стоимостью применяемых реагентов (каустическая сода или известь) и простотой управления процессами осаждения за счет регулирования величины pH . Но этот метод имеет ряд существенных недостатков:

– выпадающий осадок находится в виде очень мелких хлопьев, что требует дополнительной флокуляционной обработки (в качестве флокулянта, как правило, используется полиакриламид);

– большие объемы образующегося осадка увеличивают стоимость его утилизации;

– каждый растворенный металл имеет свою оптимальную область pH в которой наблюдается максимальное осаждение гидроксидов, что осложняет процесс очистки сточных вод содержащих несколько видов тяжелых металлов. Снижение pH или повышение его значения выше оптимальной для данного типа металла величины, как правило, приводит к повышению его растворимости, что отрицательно сказывается на эффекте очистки. Даже незначительное регулирование величины pH для улучшения осаждения одного металла может ухудшить осаждение другого;

– технологический приём химического осаждения металлов в виде гидроксидов не позволяет добиться нормативного качества очищенных вод.

Эффективность химического осаждения тяжелых металлов из сточных вод обратнопропорциональна растворимости образующихся соединений.

Малорастворимые в воде гидроксиды тяжелых металлов имеют достаточно большую остаточную растворимость, не позволяющую получить концентрации ионов тяжелых металлов в очищенных сточных водах менее десятых долей миллиграмма на литр, что существенно превышает величину ПДК.

Повысить эффективность химического осаждения ионов тяжелых металлов из сточных вод гальванических производств возможно, используя реагенты-осадители, содержащие сульфидные соединения. Сульфид-ионы образуют с тяжелыми металлами химические соединения, растворимость которых имеет наименьшее значение (табл. 2.1) [56].

Т а б л и ц а 2.1

Растворимость химических соединений тяжелых металлов в воде

Металл	Растворимость в воде (при $t=25^{\circ}\text{C}$), моль/л	
	гидроксид	сульфид
1	2	3
Cu	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-19}$
Fe(II)	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$
Mn	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$
Ni	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$
Pb	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-15}$
Zn	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-13}$

Растворимость образующихся с сульфид-ионом химических соединений настолько мала, что комплексные соединения тяжелых металлов, находящиеся в сточных водах, дестабилизируются, что способствует их очистке.

В настоящее время предлагается целый ряд сульфидсодержащих реагентов-осадителей для очистки сточных вод гальванопроизводств от ионов тяжелых металлов [87, 96].

Все эти реагенты имеют сульфидную комплексообразующую группу, привитую на органическую молекулу. Использование реагентов-осадителей на органической основе объясняется возможностью работы с ними в широком диапазоне рН, поскольку применение минеральных сульфидных соединений при пониженных рН приводит к выделению токсичного сероводорода.

Компания «Штокхаузен» предлагает реагент-осадитель ТМТ-15. Реагент ТМТ-15 представляет собой готовый к употреблению 15% раствор тримеркапто-*s*-триазин тринатриевой соли, позволяющий обеспечить эффективное осаждение ионов тяжелых металлов из сточных вод гальванопроизводств. Активное серосодержащее вещество ТМТ-15 реагирует как анион, образуя высокопрочные комплексы с ионами тяжелых металлов, которые легко рассматривать как металлорганические макромолекулы.

Осаждение с помощью ТМТ-15 обычно производится при рН=6-10, при этом неорганические комплексообразователи практически не оказывают влияния на полноту осаждения. Наряду с высокой эффективностью реагент ТМТ-15 имеет ряд других преимуществ:

- ТМТ-15 обладает благоприятными токсикологическими и экологическими свойствами;
- ТМТ-15 при хранении и применении не образует токсичных продуктов распада, типа сероводорода или сероуглерода;
- ТМТ-15 действует в широком диапазоне рН как в кислых, так и в щелочных водах;

– TMT-15 при смешении со сточными водами не приводит к возникновению неприятных запахов;

– осадки металл-TMT хорошо коагулируются и легко выделяются из сточных вод в процессе отстаивания;

– осадки металл-TMT являются стабильными и тем самым обеспечивают высокую безопасность при хранении на свалках.

В качестве недостатка стоит отметить высокую стоимость реагента TMT-15. В ценах 2010 года 1 кг TMT-15 стоит – 197 рублей.

Компанией SNF FLOERGER SA был разработан целый ряд реагентов-осадителей тяжелых металлов серии METALSORB™. Реагенты METALSORB™ представляют собой вещества, содержащие органические молекулы с привитыми сульфидными комплексообразующими группами в форме дитиокарбоматов. Имеется несколько типов реагентов METALSORB™, соответствующих различным органическим составляющим (рис. 2.6).



Рис. 2.6. Виды реагентов METALSORB™

Каждая группа реагентов-осадителей имеет свои характерные свойства. Реагенты, содержащие маленькие органические молекулы (METALSORB ZT), имеют наивысшую активность и выгодны из-за высокого содержания активной составляющей, но образуют плохооседающие мелкие хлопья, требующие дополнительной коагуляционной и флокуляционной обработки. При увеличении размера органической составляющей молекулы реагента-осадителя содержание активной части уменьшается, однако образовавшийся осадок может быть сразу отделен от обрабатываемой воды отстаиванием или добавлением небольшого количества флокулянта. Реагенты METALSORB™ эффективны с большим рядом металлов и одновременно удаляют различные комбинации тяжелых металлов. Сила комплексообразования дитиокарбоматных групп позволяет напрямую осаждать связанные в комплексы металлы. Химически устойчивый осадок не выделяет вторичные загрязнения. Реагенты METALSORB™ эффективны в широком диапазоне температур и pH обрабатываемых сточных вод.

На рис. 2.7 приведена рекомендуемая технологическая схема очистки сточных вод гальванопроизводств реагентом METALSORB ZT.

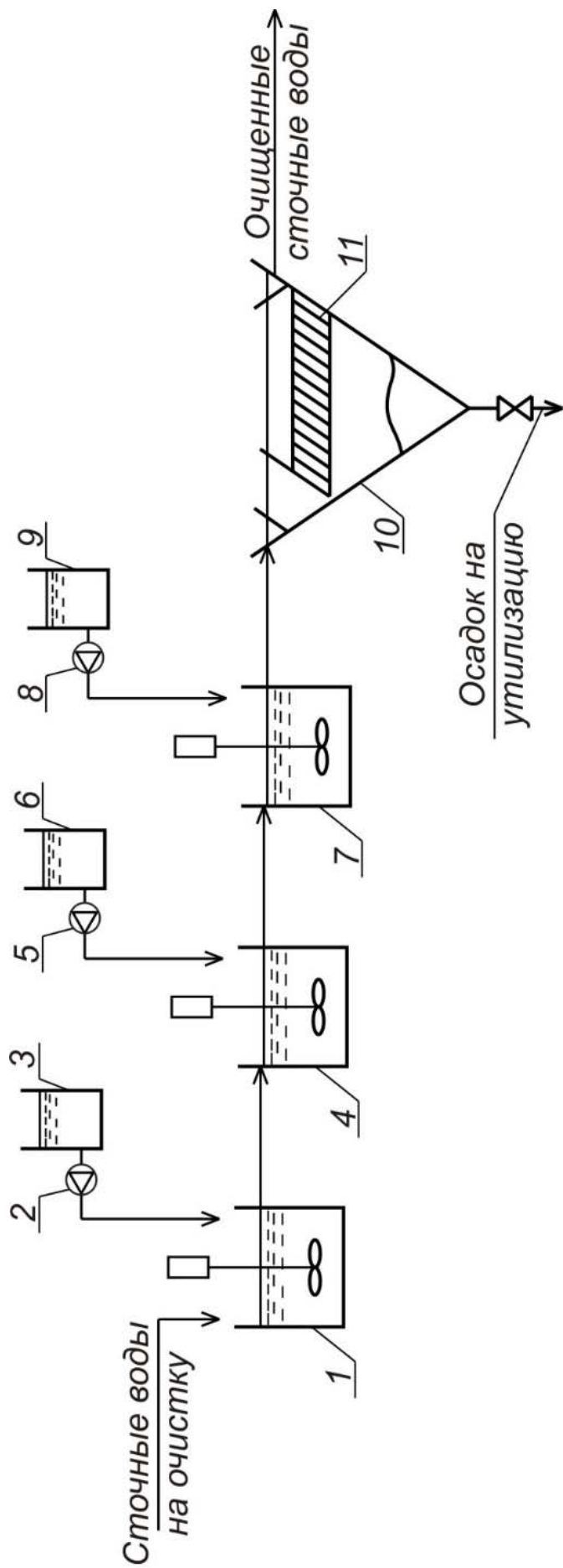


Рис. 2.7. Технологическая схема очистки сточных вод гальванопроизводств реагентом METALSORB ZT:
 1 – реактор обработки сточных вод реагентом-осадителем; 2 – насос-дозатор реагента-осадителя;
 3 – расходный бак реагента-осадителя; 4 – реактор обработки сточных вод коагулянтом; 5 – насос-дозатор коагулянта;
 6 – расходный бак коагулянта; 7 – реактор обработки сточных вод флокулянтом; 8 – насос-дозатор флокулянта;
 9 – расходный бак флокулянта; 10 – отстойник; 11 – блок тонкослойного отстаивания;
 12 – механические мешалки

Сточные воды гальванопроизводств поступают в реактор 1, куда насосом-дозатором 3 из бака 4 подается реагент METALSORB ZT. Сточные воды в реакторе 1 перемешиваются механической мешалкой 12 с реагентом-осадителем, в результате чего происходит образование нерастворимых соединений. Сточные воды из реактора 1 самотеком поступают в реактор 4, куда насосом-дозатором 5 из бака 6 подается раствор коагулянта. Флокулирование мелкодисперсных хлопьев, образовавшихся в реакторе 4, осуществляется в реакторе 7, куда насосом-дозатором 8 из бака 9 подается флокулянт. Осветление сточных вод, прошедших реагентную обработку, происходит в отстойнике 10, оборудованным блоком тонкослойного отстаивания 11.

Основным недостатком реагента-осадителя METALSORB ZT является его высокая стоимость и низкая активность. Стоимость реагента METALSORB ZT составляет 204 руб./кг в ценах 2010 года.

Наивысшей активностью, вследствие значительного содержания сульфидов, обладает минеральное соединение сульфид натрия (Na_2S). Сульфид натрия является и наиболее дешевым реагентом-осадителем. Стоимость сульфида натрия составляет 36 руб./кг в ценах 2010 года.

Однако использование в качестве реагента-осадителя сульфида натрия не было рекомендовано из-за возможности вторичного загрязнения сточных вод высокотоксичными сульфидами. На рис. 2.8 приведены термодинамические диаграммы состояния системы сера – водный раствор (диаграммы Пурбе) [108].

Как видно из диаграмм, приведенных на рис. 2.8, при pH более 8 в системе сера – водный раствор не существует молекулярных форм серы.

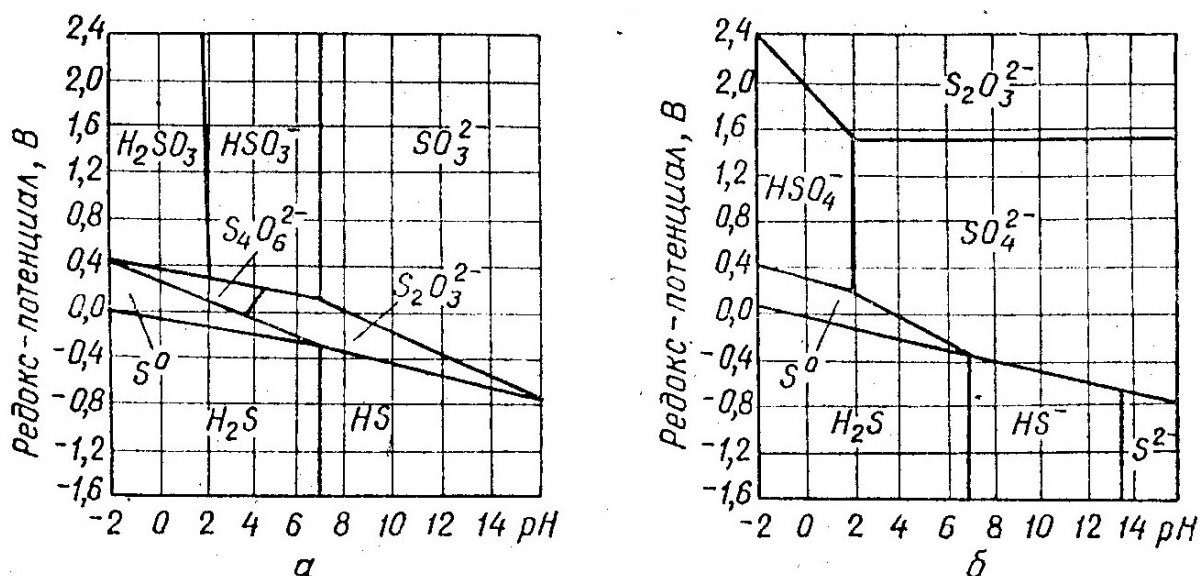


Рис. 2.8. Термодинамические диаграммы состояния системы сера – водный раствор: а – метастабильное состояние; б – стабильное состояние

Поскольку в водном растворе при $\text{pH} > 8$ сульфиды могут находиться только в высокоактивной ионной форме. Можно предположить, что в процессе обработки сточных вод известковым молоком произойдет полное их удаление в результате протекания процесса коагулирования с участием гидроксида кальция. Образовавшиеся нерастворимые соединения можно легко удалить в ходе последующей обработки сточных вод.

Выводы

1. Обладающую высокой сорбционной активностью по отношению к ионам тяжелых металлов магнетитовую суспензию можно получить в железосодержащих растворах, имеющих температуру $65\text{ }^{\circ}\text{C}$;
2. Целесообразно использовать магнетитовую суспензию в процессах глубокой доочистки сточных вод гальванопроизводств, прошедших предварительную обработку.
3. Целесообразно изучить возможность использования в качестве сульфидсодержащего реагента-осадителя, интенсифицирующего реагентную очистку сточных вод гальванопроизводств, не только органический реагент METALSORB ZT, но и минеральный сульфид натрия.
4. Использование сульфида натрия возможно только при pH сточных вод более 8.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДООЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОПРОИЗВОДСТВ НА СКОРЫХ ФИЛЬТРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНЕТИТОВОЙ СУСПЕНЗИИ

3.1. Лабораторные исследования технологии получения магнетитовой суспензии

3.1.1. Объект исследований, программа и методика проведения лабораторных исследований технологии получения магнетитовой суспензии

3.1.1.1. Объект исследований

Объектом исследования в данном цикле работ служила магнетитовая суспензия, получаемая из раствора железного купороса. Целью проведения данного этапа лабораторных исследований было установление оптимальных параметров обработки раствора железного купороса, позволяющих получить магнетитовую суспензию, обладающую наибольшей активностью. Поскольку активность получаемой суспензии напрямую зависит от процентного содержания соединений магнетита, обладающих ферромагнитными свойствами, общая активность получаемой суспензии оценивалась по степени проявления её ферромагнитных свойств.

3.1.1.2. Описание установки для проведения лабораторных исследований процесса получения магнетитовой суспензии

Лабораторные исследования процесса получения магнетитовой суспензии проводились на установке, схема которой представлена на рис. 3.1.

Лабораторная установка включала в себя стеклянный стакан ёмкостью 1 литр с раствором железного купороса (1), устанавливаемый на электрическую плитку (6). Перемешивание содержимого стакана (1) осуществлялось механической мешалкой (3). Контроль температуры раствора железного купороса производился при помощи ртутного термометра (2). Объём жидкости в стакане (1) аэрировался пузырьками сжатого воздуха, подаваемого компрессором (4) через керамическое диспергирующее устройство (5). Расход сжатого воздуха контролировался поплавковым ротаметром (7) и регулировался вентилем (8).

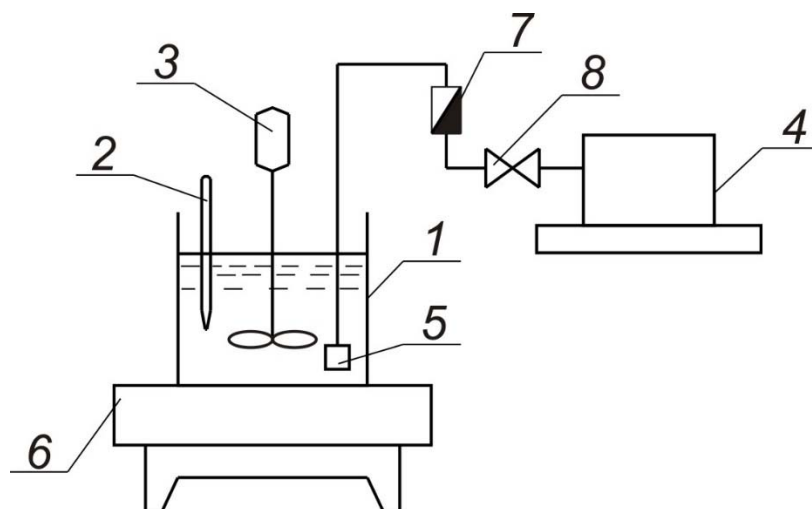


Рис. 3.1. Схема лабораторной установки для исследования технологии получения магнетитовой суспензии:
 1 – стеклянный стакан; 2 – термометр; 3 – механическая мешалка;
 4 – компрессор; 5 – диспергирующее устройство; 6 – электроплитка;
 7 – поплавковый ротаметр; 8 – вентиль

3.1.1.3. Программа и методика проведения лабораторных исследований процесса получения магнетитовой суспензии

Программа данного этапа лабораторных исследований предусматривала изучение процесса обработки раствора сульфата железа с целью получения магнетитовой суспензии.

В ходе проведения данного этапа исследований решались следующие задачи:

1. Определение зависимости ферромагнитных свойств магнетитовой суспензии от температуры обрабатываемой смеси;
2. Определение зависимости ферромагнитных свойств магнетитовой суспензии от вида подщелачивающего реагента;
3. Установление влияния величины рН обрабатываемой смеси на продолжительность процесса генерирования магнетитовой суспензии.

В ходе проведения исследований зависимости ферромагнитных свойств магнетитовой суспензии раствор железного купороса (концентрацией по товарному продукту 100 г/л) в стакане (1) (рис. 3.1) нагревали на электроплитке (6) до 30 °С. Температуру контролировали термометром (2). Затем каустической содой довели величину рН обрабатываемого раствора до 10,5. Наблюдалось образование хлопьев гидроокиси двухвалентного железа, имеющих зеленый цвет. Жидкость в стакане перемешивали механической мешалкой (3) при частоте вращения ротора 40 об/мин. Объем обрабатываемой жидкости аэрировали сжатым воздухом, подаваемым компрессо-

ром (4) в диспергирующее устройство (5). Расход сжатого воздуха контролировался ротаметром (7) и регулировался вентилем (8). Интенсивность аэрации поддерживалась на уровне $1-25 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$.

Процесс генерирования магнетитовой суспензии заканчивали при переходе зеленого цвета обрабатываемого объема жидкости в черный. Затем суспензию отстаивали и прикрепляли постоянный магнит на высоте 10 мм от уровня раздела фаз «прозрачная жидкость – черная суспензия» с обратной стороны стакана (1). Высота поднятия магнетитовой суспензии под действием постоянного магнита над уровнем раздела фаз H_M свидетельствовала о степени ферромагнитных свойств суспензии.

Процесс обработки раствора железного купороса повторяли при температуре 40; 50; 60; 70; 80; 90 °С.

Для определения зависимости ферромагнитных свойств приготовленной суспензии от вида подщелачивающего реагента эксперименты были повторены при использовании гашеной извести.

Исследования влияния величины pH обрабатываемой смеси на продолжительность процесса генерирования магнетитовой суспензии проводили при температуре смеси 70 °С.

3.1.2. Результаты лабораторных исследований технологии получения магнетитовой суспензии

Результаты экспериментальных исследований зависимости ферромагнитных свойств магнетитовой суспензии (высоты поднятия магнетитовой суспензии под действием постоянного магнита) от температуры обрабатываемой смеси t , °С, представлены в виде графиков изображенных на рис. 3.2.

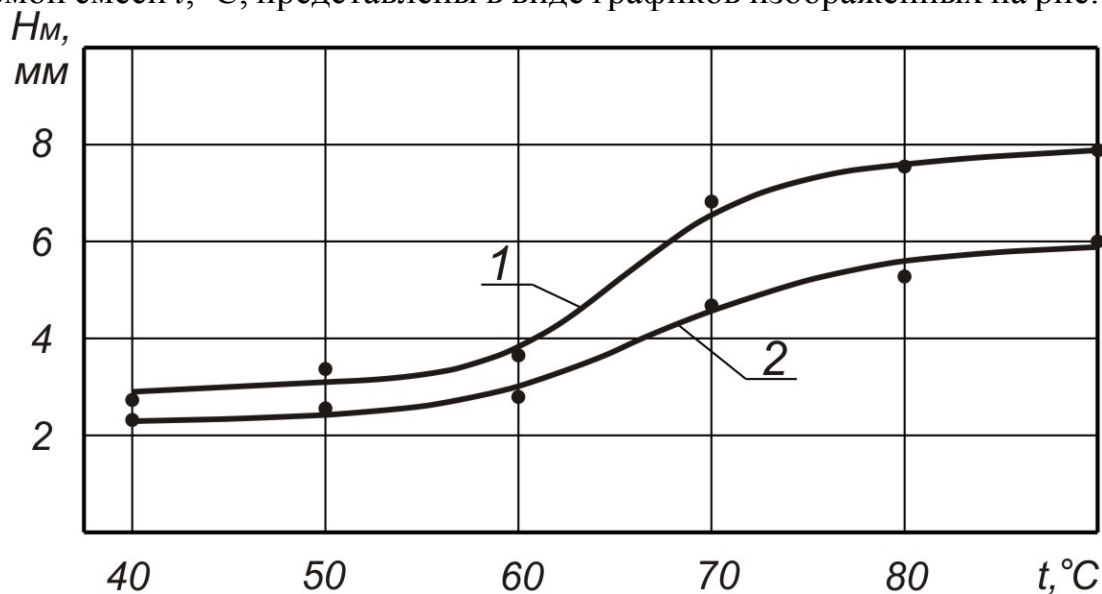


Рис. 3.2. Зависимости высоты поднятия магнетитовой суспензии H_M под действием постоянного магнита от температуры t , °С, обрабатываемой смеси: 1 – подщелачивающий реагент NaOH; 2 – подщелачивающий реагент Ca(OH)₂

Результаты экспериментальных исследований зависимости продолжительности процесса генерирования магнетитовой суспензии T , мин, от величины pH обрабатываемой смеси представлены в виде графиков, изображенных на рис. 3.3.

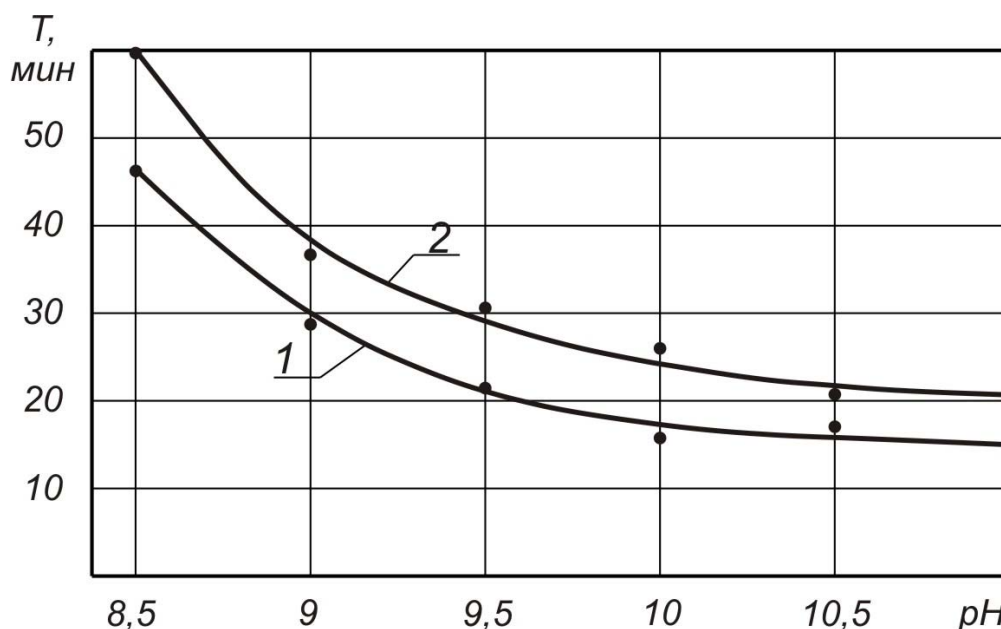


Рис. 3.3. Зависимости продолжительности процесса генерирования магнетитовой суспензии T , мин, от величины pH обрабатываемой смеси:

1 – подщелачивающий реагент NaOH; 2 – подщелачивающий реагент Ca(OH)₂

Анализируя графики, представленные на рис.3.2. и 3.3, можно сделать следующие выводы:

1. При повышении температуры обрабатываемой смеси ферромагнитные свойства получаемой магнетитовой суспензии возрастают;

2. Наиболее значимое увеличение ферромагнитных свойств магнетитовой суспензии наблюдается при повышении температуры обрабатываемой смеси с 60 °С до 70 °С;

3. Использование в качестве подщелачивающего реагента каустической соды позволяет получить магнетитовую суспензию, обладающую более выраженными ферромагнитными свойствами по сравнению с магнетитовой суспензией, полученной при использовании гашеной извести;

4. Снижение ферроматнитных свойств суспензии при использовании гашеной извести может быть объяснено образованием гидроксида кальция, не обладающей ферромагнитными свойствами;

5. Повышение величины pH обрабатываемой смеси с 8,5 до 11 при использовании в качестве подщелачивающего реагента каустической соды позволяет сократить продолжительность процесса генерирования магнетитовой суспензии с 46 до 14 минут.

3.2. Исследования технологии доочистки сточных вод гальванопроизводств на скорых фильтрах с использованием магнетитовой суспензии

3.2.1. Объект исследований, программа и методика проведения исследований технологии доочистки сточных вод гальванопроизводств с использованием магнетитовой суспензии

3.2.1.1. Объект исследований

Объектом исследований в данном цикле работ являлись сточные воды гальванопроизводств ПО «Старт» г. Заречный Пензенской области, прошедшие предварительную очистку на станции нейтрализации.

Содержание взвешенных веществ в сточных водах, поступающих со станции нейтрализации, за период исследований колебалось в пределах $C_{вв}=9-12$ мг/л. Величина показателя ХПК изменялась в пределах 30-56 мг/л. Концентрации ионов тяжелых металлов, содержащихся в сточных водах, прошедших предварительную очистку, приведены в табл. 3.1.

Т а б л и ц а 3.1

Концентрация ионов тяжелых металлов содержащихся в сточных водах гальванопроизводств ПО «Старт», прошедших предварительную очистку

Загрязняющие ингредиенты	Единица измерения	Пределы колебаний концентрации	Среднее значение за период исследований
1	2	3	4
Zn^{2+}	мг/л	0,22-0,31	0,26
Ni^{2+}	мг/л	0,24-0,32	0,28
Cu^{2+}	мг/л	0,35-0,39	0,37
$Fe_{общ}$	мг/л	0,45-0,52	0,49

Целью проведения данного этапа исследований являлось определение эффективности метода доочистки сточных вод гальванопроизводств с использованием магнетитовой суспензии и оптимизация его технологических характеристик.

3.2.1.2. Описание установки для проведения исследований технологии доочистки сточных вод гальванопроизводств с использованием магнетитовой суспензии

Исследования технологии доочистки сточных вод гальванопроизводств проводились на полупроизводственной установке, смонтированной в помещении локальных очистных сооружений ПО «Старт». Схема полупроизводственной установки представлена на рис. 3.4.

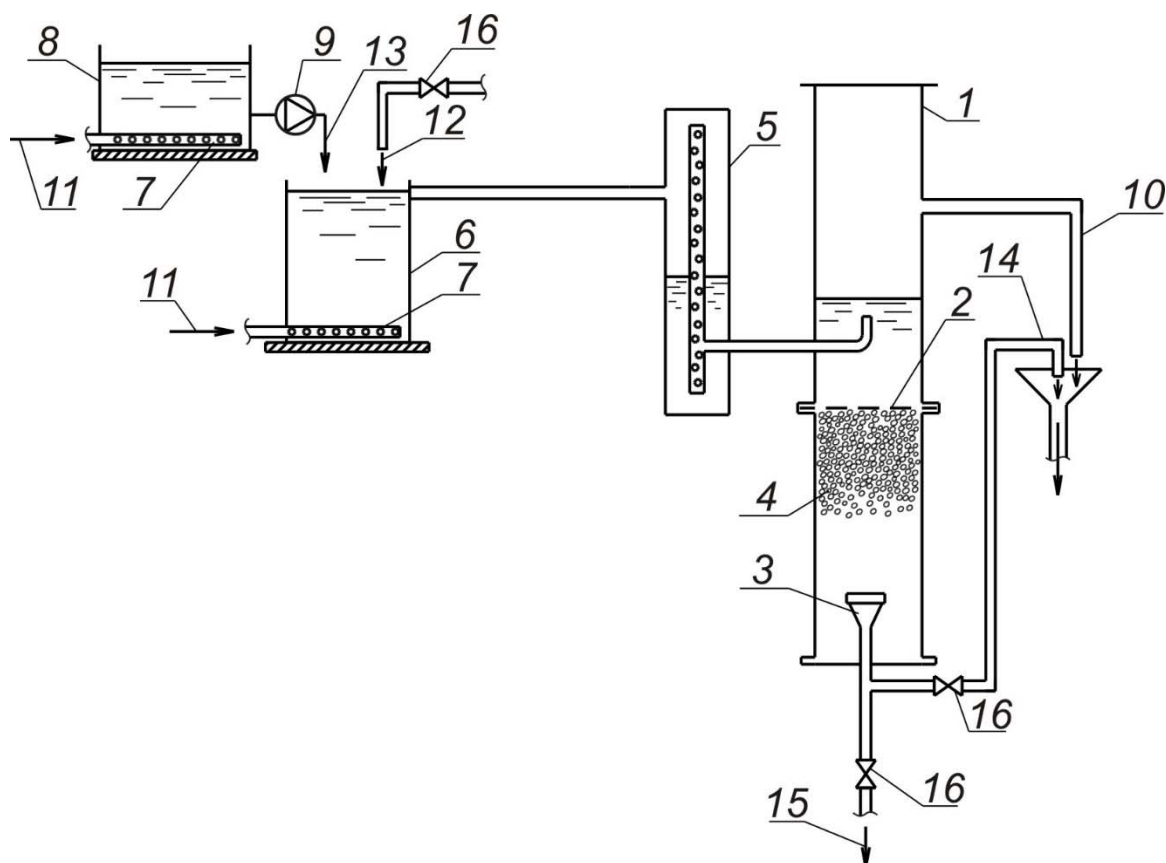


Рис. 3.4. Схема полупроизводственной установки для исследования технологии доочистки сточных вод гальванопроизводств:

- 1 – скорый фильтр; 2 – поддерживающая сетка; 3 – дренажная система;
- 4 – зернистая загрузка из вспененного полистирола; 5 – воздухоотделитель;
- 6 – реактор; 7 – система пневматического перемешивания; 8 – бак суспензии магнетита; 9 – насос-дозатор суспензии магнетита; 10 – переливной патрубок фильтра; 11 – подача сжатого воздуха в систему пневматического перемешивания; 12 – подача сточных вод на доочистку; 13 – подача суспензии магнетита; 14 – отвод очищенных сточных вод; 15 – сброс промывных вод;
- 16 – запорная арматура

Полупроизводственная установка включала в себя бак для суспензии магнетита (8), оборудованный системой пневматического перемешивания (7); насос-дозатор суспензии магнетита (9); реактор (6), оборудованный системой пневматического перемешивания (7); воздухоотделитель (5); скорый фильтр (1) с плавающей зернистой загрузкой из вспененного полистирола

(4) и дренажной системой в виде фильтроэлемента ФЭЛ-0,2-8,7-1-Н, представляющей собой щелевой колпачок из нержавеющей стали с пониженным гидравлическим сопротивлением, изготовленный по ТУ 3113-02-04688393-96. Скорый фильтр (1) представляет собой фильтровальное сооружение конструкции ФПЗ-3 с направлением фильтруемого потока сверху вниз, использующего принцип фильтрации через слой плавающей загрузки повышенной грязеемкости с убывающей по направлению фильтрации крупностью фильтрующего материала.

3.2.1.3. Программа и методика проведения исследований технологии доочистки сточных вод гальванопроизводств с использованием магнетитовой суспензии

Программа данного этапа исследований предусматривала изучение процесса обработки сточных вод гальванопроизводств ПО «Старт», прошедших предварительную очистку на локальных очистных сооружениях, суспензией магнетита с последующим их фильтрованием через скорый фильтр с плавающей загрузкой из вспененного полистирола.

В ходе проведения данного этапа исследований решались следующие задачи:

1. Определение целесообразности использования магнетитовой суспензии для доочистки сточных вод гальванопроизводств ПО «Старт»;
2. Выявление зависимости эффективности процесса доочистки сточных вод гальванопроизводств от дозы магнетитовой суспензии;
3. Установление влияния скорости фильтрации сточных вод гальванопроизводств, обработанных магнетитовой суспензией, на эффективность процесса доочистки.

В ходе проведения исследований процесса доочистки сточных вод ПО «Старт» использовалась магнетитовая суспензия, полученная из раствора железного купороса, имеющего концентрацию 100 г/л (по товарному продукту) при температуре 70 °С. В качестве подщелачивающего реагента применялась каустическая сода. Приготовленная суспензия заливалась в бак (8) (рис. 3.4), откуда насосом-дозатором (9) дозировалась в реактор (6). Сточные воды в реактор (6) подавались по трубопроводу (12). Перемешивание магнетитовой суспензии в баке (8) и реакторе (6) осуществлялось сжатым воздухом через барботёр (7). Продолжительность контакта сточных вод с магнетитовой суспензией в реакторе (6), в соответствии с рекомендациями [70], составляла 30 минут. Из реактора (6) сточные воды самотеком поступали в воздухоотделитель (5) и фильтр (1). Расход сточных вод, поступающих на фильтр, регулировался вентилем (14), установленным на линии сброса части потока обрабатываемых сточных вод в канализацию (17). Расход жидкости, поступающей по трубопроводам (12) и (17) контролировался объёмным методом. Отбор очищенных сточных вод на анализ производился

из патрубка (14). Качество очищенных сточных вод на протяжении всего фильтроцикла изменялось незначительно. Фильтр выводили на промывку при повышении уровня жидкости в надфильтровом пространстве до уровня переливного патрубка (10). Промывка фильтра осуществлялась объемом сточных вод, накопленном в надфильтровом пространстве. Промывные воды отводились по патрубку (15).

3.2.2. Методика проведения химического анализа сточных вод

В процессе проведения исследования технологии доочистки сточных вод гальванопроизводств с использованием магнетитовой суспензии контролировалось содержание в сточных водах следующих ионов тяжелых металлов: железо; медь; цинк; никель.

Для определения содержания в сточных водах общего железа использовался колориметрический метод с применением 1,10-фенантролина [21]. Метод основан на том, что ионы железа (II) образуют с 1,10-фенантролином оранжево-красные комплексные ионы, в которых один ион Fe^{2+} соединен с тремя молекулами 1,10-фенантролина. Для определения общего содержания железа предварительно восстанавливают железо (III) гидрохлоридом гидроксилamina. Определение железа (II) в пробе проводят без добавления гидроксилamina. Окраска очень устойчива (более 6 месяцев) и не зависит от pH в границах 2-9. Измерение оптической плотности проводят при $\lambda = 510$ нм. Молярный коэффициент светопоглощения около $11 \cdot 10^3$.

В ходе определения содержания общего железа в сточных водах применялись следующие реагенты: гидрохлорид 1,10-фенантролина, 0,5%-й раствор в воде; гидрохлорид гидроксилamina, 10%-й раствор; ацетат натрия, 25%-й раствор; хлористоводородная кислота, х.ч., разбавленная (1:9); соль железа, стандартные растворы. *Основной раствор.* Растворяли 0,8634 г железоммонийных квасцов ч.д.а. $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в дистиллированной воде, прибавив 2 мл концентрированной хлористоводородной кислоты, и разбавляли водой до 1 л. В 1 мл этого раствора содержалось 0,100 мг железа. *Рабочий раствор.* Разбавляли 50,0 мл основного стандартного раствора дистиллированной водой до 1 л. Применяли каждый раз свежеприготовленный раствор; в 1 мл этого раствора содержалось 0,005 мг железа.

Ход определения. Определение общего содержания железа. В коническую колбу емкостью 100 мл помещали такой объем анализируемой пробы, чтобы в нем содержалось 0,0025–0,1 мг железа, подкисляли, добавляя 1–2 мл хлористоводородной кислоты (если проба не была достаточно кислой), и кипятили до растворения всех соединений железа. Затем охлаждали и переносили раствор в мерную колбу емкостью 50 мл. После этого пробу нейтрализовали по бромфеноловому синему или метиловому оранжевому (pH \approx 3,5) раствором ацетата натрия. Необходимое количество последнего

находили, титрируя им другую порцию пробы такого же объема и так же обработанную.

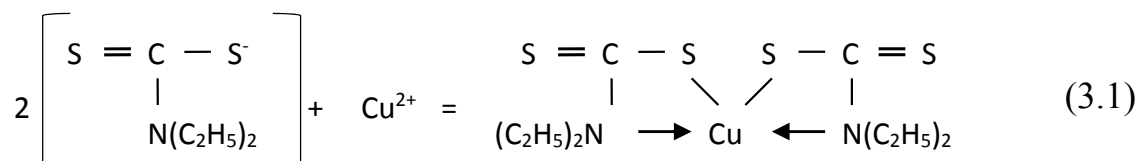
Затем приливали 1 мл раствора гидрохлорида гидроксилamina, 1 мл раствора гидрохлорида фенантролина, давали постоять 1 ч, разбавляли дистиллированной водой до метки и перемешивали.

Оптическую плотность полученного раствора измеряли в кювете с толщиной слоя 1 см, пользуясь зелеными светофильтрами ($\lambda = 510$ нм) и, поместив в другую кювету раствор, полученный в холостом опыте, проведенном с дистиллированной водой и всеми примененными реактивами. Раствор холостого опыта обычно был несколько окрашенным, так как и очень чистые реактивы содержали следы железа.

Результат определения находили по калибровочной кривой, для построения которой отбирали 0,5; 1,0; 2,0 ... 20,0 мл рабочего стандартного раствора соли железа и обрабатывали каждый раствор, как в ходе определения.

Определение содержания в сточных водах меди проводилось колориметрически с применением диэтилдитиокарбамата натрия [22].

Метод основан на том, что ионы меди реагируют с диэтилдитиокарбаматом натрия $(C_2H_5)_2NCS_2Na$ с образованием коричневого внутрикомплексного соединения, которое растворяется в четыреххлористом углероде, окрашивая его в желто-коричневый цвет:



Оптическая плотность получаемых растворов в широких пределах пропорциональна концентрации меди. Четыреххлористым углеродом можно экстрагировать как из слабокислой, так и аммиачной среды, но при использовании последней и добавления цитрата аммония и ЭДТА полнее устраняется мешающее влияние других катионов. В этих условиях в реакцию с диэтилдитиокарбаматом помимо меди вступают лишь висмут, серебро и ртуть. Однако комплексы серебра и ртути практически бесцветны и на определение меди не влияют. Комплекс висмута окрашивает CCl_4 в желтый цвет, но окраска эта по своей интенсивности в 15 раз слабее окраски, получаемой от раствора комплекса меди той же концентрации. В большинстве случаев этим мешающим влиянием висмута можно пренебречь, если же последнего много – рассчитать поправку и ввести ее в результат определения меди.

В случае присутствия цианидов или больших количеств органических веществ, рекомендовано проводить предварительную обработку пробы для их разрушения.

В ходе определения содержания меди в сточных водах применялись следующие реагенты:

Диэтилдитиокарбамат натрия, 1%-й раствор. Растворяли 1 г диэтилдитиокарбамата натрия ч.д.а. в небольшом количестве дистиллированной воды, фильтровали и доводили объем раствора дистиллированной водой до 100 мл; раствор хранили в склянке из темного стекла; он был устойчив около месяца.

Аммиак ч.д.а. Концентрированный раствор разбавляли в отношении 1:1.

Четыреххлористый углерод, ч.д.а. Его можно заменить хлороформом, но первый предпочтительнее вследствие меньшей летучести и значительно меньшей растворимости в воде.

Цитрат аммония ч.д.а., 40%-й раствор.

ЭДТА (двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), примерно 0,1 М раствор. Растворяли 37,2 г комплексона III в дистиллированной воде и доводили ею объем до 1 л.

Сульфат меди, стандартный раствор. *Основной раствор.* Растворяли 0,200 г медной фольги или медной проволоки ч.д.а. в 10 мл разбавленной (1:1) азотной кислоты. После растворения приливали 1 мл концентрированной серной кислоты ч.д.а. и выпаривали до появления паров серной кислоты. Объем раствора дополняли при 20 °С до 1 л; 1 мл раствора содержал 0,200 мг меди.

Рабочий раствор I. Разбавляли 250 мл основного раствора до объема 1 л. Применяли всегда свежеприготовленный раствор; 1 мл раствора содержал 0,050 мг меди.

Рабочий раствор II. Разбавляли 20,0 мл рабочего раствора I до 1 л. Применяли всегда свежеприготовленный раствор; 1 мл раствора содержал 0,001 мг меди.

Для приготовления всех реактивов, для разбавления пробы и для мытья использованной посуды применяли бидистиллят, полученный в приборе из стекла.

Калибровочный график. В делительные воронки помещали 0; 2,0; 3,0; 10,0; 20,0; 40,0; 60,0; 100,0 мл стандартного рабочего раствора II и доводили объемы бидистиллятом до 100 мл, получая так серию стандартных растворов с содержанием 0; 0,02; 0,05; 0,10; ... 1,00 мг меди в 1 л. Стандартные растворы обрабатывали описанным выше способом. Из значений измеренных оптических плотностей вычитали значение оптической плотности холостого определения и строили график в координатах оптическая плотность – концентрация меди.

Ход определения. В делительную воронку емкостью 250–500 мл помещали 100–250 мл пробы, либо первоначальной, либо предварительно разбавленной или сконцентрированной выпариванием так, чтобы во взятом объеме содержалось 0,005–0,1 мг меди. Очень кислые или очень щелочные пробы нейтрализовали соответственно разбавленным раствором едкого

натра или хлористоводородной кислоты. На каждые 100 мл пробы прибавляли 5 мл раствора цитрата аммония, 10 мл раствора ЭДТА, 10 мл раствора аммиака и 10 мл четыреххлористого углерода. Сильно встряхивали около 1 мин, давали смеси расслоиться и удаляли нижний слой четыреххлористого углерода. Если он окрашен, обработку четыреххлористым углеродом повторяли. Так удалялись растворимые в CCl_4 органические вещества, которые своей окраской могли бы помешать определению. Затем к водному раствору приливали 10 мл CCl_4 и 10 мл раствора диэтилдитиокарбамата натрия. Встряхивали 2–3 мин, давали отделиться слою CCl_4 и сливали его в мерную колбу емкостью 25 мл, пропуская через маленький фильтр средней плотности или через слой обычной ваты. Наливали в делительную воронку 2 мл CCl_4 и тотчас же сливали в мерную колбу, ополаскивая таким способом трубку воронки и отверстие крана. Экстракцию повторяли таким же способом, налив в делительную воронку еще 10 мл CCl_4 . Собранные в мерной колбе экстракты доливали четыреххлористым углеродом до метки и перемешивали.

Измерение оптической плотности полученного раствора ($\lambda=420\text{--}430$ нм; толщина слоя 1–5 см) проводили возможно быстрее, чтобы не дать испариться растворителю. Мерную колбу с экстрактом следует защищать от солнечного света. Проводили холостой опыт с дистиллированной водой вместо пробы и результат его вычитали из результата определения.

Расчет. Содержание меди (x) в мг/л вычисляли по формуле

$$x = \frac{c \cdot V_2}{V_1}, \quad (3.2)$$

где c – концентрация меди, найденная по калибровочному графику, мг/л;

V_1 – объем пробы, взятой для анализа, мл;

V_2 – объем, до которого была разбавлена или сконцентрирована проба, мл.

Определение содержания в сточных водах цинка проводили колориметрически дитизоновым методом [20].

Метод основан на том, что цинк образует с дитизоном красное комплексное соединение, экстрагируемое четыреххлористым углеродом. Подобным же образом реагируют еще около 20 металлов, но если реакцию проводить при рН от 4,0 до 5,5 в присутствии требуемого количества тиосульфата натрия, то она становится достаточно специфичной для цинка. Концентрация цинка должна быть в пределах 0,05–0,50 мг/л.

Метод исключительно чувствителен (молярный коэффициент светопоглощения равен $94 \cdot 10^3$), поэтому было необходимо особо тщательно следить за чистотой реактивов и посуды. Реактивы, включая дистиллированную

воду, подвергали специальной очистке от следов цинка, использовали посуду, которая служила только для этих определений, и также основательно ее промывали.

В ходе определения содержания цинка в сточных водах применялись следующие реагенты:

Дистиллированная вода, дважды перегнанная, не содержащая цинка (проверка с помощью дитизона). Этой водой пользовались при приготовлении и разбавлении всех реактивов.

Хлорид цинка, стандартные растворы. *Основной раствор.* Растворили 0,100 г металлического цинка в 1 мл разбавленной (1:1) хлористоводородной кислоты и доводили до 1 л дистиллированной водой. 1 мл этого раствора содержал 0,100 мг цинка.

Рабочий раствор. Разбавляли 10,00 мл основного раствора до 1 л дистиллированной водой, не содержащей цинка, 1 мл полученного раствора содержал 1 мкг Zn^{2+} .

Хлористоводородная кислота, приблизительно 1 н. Концентрированную кислоту ч.д.а. разбавляли дистиллированной водой в отношении 1:1 и перегоняли. Смешивали 90 мл отгона с 400 мл дистиллированной воды, не содержащей цинка.

Дитизон. *Раствор I.* В 1 л четыреххлористого углерода растворяли 0,10 г дитизона. Раствор хранили в склянке темного стекла, поместив ее в холодильник. Если имелись сомнения в качестве реактива или раствор хранился слишком долго, проводили следующую проверку. Взбалтывали 10 мл приготовленного раствора с 10 мл разбавленного (1:99) раствора аммиака. Если нижний слой CCl_4 был лишь слабо окрашенным в желтый цвет, реактив находился в хорошем состоянии. В противном случае реактив очищали.

Раствор II. Разбавляли 1 объём раствора дитизона I с 9 объёмами четыреххлористого углерода. Раствор хранили в темной склянке в холодильнике. В таких условиях он сохранялся 3 – 4 недели.

Буферный ацетатный раствор. Приготавливали два раствора:

А) В 250 мл дистиллированной воды растворяли 68 г ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$.

Б) Концентрированную уксусную кислоту плотностью 1,06 г/см³ разбавляли дистиллированной водой в отношении 1:7.

Смешивали равные объемы растворов А и Б и экстрагировали смесь раствором дитизона II порциями по 10 мл до тех пор, пока не получался экстракт зеленого цвета. Затем извлекали избыток дитизона, экстрагируя его четыреххлористым углеродом.

Тиосульфат натрия, раствор. Растворили 25 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в 100 мл дистиллированной воды и очищали от следов цинка обработкой раствором дитизона II, как описано выше.

Четыреххлористый углерод, ч.д.а.

Цитрат натрия, раствор. Растворяли 10 г $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 90 мл дистиллированной воды, не содержащей цинка, и очищали от цинка, как описано выше (см. «Буферный ацетатный раствор»).

Этот раствор применялся для окончательной промывки всей посуды после обработки ее сначала разбавленной (1:1) азотной кислотой, потом дистиллированной водой.

Калибровочный график. В ряд тщательно промытых, как указано выше, делительных воронок емкостью 125 мл помещали 0; 0,50; 1,00; ... 5,00 мл разбавленного раствора соли цинка, что отвечало содержанию 0; 0,50; 1,00; ... 5,00 мкг цинка. Разбавляли каждый раствор до 10 мл дистиллированной водой, не содержащей цинка, наливали по 5 мл ацетатного буферного раствора и по 1 мл раствора тиосульфата натрия. Хорошо перемешивали. Раствор в этот момент должен иметь $\text{pH} = 4-5,5$. Затем в каждую делительную воронку наливали по 10,0 мл раствора дитизона II, закрывали их пробками и сильно взбалтывали 4 мин. Давали слоям разделиться. Трубки делительных воронок высушивали изнутри полосками фильтровальной бумаги, спускали каждый слой CCl_4 в кювету с толщиной слоя 1–5 см и измеряли оптическую плотность при $\lambda = 535$ нм. По результатам измерения строили калибровочный график.

Ход определения. Пробу предварительно так обрабатывали, чтобы в 10 мл ее содержалось 0,5–5,0 мкг цинка, разбавляя ее дистиллированной водой или выпаривая в кварцевой чашке. Приводили pH к 2–3, добавляя хлористоводородную кислоту. Если проба слишком кислая (была подкислена хлористоводородной кислотой при отборе с целью консервирования), то избыток кислоты удалялся выпариванием пробы досуха в кварцевой чашке. Это было лучше чем нейтрализация аммиаком или щелочью, так как эти реактивы обычно содержат в себе цинк.

Отбирались 10 мл подготовленной таким способом пробы, переносились в делительную воронку и дальше поступали, как при построении калибровочного графика. Проводили холостой опыт с 10 мл дистиллированной воды.

Расчет. Содержание цинка (x) в мг/л вычисляли по формуле

$$x = \frac{a}{V}, \quad (3.3)$$

где a – содержание цинка в пробе, найденное по калибровочному графику, с поправкой на холостой опыт, мкг;

V – объем пробы, взятой для анализа, мл.

Определение содержания в сточных водах никеля проводили колориметрически с добавлением диметилглиоксима [77].

Метод основан на том, что при добавлении к щелочному раствору соли никеля диметилглиоксима и какого-нибудь окислителя, например брома,

раствор окрашивается в красный цвет. При этом образуется диметилглиоксимат четырехвалентного никеля.

Никель можно определять в концентрациях от 0,02 до 10 мг/л. Молярный коэффициент светопоглощения равен $13 \cdot 10^3$.

Мешают определению железа, хром и медь. Для удаления железа прибавляли к пробе 2 мл 3%-й перекиси водорода, нагревали, осаждали гидроксид железа (III) раствором аммиака и отфильтровывали выпавший осадок. Хромат- и бихромат-ионы восстанавливали в кислой среде восстановителем (спиртом, сульфитом), осаждали гидроксид хрома (III) вместе с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ аммиаком и отфильтровывали осадок.

В ходе определения содержания никеля в сточных водах применялись следующие реагенты:

Диметилглиоксим, 1%-й спиртовой раствор или раствор 1,2 г натриевой соли диметилглиоксима в 100 мл воды.

Стандартный раствор соли никеля. Растворяли 0,0478 г сульфата никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или 0,0495 г нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде и разбавляли до 1 л. Отбрав 50 мл полученного раствора, переносили в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляли дистиллированной водой до метки и перемешивали. 1 мл полученного раствора содержал 0,002 мг (2 мкг) никеля. Этот последний раствор надо готовить перед самым его применением.

Бром, насыщенный водный раствор.

Аммиак, водный раствор плотностью 0,91 г/см³.

Калибровочный график. Отбирали 0; 1,0; 5,0; 10,0; ... 50 мл стандартного раствора соли никеля с содержанием соответственно 0; 2; 10; ... 100 мкг никеля, разбавляли или упаривали каждый раствор до 10 мл и дальше продолжали, как при анализе пробы. По результатам измерения оптических плотностей строили калибровочный график в координатах: содержание никеля в отобранном объеме стандартного раствора, мкг – оптическая плотность.

Ход определения. Отбирали такой объем пробы, чтобы в нем содержалось от 2 до 100 мкг никеля, и, если проба содержала железо, хром или медь, удаляли эти металлы, как указано выше. Затем упаривали раствор до 10 мл, прибавляли 2 мл насыщенного раствора брома в воде, перемешивали и количественно переносили в мерную колбу емкостью 25 мл. Приливали 3 мл раствора аммиака, 1 мл раствора диметилглиоксима, разбавляли дистиллированной водой до метки и перемешивали. Одновременно проводили холостой опыт с 10 мл дистиллированной воды, к которой прибавляли все перечисленные выше реактивы и также разбавляли до 25 мл.

Измеряли оптическую плотность полученного окрашенного раствора по отношению к раствору холостого опыта при $\lambda = 450$ нм и толщине слоя в кювете 1 см.

Расчет. Содержание никеля (x) в пробе в мг/л находили по уравнению

$$x = \frac{a \cdot 1000}{V \cdot 1000}, \quad (3.4)$$

где a – содержание никеля, найденное по калибровочной кривой, мкг;
 V – объем пробы, взятой на определение.

3.2.3. Результаты исследований технологии доочистки сточных вод гальванопроизводств с использованием магнетитовой суспензии

Результаты экспериментальных исследований зависимости содержания общего железа C_{Fe} , меди C_{Cu} , цинка C_{Zn} , никеля C_{Ni} в сточных водах, прошедших процесс доочистки, от концентрации магнетитовой суспензии C_M и скорости фильтрации V_Φ представлены на рис 3.5–3.8.

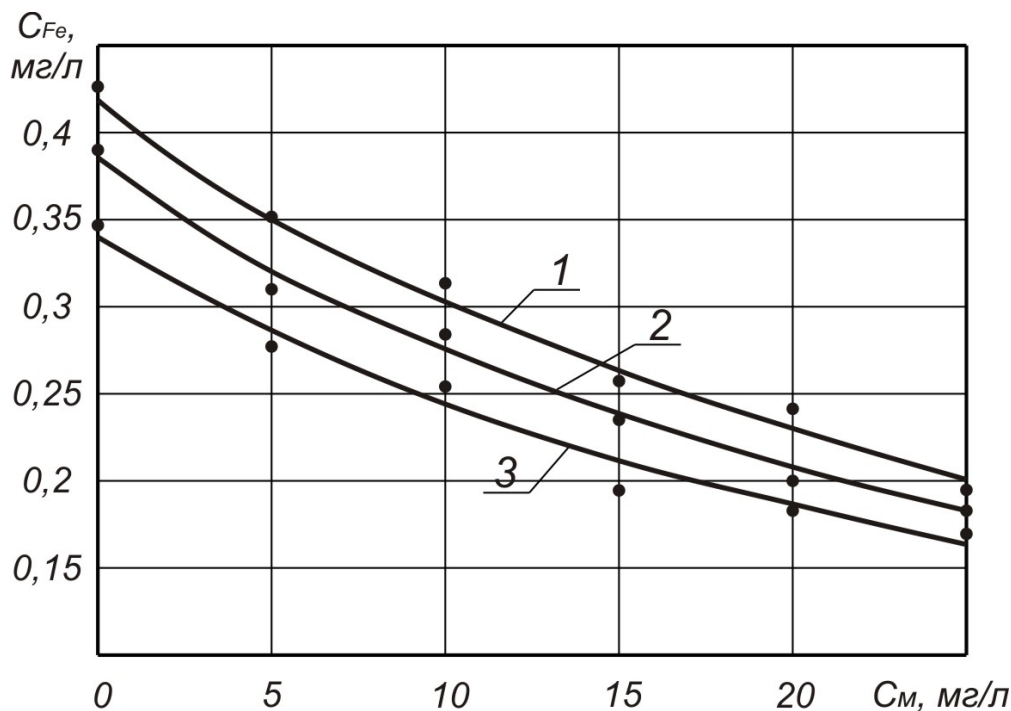


Рис. 3.5. Зависимости содержания общего железа C_{Fe} в сточных водах, прошедших процесс доочистки, от концентрации магнетитовой суспензии C_M и скорости фильтрации V_Φ :
 1 – $V_\Phi = 16$ м/ч; 2 – $V_\Phi = 12$ м/ч; 3 – $V_\Phi = 8$ м/ч

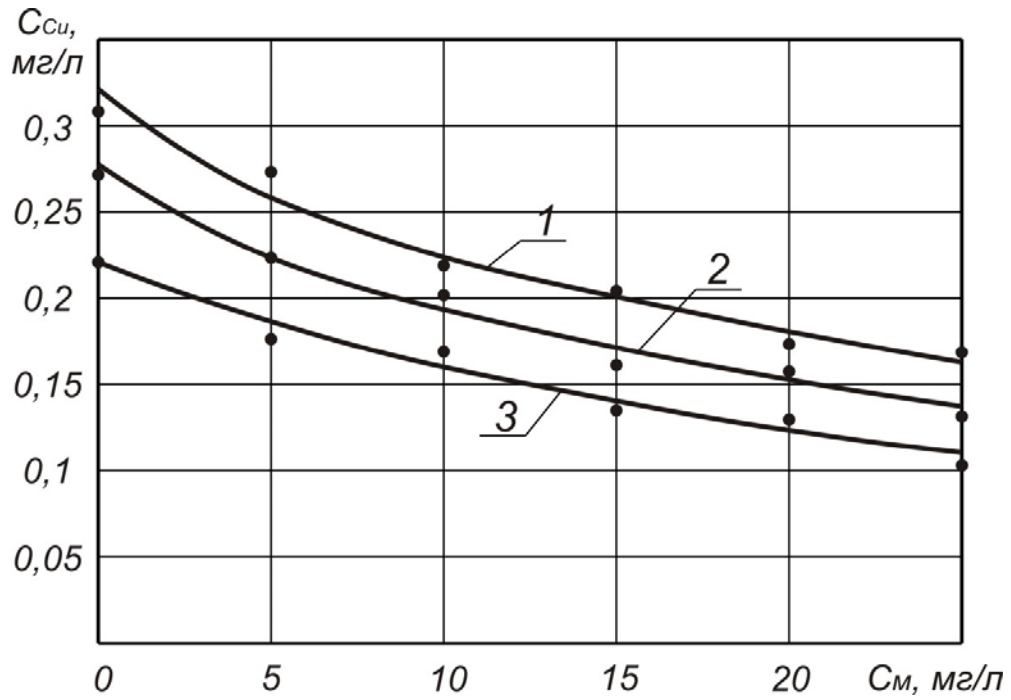


Рис. 3.6. Зависимости содержания меди C_{Cu} в сточных водах, прошедших процесс доочистки, от концентрации магнетитовой суспензии C_M и скорости фильтрации V_F :
 1 – $V_F=16$ м/ч; 2 – $V_F=12$ м/ч; 3 – $V_F=8$ м/ч

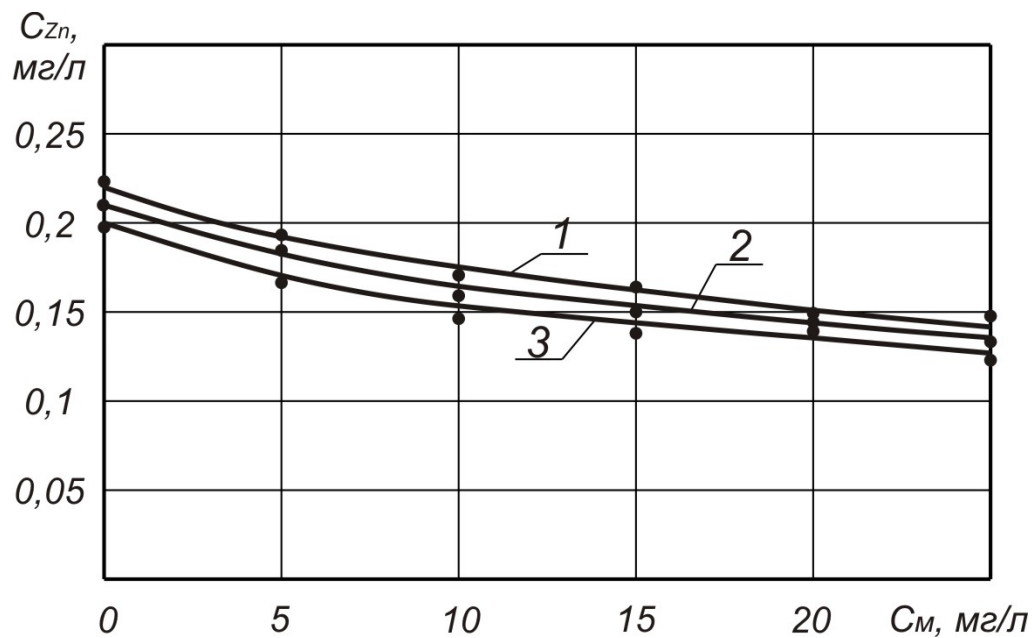


Рис. 3.7. Зависимости содержания цинка C_{Zn} в сточных водах, прошедших процесс доочистки, от концентрации магнетитовой суспензии C_M и скорости фильтрации V_F :
 1 – $V_F=16$ м/ч; 2 – $V_F=12$ м/ч; 3 – $V_F=8$ м/ч

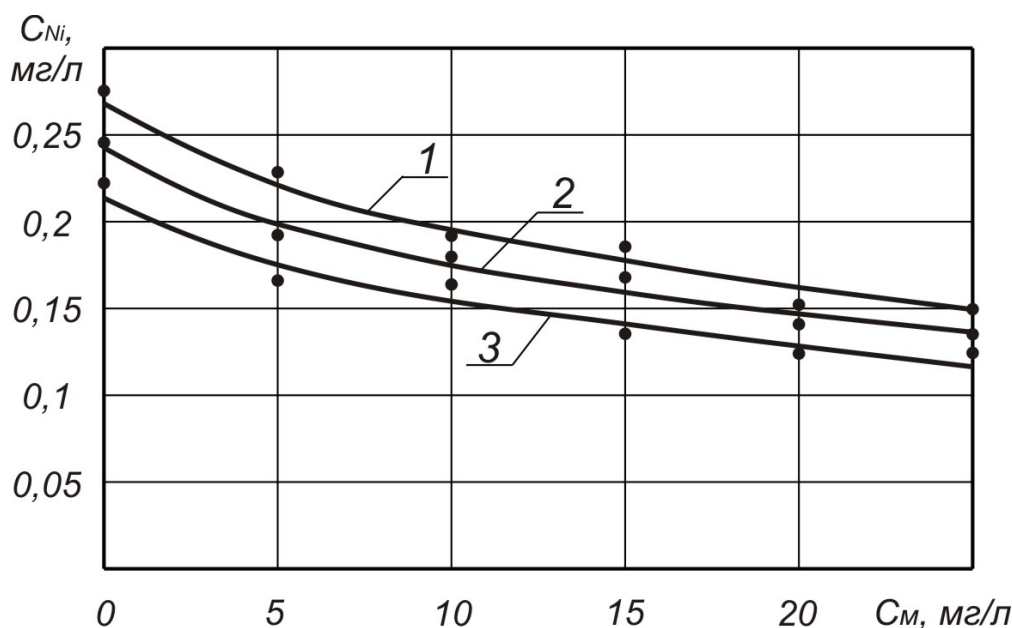


Рис. 3.8. Зависимости содержания никеля C_{Ni} в сточных водах, прошедших процесс доочистки, от концентрации магнетитовой суспензии C_M и скорости фильтрации V_{ϕ} :
 1 – $V_{\phi}=16$ м/ч; 2 – $V_{\phi}=12$ м/ч; 3 – $V_{\phi}=8$ м/ч

Анализируя графики, представленные на рис. 3.5–3.8, можно сделать следующие выводы:

1. С увеличением скорости фильтрации сточных вод с 8 до 16 м/ч эффект очистки снижался.

2. При увеличении концентрации магнетитовой суспензии в сточных водах с 5 мг/л до 25 мг/л эффект очистки сточных вод увеличивался.

3. Наиболее значимое увеличение эффекта очистки сточных вод наблюдается при повышении концентрации магнетитовой суспензии в обрабатываемых сточных водах с 15 мг/л до 20 мг/л.

4. Технология доочистки сточных вод гальванопроизводств на скорых фильтрах с использованием магнетитовой суспензии позволяет снизить концентрации ионов тяжелых металлов по: железу в 1,2–2,1 раза; меди в 1,23–2,0 раза; цинка в 1,16–1,6 раза; никеля в 1,23–1,8 раза.

5. Технология доочистки сточных вод гальванопроизводств на скорых фильтрах с использованием магнетитовой суспензии не позволяет получить требуемый эффект очистки.

3.2.4. Оценка достоверности полученных экспериментальных данных.
Разработка математических зависимостей,
описывающих процесс доочистки сточных вод
гальванопроизводств с использованием магнетитовой суспензии

Достоверность полученных экспериментальных результатов оценивалась по их воспроизводимости, полученной в трёх сериях опытов. Повторные опыты производилось в одинаковых условиях.

При оценке достоверности экспериментальных данных производились вычисления следующих показателей:

1. Среднеарифметического значения определяемого параметра X_i при числе повторенных опытов $n = 3$ ($n < 30$):

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^3 X_i}{n}. \quad (3.5)$$

2. Величины отклонения для данного измерения

$$a_i = X_i - \bar{X}. \quad (3.6)$$

3. Величины среднеквадратичной ошибки серии опытов

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 a_i^2}{n-1}}. \quad (3.7)$$

4. Ошибка репрезентативности серии опытов

$$m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}. \quad (3.8)$$

5. Погрешности серии опытов с числом степеней свободы

$$v = n - 1 = 3 - 1 = 2$$

при требовании надежности измерений $\beta = 0,95$ и показателе надежности (стандартном значении критерия Стьюдента) $T = 3,2$

$$\Delta = m \cdot T. \quad (3.9)$$

6. Коэффициента вариации серии опытов

$$K_v = \frac{100\sigma}{\bar{X}}, \%. \quad (3.10)$$

Коэффициент вариации во всех случаях не превышал значения 5 %, что свидетельствует о достоверности полученных результатов.

Обработка опытных данных позволила получить математические зависимости, описывающие процесс доочистки сточных вод гальванопроизводств с использованием магнетитовой суспензии, имеющие следующий вид:

$$C_K = C_H \cdot K_1 \cdot K_2, \quad (3.11)$$

где C_K – концентрация ионов тяжелых металлов после доочистки сточных вод (мг/л);

C_H – концентрация ионов тяжелых металлов в сточных водах, поступающих на доочистку (мг/л);

K_1 – коэффициент учитывающий снижение концентрации ионов тяжелых металлов в процессе фильтрации;

K_2 – коэффициент учитывающий снижение концентрации ионов тяжелых металлов в процессе обработки магнетитовой суспензией.

Коэффициент K_1 определяется по формуле

$$K_1 = A_1 \cdot V_{\Phi}^{B_1}, \quad (3.12)$$

где V_{Φ} – скорость фильтрования сточных вод через фильтр с зернистой загрузкой (принимается в пределах $V_{\Phi}=8-16$ м/ч);

A_1 и B_1 – эмпирические коэффициенты.

Коэффициент K_2 определяется по формуле

$$K_2 = 1 - A_2 \cdot C_M^{B_2}, \quad (3.13)$$

где C_M – концентрация магнетитовой суспензии в сточных водах, поступающих на фильтр (принимается в пределах $C_M=5-25$ мг/л);

A_2 и B_2 – эмпирические коэффициенты.

Для определения коэффициентов A_2 и B_2 формула (3.13) записывается в виде

$$K_2^* = A_2^* \cdot C_M^{B_2}, \quad (3.14)$$

где $K_2^* = K_2 - 1$.

Эмпирические коэффициенты определяются по методу наименьших квадратов:

$$B_1 = \frac{\sum_{i=1}^n \ln V_{\Phi i} \cdot \sum_{i=1}^n \ln K_{1i} - n \cdot \sum_{i=1}^n \ln V_{\Phi i} \cdot \ln K_{1i}}{\left(\sum_{i=1}^n \ln V_{\Phi i} \right)^2 - n \cdot \sum_{i=1}^n (\ln V_{\Phi i})^2}, \quad (3.15)$$

$$A_1 = \exp \frac{\sum_{i=1}^n \ln K_{1i} - B_1 \cdot \sum_{i=1}^n \ln V_{\Phi i}}{n}, \quad (3.16)$$

$$B_2 = \frac{\sum_{i=1}^n \ln C_{Mi} \cdot \sum_{i=1}^n \ln K_{2i}^* - n \cdot \sum_{i=1}^n \ln C_{Mi} \cdot \ln K_{2i}^*}{\left(\sum_{i=1}^n \ln C_{Mi} \right)^2 - n \cdot \sum_{i=1}^n (\ln C_{Mi})^2}, \quad (3.17)$$

$$A_2 = \exp \frac{\sum_{i=1}^n \ln K_{2i}^* - B_2 \cdot \sum_{i=1}^n \ln C_{Mi}}{n}. \quad (3.18)$$

При обработке экспериментальных данных по формулам (3.12–3.18) были получены следующие математические зависимости, описывающие величину снижения концентраций ионов тяжелых металлов $\bar{C} = C_K / C_H$ в процессе доочистки сточных вод:

– общего железа: $\bar{C} = 0,3954 \cdot V_{\Phi}^{0,305} \cdot (1 - 0,0531 \cdot C_M^{0,711});$

– меди: $\bar{C} = 0,1889 \cdot V_{\Phi}^{0,541} \cdot (1 - 0,0704 \cdot C_M^{0,609});$

– цинка: $\bar{C} = 0,5955 \cdot V_{\Phi}^{0,138} \cdot (1 - 0,0512 \cdot C_M^{0,609});$

– никеля: $\bar{C} = 0,3163 \cdot V_{\Phi}^{0,363} \cdot (1 - 0,0772 \cdot C_M^{0,544}).$

Оценка адекватности полученных математических зависимостей производилась по критерию Фишера. Проведенный анализ показал, что полученные математические зависимости адекватно описывают процесс доочистки сточных вод гальванопроизводств с использованием магнетитовой суспензии.

Выводы

1. Получить из раствора сульфата железа (II) магнетитовую суспензию, обладающую наиболее выраженными ферромагнитными свойствами, возможно при использовании в качестве подщелачивающего реагента каустической соды, поддерживая температуру обрабатываемой жидкости в пределах 65-70 °С и уровень рН в пределах 8,5-9.

2. При снижении скорости фильтрования с 16 м/ч до 8 м/ч и увеличении концентрации магнетитовой суспензии в обрабатываемых сточных водах с 5 до 25 мг/л эффект очистки повышается.

3. Наиболее значимое повышение эффекта очистки наблюдается при скорости фильтрования 8 м/ч и концентрации магнетитовой суспензии в обрабатываемых сточных водах 15-20 мг/л.

4. Технология доочистки сточных вод гальванопроизводств на скорых фильтрах с использованием магнетитовой суспензией позволяет снизить концентрации ионов тяжелых металлов по: железу в 1,2 – 2,1 раза; меди в 1,23 – 2,0 раза; цинка в 1,16 – 1,6 раза; никеля в 1,23 – 1,8 раза.

5. Технология доочистки сточных вод гальванопроизводств на скорых фильтрах с использованием магнетитовой суспензии не позволяет получить эффекта очистки, требуемого при сбросе сточных вод в городскую канализационную сеть.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОПРОИЗВОДСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУЛЬФИДСОДЕРЖАЩИХ РЕАГЕНТОВ-ОСАДИТЕЛЕЙ

4.1. Объект исследований, программа и методика проведения лабораторных исследований технологии очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием сульфидсодержащих реагентов-осадителей

4.1.1. Объект исследований

Объектом исследования в данном цикле работ являлись сточные воды гальванопроизводств ОАО «Радиозавод» г. Пензы.

Содержание взвешенных веществ в сточных водах гальванопроизводств ОАО «Радиозавод» за период исследований колебалось в пределах $C_{ВВ}=12-27$ мг/л. Величина показателя ХПК изменялась в пределах 41-64 мг/л. Концентрации ионов тяжелых металлов приведены в табл. 4.1.

Т а б л и ц а 4.1

Концентрации ионов тяжелых металлов, содержащихся
в сточных водах гальванопроизводств ОАО «Радиозавод»

Загрязняющие показатели	Единица измерения	Пределы колебаний концентраций	Среднее значение за период исследований
1	2	3	4
Zn^{2+}	мг/л	1,8 – 3,9	2,7
Ni^{2+}	мг/л	2,3 – 6,4	4,8
Cu^{2+}	мг/л	4,5 – 11,2	8,1
$Fe_{общ}$	мг/л	3,1 – 7,6	5,2

Целью проведения данного этапа исследований являлось определение эффективности метода очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием сульфидсодержащих реагентов-осадителей и оптимизация его технологических характеристик.

4.1.2. Описание установки для проведения исследований технологии очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием сульфидсодержащих реагентов-осадителей

Исследования технологии очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием сульфидсодержащих реагентов-осадителей проводилось на полупроизводственной установке, смонтированной в помещении локальных очистных сооружений ОАО «Радиозавод». Схема полупроизводственной установки представлена на рис. 4.1.

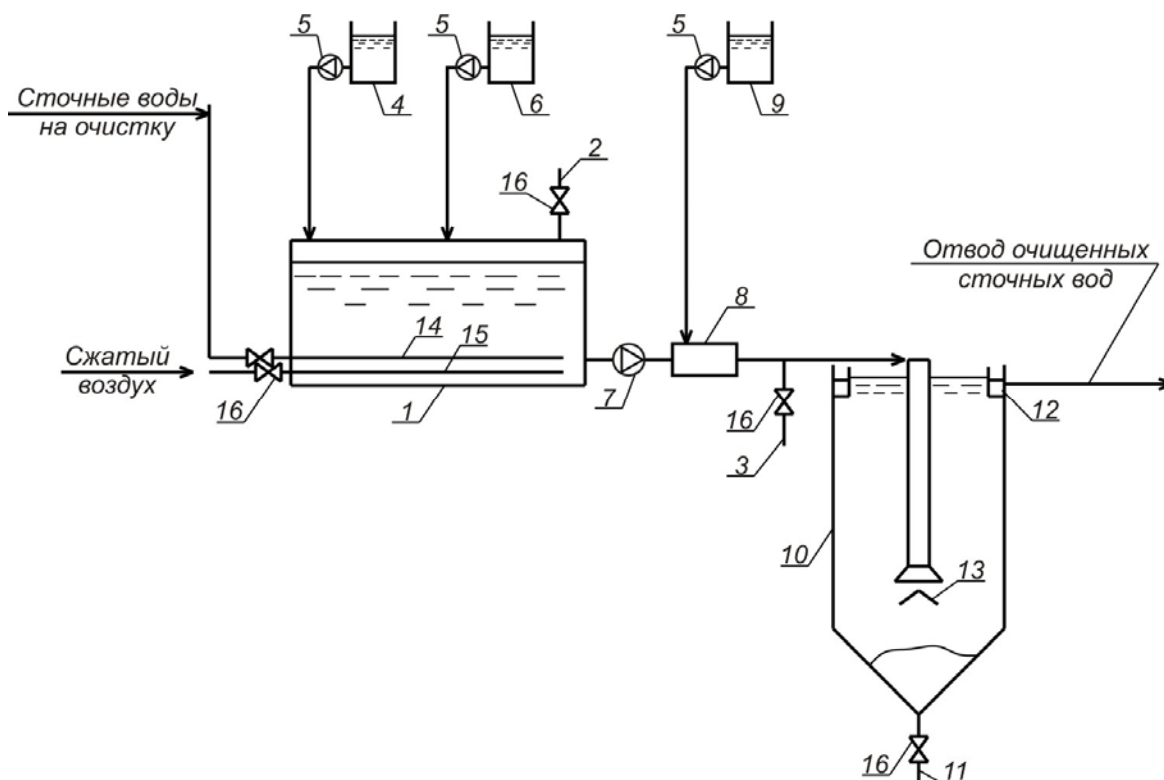


Рис. 4.1. Схема полупроизводственной установки для исследования технологии очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием сульфидсодержащих реагентов-осадителей:
1 – реактор; 2 – воздушный патрубок; 3 – патрубок для отбора проб;
4 – расходный бак гашеной извести; 5 – насос-дозатор; 6 – расходный бак реагента-осадителя; 7 – центробежный насос; 8 – смеситель;
9 – расходный бак флокулянта; 10 – вертикальный отстойник;
11 – патрубок для удаления осадка; 12 – лоток для сбора осветленных сточных вод; 13 – отражающий щит; 14 – система подачи сточных вод в реактор; 15 – система пневматического перемешивания;
16 – запорная арматура

Полупроизводственная установка включала в себя реактор (1), оборудованный системой пневматического перемешивания (15); расходные баки известкового молока (4), реагента-осадителя (6), флокулянта (9); насосы-дозаторы (5); центробежный насос (7); смеситель (8); вертикальный отстойник (10).

4.1.3. Программа и методика проведения исследований технологии очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием сульфидсодержащих реагентов-осадителей

Исследования технологии очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием сульфидсодержащих реагентов-осадителей проводились в два этапа.

Программа первого этапа исследований предусматривала обработку сточных вод гальванопроизводств сульфидсодержащим реагентом METALSORB ZT, производимого компанией SNF FLOERGER SA (Франция).

Реагент METALSORB ZT представлял собой химическое соединение, относящееся к классу дитиокарбаматов, содержащих сульфидную группу, привитую на органическую молекулу.

Программа второго этапа исследований предусматривала обработку сточных вод гальванопроизводств сульфидом натрия (Na_2S).

В ходе проведения исследований решались следующие задачи:

1. Определение целесообразности использования сульфидсодержащих реагентов-осадителей для очистки сточных вод гальванопроизводств;
2. Установление влияния дозы флокулянта (полиакриламида АК-631) на седиментативные свойства микрохлопьев, образующихся в процессе реагентной обработки сточных вод гальванопроизводств;
3. Выявление зависимости эффективности процесса очистки сточных вод гальванопроизводств от вида и дозы реагента-осадителя.

Сточные воды гальванопроизводств самотеком подавались в реактор 1. Перемешивание жидкости в реакторе осуществлялось при помощи системы пневматического перемешивания 15. Насосом-дозатором 5 из расходного бака 4 в реактор 1 дозировалось известковое молоко до достижения величины $\text{pH}=9,8$. Затем из расходного бака 6 в реактор насосом-дозатором подавался реагент-осадитель. Продолжительность обработки сточных вод реагентом-осадителем – 10 минут. Обработанные в реакторе 1 сточные воды центробежным насосом 7 через смеситель гидравлического типа 8 подавались в вертикальный отстойник 10. Из расходного бака 9 насосом-дозатором 5 в смеситель 8 дозировался 0,5% раствор флокулянта (полиакриламида АК-631). Через патрубок 3 в стандартный литровый цилиндр отбирались сточные воды, прошедшие флокуляционную обработку, и определялась гидравлическая крупность образующихся хлопьев. Осветленные в отстойнике 10 сточные воды собирались лотком 12 и сбрасывались в канализацию. Часть осветленных сточных вод отбиралась на химический анализ.

4.2. Результаты исследований технологии очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием сульфидсодержащих реагентов-осадителей

Результаты экспериментальных исследований зависимости величины гидравлической крупности хлопьев, образующихся в сточных водах гальванопроизводств, обработанных реагентом-осадителем METALSORB ZT, от дозы реагента-осадителя и дозы флокулянта (полиакриламида марки АК-631) представлены в виде графиков, изображенных на рис. 4.2.

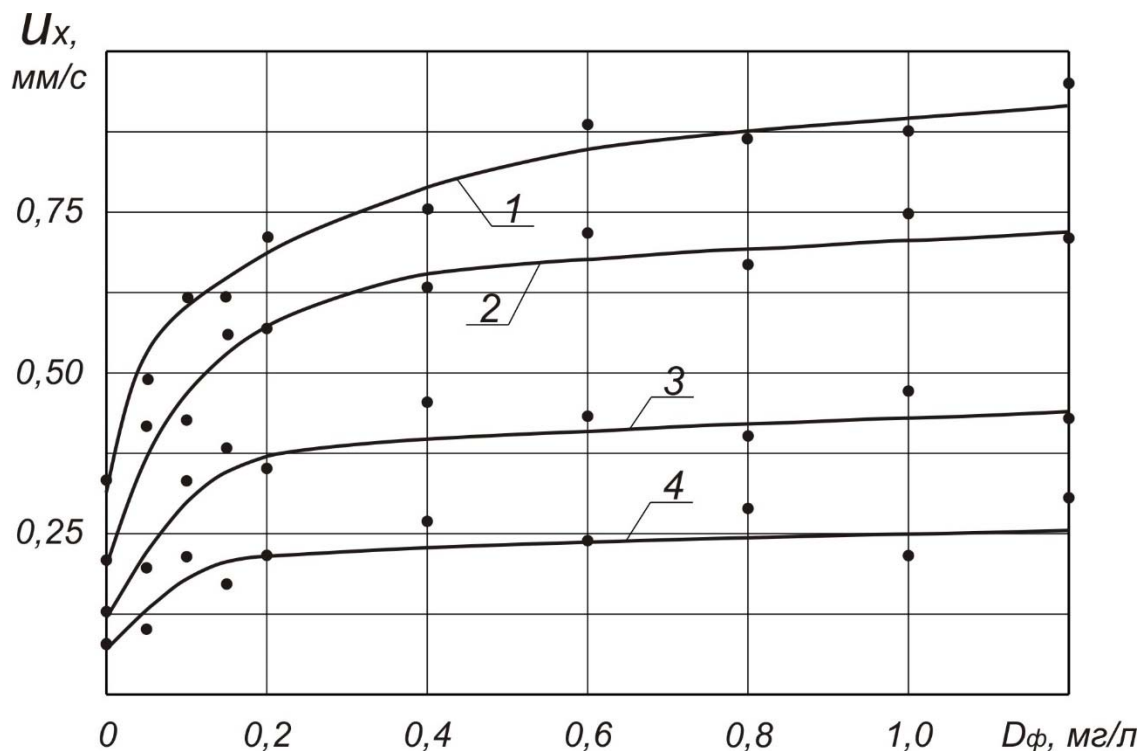


Рис. 4.2. Зависимость величины гидравлической крупности u_x хлопьев, образующихся в сточных водах гальванопроизводств, обработанных реагентом-осадителем METALSORB ZT, от доз реагента-осадителя D_o и флокулянта D_{ϕ} :
1 – доза $D_o = 0$ мг/л; 2 – доза $D_o = 20$ мг/л;
3 – доза $D_o = 40$ мг/л; 4 – доза $D_o = 60$ мг/л

Зависимости величины гидравлической крупности хлопьев, образующихся в сточных водах гальванопроизводств, обработанных сульфидом натрия, от дозы сульфида натрия и дозы флокулянта (полиакриламида марки АК-631) представлены в виде графиков, изображенных на рис. 4.3.

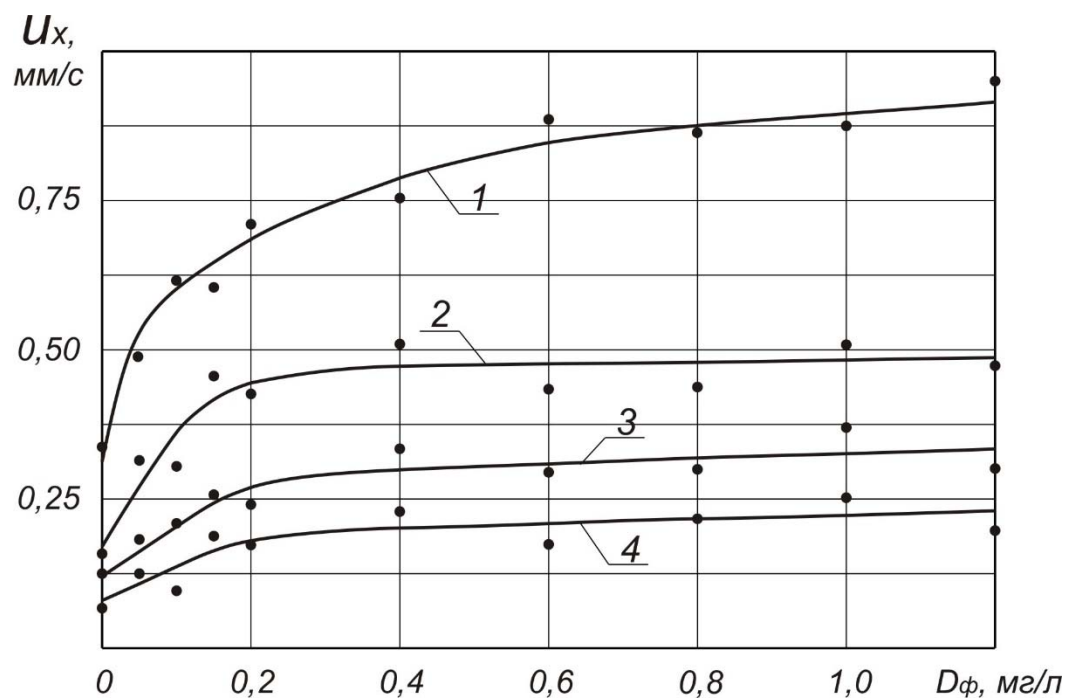


Рис. 4.3. Зависимости величины гидравлической крупности u_x хлопьев, образующихся в сточных водах гальванопроизводств, обработанных сульфидом натрия, от доз сульфида натрия D_0 и флокулянта D_f :
 1 – доза $D_0 = 0$ мг/л; 2 – доза $D_0 = 20$ мг/л;
 3 – доза $D_0 = 40$ мг/л; 4 – доза $D_0 = 60$ мг/л

Анализируя графики, представленные на рис. 4.2 и рис. 4.3, можно сделать следующие выводы:

1. При увеличении дозы сульфидсодержащих реагентов-осадителей гидравлическая крупность хлопьев, образующихся в сточных водах, снижается;

2. Использование флокулянта (полиакриламида марки АК-631) позволяет существенно повысить гидравлическую крупность хлопьев, образующихся при реагентной обработке сточных вод гальванопроизводств, и тем самым интенсифицировать их осветление в процессе отстаивания;

3. Наиболее значимое увеличение гидравлической крупности хлопьев, образующихся в процессе реагентной обработки сточных вод гальванопроизводств, наблюдается при дозе флокулянта 0,2-0,5 мг/л.

Результаты экспериментальных исследований зависимости содержания общего железа C_{Fe} , меди C_{Cu} , цинка C_{Zn} и никеля C_{Ni} в сточных водах гальванопроизводств, прошедших реагентную очистку при дозе флокулянта $D_f = 0,5$ мг/л и отстаивание в модельном отстойнике, от дозы реагентов-осадителей D_0 представлены в виде графиков, изображенных на рис. 4.4–4.7.

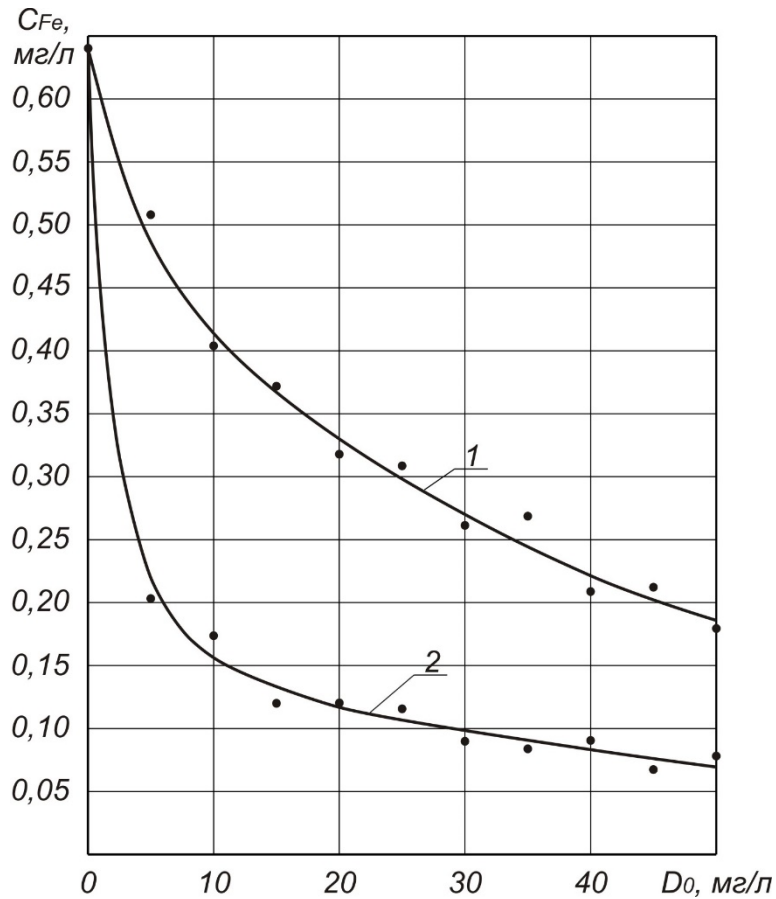


Рис. 4.4. Зависимости содержания общего железа C_{Fe} в сточных водах гальвано-производств, прошедших реагентную очистку при дозе флокулянта $D_{Ф} = 0,5$ мг/л и отстаивание в модельном отстойнике, от дозы реагентов-осадителей D_0 :
 1 – реагент-осадитель METALSORB ZT; 2 – реагент-осадитель сульфид натрия

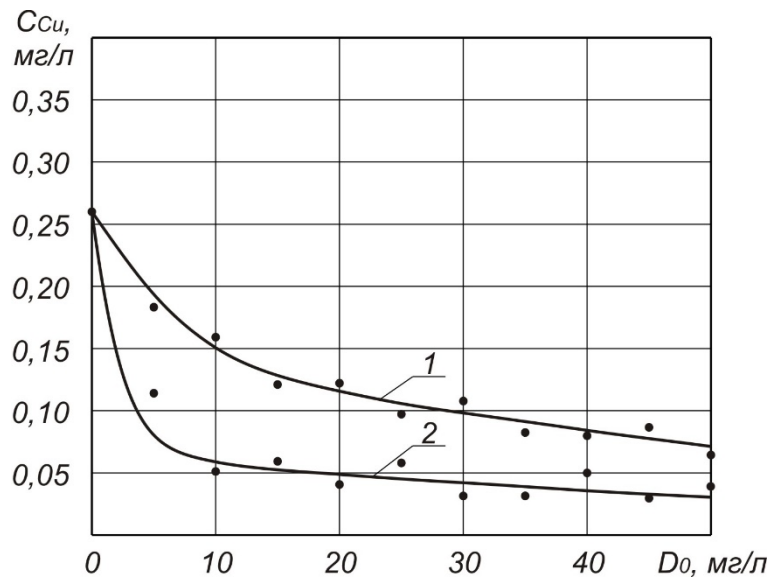


Рис. 4.5. Зависимости содержания меди C_{Cu} в сточных водах гальвано-производств, прошедших реагентную очистку при дозе флокулянта $D_{Ф} = 0,5$ мг/л и отстаивание в модельном отстойнике, от дозы реагентов-осадителей D_0 :
 1 – реагент-осадитель METALSORB ZT; 2 – реагент-осадитель сульфид натрия

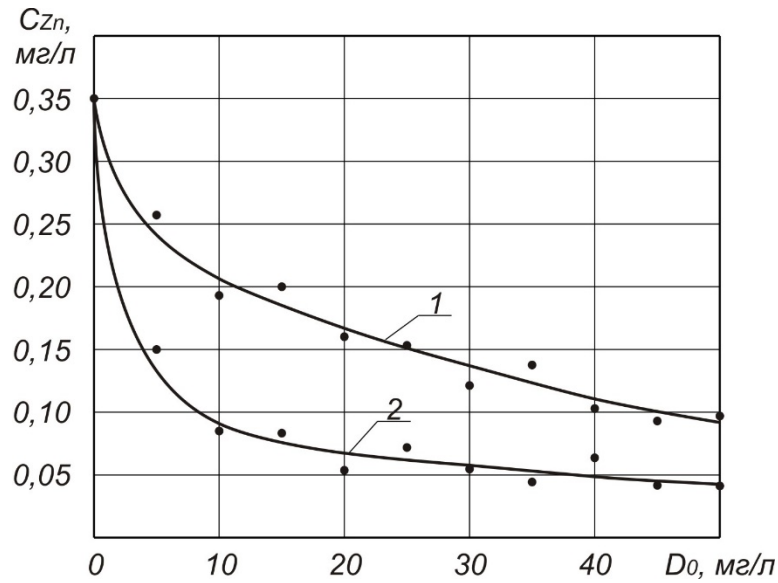


Рис. 4.6. Зависимости содержания цинка C_{Zn} в сточных водах гальванопроизводств, прошедших реагентную очистку при дозе флокулянта $D_{\Phi} = 0,5$ мг/л и отстаивание в модельном отстойнике, от дозы реагентов-осадителей D_0 :
 1 – реагент-осадитель METALSORB ZT;
 2 – реагент-осадитель сульфид натрия

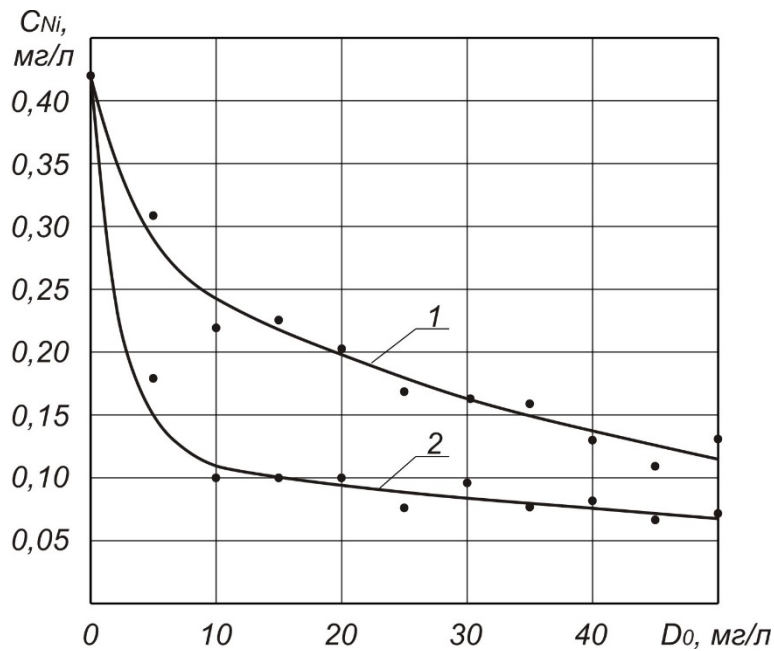


Рис. 4.7. Зависимости содержания никеля C_{Ni} в сточных водах гальванопроизводств, прошедших реагентную очистку при дозе флокулянта $D_{\Phi} = 0,5$ мг/л и отстаивание в модельном отстойнике, от дозы реагентов-осадителей D_0 :
 1 – реагент-осадитель METALSORB ZT;
 2 – реагент-осадитель сульфид натрия

В очищенных сточных водах проводился анализ содержания сульфид-ионов. Проведенные анализы показали отсутствие сульфид-ионов во всех пробах.

Анализируя графики, представленные на рис. 4.4–4.7, можно сделать следующие выводы:

1. При увеличении дозы реагента-осадителя METALSORB ZT с 10 до 50 мг/л концентрации ионов тяжелых металлов в очищенных сточных водах снижаются в 3,5–3,9 раза;

2. Снижение концентраций ионов тяжелых металлов в очищенных сточных водах в 3,8–4,3 раза происходит при дозе сульфида натрия 10 мг/л;

3. При обработке сточных вод гальванопроизводств, имеющих величину $pH=9,5$ и более, сульфидом натрия остаточные концентрации сульфидов в очищенных сточных водах не обнаруживаются;

4. Технология, предусматривающая использование сульфидсодержащих реагентов-осадителей, позволяет получить высокий эффект очистки сточных вод гальванопроизводств.

4.3. Оценка достоверности полученных экспериментальных данных. Разработка математических зависимостей, описывающих процесс очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием сульфидсодержащих реагентов-осадителей

Оценка достоверности полученных экспериментальных данных производилась по методике, описанной в п. 3.2.4.

Обработка полученных экспериментальных данных позволила получить следующую математическую зависимость, описывающую процесс снижения концентрации ионов тяжелых металлов в сточных водах, очищенных сульфидсодержащими реагентами-осадителями.

$$C_K = C_H \cdot K_0, \quad (4.1)$$

где C_H и C_K – соответственно концентрации ионов тяжелых металлов в сточных водах, прошедших процесс отстаивания без добавления реагентов-осадителей и обработанных реагентами-осадителями (мг/л);

K_0 – коэффициент, учитывающий снижение ионов тяжелых металлов в сточных водах, обработанных реагентами-осадителями.

Используя метод наименьших квадратов были определены значения K_0 и получены следующие математические зависимости, описывающие величину снижения концентраций ионов тяжелых металлов $\bar{C} = C_K / C_H$ в процессе очистки сточных вод с использованием реагентов-осадителей:

METALSORB ZT Сульфид натрия

$$- \text{общего железа: } \bar{C} = (1 - 0,1198 \cdot D_M^{0,458}), \bar{C} = (1 - 0,5860 \cdot D_C^{0,107}) \quad (4.2)$$

$$- \text{меди: } \bar{C} = (1 - 0,1933 \cdot D_M^{0,340}), \bar{C} = (1 - 0,6294 \cdot D_C^{0,087}) \quad (4.3)$$

$$- \text{цинка: } \bar{C} = (1 - 0,1648 \cdot D_M^{0,385}), \bar{C} = (1 - 0,5782 \cdot D_C^{0,109}) \quad (4.4)$$

$$- \text{никеля: } \bar{C} = (1 - 0,2067 \cdot D_M^{0,317}), \bar{C} = (1 - 0,6212 \cdot D_C^{0,075}) \quad (4.5)$$

где D_M и D_C – соответственно доза METALSORB ZT и сульфида натрия (0-50 мг/л).

Оценка адекватности полученных математических зависимостей производилась по критерию Фишера. Проведенный анализ показал, что полученные математические зависимости адекватно описывают процесс очистки сточных вод с использованием реагентов-осадителей.

Выводы

1. Использование флокулянта (полиакриламида АК-631) позволяет существенно повысить гидравлическую крупность хлопьев, образующихся при реагентной обработке сточных вод гальванопроизводств и тем самым интенсифицировать их осветление в процессе отстаивания.

2. Наиболее значимое увеличение гидравлической крупности хлопьев, образующихся в процессе реагентной обработки сточных вод гальванопроизводств, наблюдается при дозе флокулянта $C_{\Phi} = 0,2-0,5$ мг/л.

3. Сульфид натрия является более эффективным реагентом-осадителем, чем METALSORB ZT. Оптимальная доза сульфида натрия составляет 10 мг/л, реагента METALSORB ZT – 50 мг/л.

4. Обработка сточных вод гальванопроизводств сульфидом натрия при его дозе 10 мг/л позволяет снизить содержание ионов: общего железа в 4,0 раза; цинка в 3,9 раз; меди в 4,3 раз; никеля в 3,8 раза.

5. При обработке сточных вод гальванопроизводств, имеющих величину $pH=9,5$ и более, сульфидом натрия остаточные концентрации сульфид-ионов в очищенных сточных водах не обнаруживаются.

6. Технология очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием реагентов-осадителей позволяет получить высокий эффект удаления ионов тяжелых металлов.

5. ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОПРОИЗВОДСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАГЕНТОВ-ОСАДИТЕЛЕЙ

5.1. Производственное внедрение технологии очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием реагента-осадителя на локальных очистных сооружениях ОАО «Радиозавод» г. Пензы

Производственное внедрение технологии очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием реагента-осадителя было произведено на локальных очистных сооружениях ОАО «Радиозавод» г. Пензы производительностью 300 м³/сут.

Локальные канализационные очистные сооружения (станция нейтрализации) ОАО «Радиозавод» предназначены для предварительной очистки сточных вод гальванопроизводств перед сбросом их в городскую канализационную сеть и механического обезвреживания образующегося осадка.

На локальные очистные сооружения поступает поток кислотно-щелочных сточных вод. Сточные воды подаются в два усреднителя ёмкостью 100 м³ каждый. Из усреднителей сточные воды группой насосов общей производительностью 20 м³/ч перекачиваются на обезвреживание.

В качестве основного стандартного технологического приёма обезвреживания сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, на локальных очистных сооружениях используется реагентный метод химического осаждения (нейтрализации), предусматривающий повышение величины рН до 9-10 за счет добавления в сточные воды известкового молока и последующее осаждение образующихся гидроксидов тяжелых металлов. При наличии избытка ионов ОН⁻, возникающего за счет повышения величины рН, происходит моляризация ионов тяжелых металлов и образование малорастворимых гидроксидов.

Обработка сточных вод происходит в трех реакторах, оснащенных системой пневматического перемешивания. Суммарный объём реакторов составляет 48 м³. Общий вид реакторов представлен на рис. 5.1.

Известковое молоко в реакторы подается насосами-дозаторами из расходных баков известкового молока, которые оснащены системой пневматического перемешивания. Общий вид расходных баков известкового молока представлен на рис. 5.2.

Реакторы оснащены датчиками величины рН обрабатываемых сточных вод.



Рис. 5.1. Общий вид реакторов локальных очистных сооружений ОАО «Радиозавод»



Рис. 5.2. Общий вид расходных баков известкового молока локальных очистных сооружений ОАО «Радиозавод»

Сточные воды после обработки в реакторах самотеком поступают в два отстойника периодического действия ёмкостью 200 м^3 каждый. Технологическая схема обезвреживания сточных вод гальванопроизводств на локальных очистных сооружениях ОАО «Радиозавод» представлена на рис. 5.3.

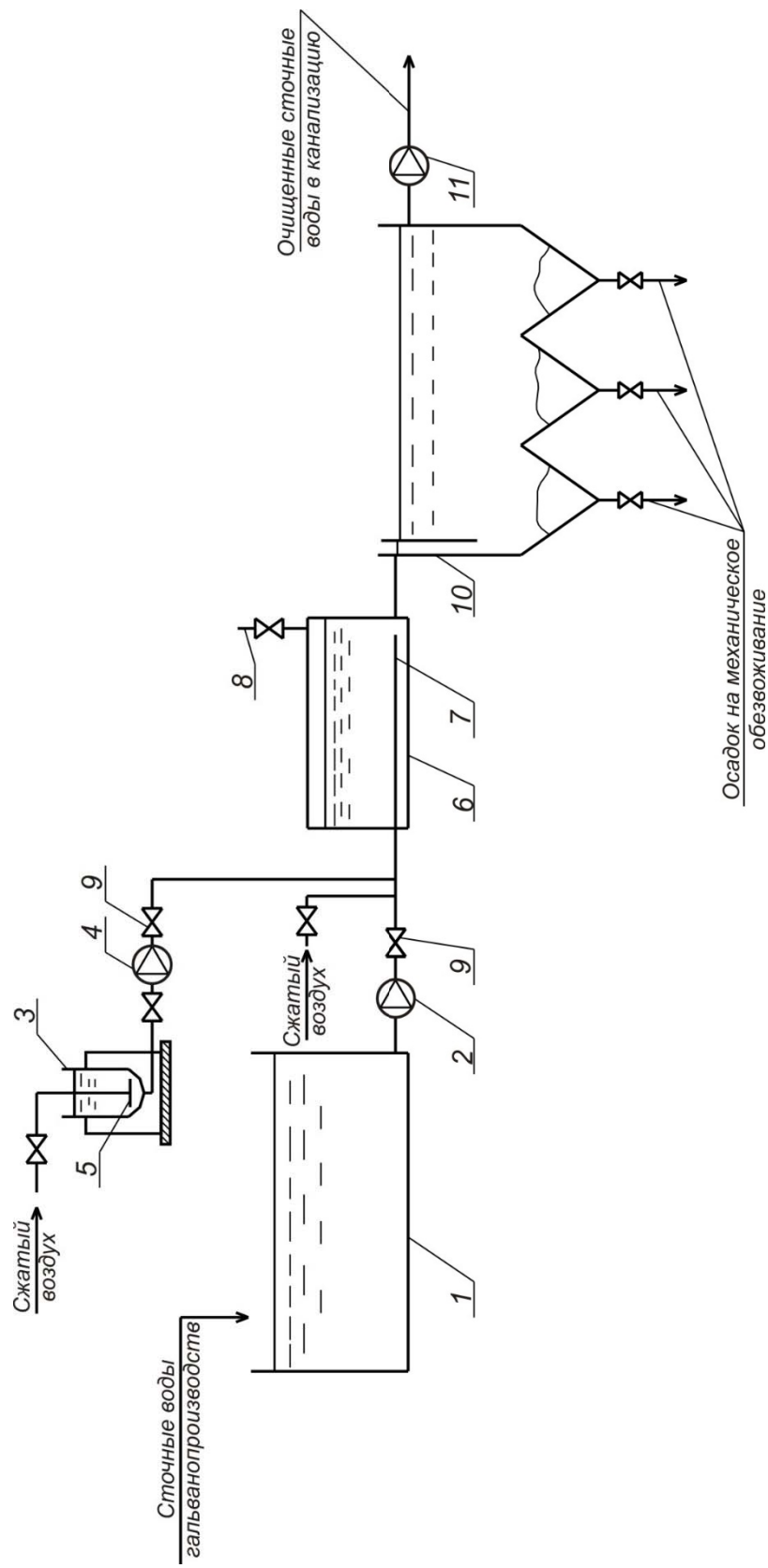


Рис. 5.3. Технологическая схема обезвреживания сточных вод гальванопроизводства до проведения реконструкции на локальных очистных сооружениях ОАО «Радиозавод»: 1 – усреднитель; 2 – насос, подающий сточные воды в реактор; 3 – расходный бак известкового молока; 4 – насос-дозатор; 5 – система перемешивания расходного бака; 6 – реактор; 7 – распределительная система; 8 – патрубок отвода воздуха; 9 – запорная арматура; 10 – отстойник периодического действия; 11 – насос, подающий сточные воды в городскую канализационную сеть

На обезвреживание поступают сточные воды, имеющие следующие среднемесячные характеристики:

- содержание взвешенных веществ $C_{\text{ВВ}}^{\text{ВХ}} = 21$ мг/л;
- концентрация ионов цинка $C_{\text{Zn}}^{\text{ВХ}} = 2,7$ мг/л;
- концентрация ионов никеля $C_{\text{Ni}}^{\text{ВХ}} = 4,8$ мг/л;
- концентрация ионов меди $C_{\text{Cu}}^{\text{ВХ}} = 8,1$ мг/л;
- концентрация ионов железа $C_{\text{Fe}}^{\text{ВХ}} = 5,2$ мг/л.

С локальных очистных сооружений отводятся сточные воды, имеющие следующие среднемесячные характеристики:

- содержание взвешенных веществ $C_{\text{ВВ}}^{\text{ВЫХ}} = 9$ мг/л;
- концентрация ионов цинка $C_{\text{Zn}}^{\text{ВЫХ}} = 0,41$ мг/л;
- концентрация ионов никеля $C_{\text{Ni}}^{\text{ВЫХ}} = 0,52$ мг/л;
- концентрация ионов меди $C_{\text{Cu}}^{\text{ВЫХ}} = 0,29$ мг/л;
- концентрация ионов железа $C_{\text{Fe}}^{\text{ВЫХ}} = 0,72$ мг/л.

Среднемесячный эффект очистки сточных вод гальванопроизводств на локальных очистных сооружениях составил по:

- взвешенным веществам 57,1 %;
- цинку 84,8 %;
- никелю 89,2 %;
- меди 96,4 %;
- железу 86,2 %.

Суточная барьерная функция локальных очистных сооружений по:

- взвешенным веществам 3,6 кг/сут;
- цинку 0,69 кг/сут;
- никелю 1,3 кг/сут;
- меди 2,3 кг/сут;
- железу 1,3 кг/сут.

Из-за выноса хлопьев гидроксидов тяжелых металлов из отстойника и наличия в очищенных сточных водах металлов, находящихся в растворенном виде и в форме комплексных соединений, качество сточных вод, сбрасываемых в городскую канализационную сеть, не удовлетворяло предъявляемым к ним требованиям.

С целью повышения эффективности реагентной очистки сточных вод гальванопроизводств было предложено использовать на локальных очистных сооружениях ОАО «Радиозавод» сульфидсодержащий реагент-осадитель, связывающий ионы тяжелых металлов в нерастворимые соединения, выпадающие в осадок. В качестве реагента-осадителя рекомендовано использовать сульфид натрия.

С целью повышения эффективности работы отстойников и для увеличения гидравлической крупности, образовавшихся после обработки сточных вод в реакторе соединений, предложено использовать флокулянт – полиакриламид.

Рекомендованная доза реагента-осадителя – 10 мг/л и доза флокулянта – 0,5 мг/л.

В соответствии с разработанной технологией очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием реагента-осадителя силами ОАО «Радиозавод» была проведена реконструкция локальных очистных сооружений. В ходе проведения реконструкции на локальных очистных сооружениях были смонтированы растворно-расходные баки сульфида натрия и полиакриламида, а также пневмобаки-дозаторы реагентов.

Общий вид растворно-расходных баков сульфида натрия и полиакриламида представлен на рис. 5.4. Общий вид пневмобаков-дозаторов сульфида натрия и полиакриламида представлен на рис. 5.5.



Рис. 5.4. Общий вид растворно-расходных баков сульфида натрия и полиакриламида на локальных очистных сооружениях ОАО «Радиозавод»



Рис. 5.5. Общий вид пневмобаков-дозаторов сульфида натрия и полиакриламида на локальных очистных сооружениях ОАО «Радиозавод»

Технологическая схема обезвреживания сточных вод гальванопроизводств после проведения реконструкции на локальных очистных сооружениях ОАО «Радиозавод» представлена на рис. 5.6.

Раствор сульфида натрия приготавливался в растворо-расходном баке (12). Рабочая концентрация раствора сульфида натрия составляла $C_0 = 10$ г/л. При открытии вентиля на линии (14) и вентиля на воздушном патрубке (16) раствор сульфида натрия самотёком поступал в пневмобак-дозатор (15). При поднятии жидкости в пневмобаке-дозаторе (15) до расчетного уровня вентили на линиях (14) и (16) закрывались.

После проведения технологического процесса щелочной обработки сточных вод гальванопроизводств раствором известкового молока в реактор (6) из пневмобака-дозатора (15) подавался раствор сульфида натрия. Расчетный объем реагента-осадителя (сульфида натрия) выдавливался из пневмобака-дозатора (15) сжатым воздухом при открытии вентилях на линиях (17) и (18). Продолжительность обработки сточных вод реагентом-осадителем в реакторе 10 минут.

В сточные воды, прошедшие обработку реагентом-осадителем, из пневмобака-дозатора (22) дозировался раствор флокулянта – полиакриламида. Продолжительность флокуляционной обработки сточных вод 5 минут. Рабочая концентрация раствора полиакриламида $C_{п} = 0,5$ г/л.

Результаты, полученные от внедрения технологии очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием реагента-осадителя на локальных очистных сооружениях ОАО «Радиозавод», представлены в табл. 5.1.

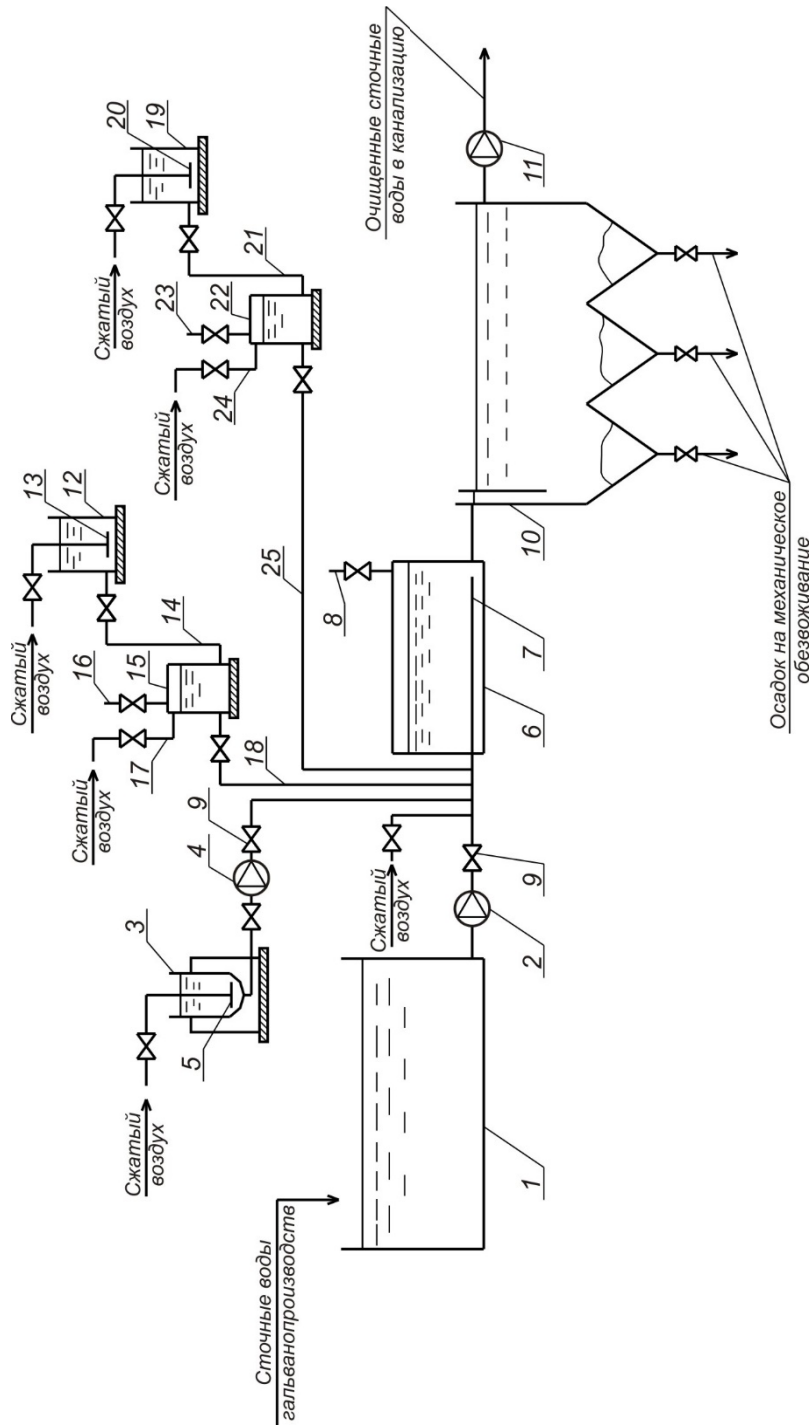


Рис. 5.6. Технологическая схема обезвреживания сточных вод гальванопроизводств

после проведения реконструкции на локальных очистных сооружениях ОАО «Радиоавтомобиль»:

- 1 – усреднитель; 2 – насос, подающий сточные воды в реактор; 3 – расходный бак известкового молока; 4 – насос-дозатор; 5 – система перемешивания расходного бака; 6 – реактор; 7 – распределительная система; 8 – патрубок отвода воздуха;
- 9 – запорная арматура; 10 – отстойник периодического действия; 11 – насос, подающий сточные воды в городскую канализационную сеть; 12 – растворно-расходный бак сульфида натрия; 13 – пневматическая система перемешивания; 14 – подача сульфида натрия в пневмобак-дозатор; 15 – пневмобак-дозатор сульфида натрия; 16 – воздушный патрубок; 17 – подача сжатого воздуха в пневмобак-дозатор; 18 – подача сульфида натрия в реактор; 19 – растворно-расходный бак флокулянта (полиакриламида); 20 – пневматическая система перемешивания; 21 – подача полиакриламида в пневмобак-дозатор; 22 – пневмобак-дозатор полиакриламида; 23 – воздушный патрубок; 24 – подача сжатого воздуха в пневмобак-дозатор; 25 – подача полиакриламида в реактор.

Т а б л и ц а 5.1

Результаты внедрения технологии очистки сточных вод
гальванопроизводств с использованием реагента-осадителя
на локальных очистных сооружениях ОАО «Радиозавод» г. Пензы

№ п/п	Показатели	Концентрации загрязнений в сточных водах, поступающих на очистку, мг/л	Концентрации загрязнений в очищенных сточных водах до проведения реконструкции, мг/л	Эффект очистки до проведения реконструкции, %	Концентрации загрязнений в очищенных сточных водах после проведения реконструкции, мг/л	Эффект очистки после проведения реконструкции, %
1	2	3	4	5	6	7
1	Взвешенные вещества	$\frac{12-27}{21}$	$\frac{7-10}{9}$	57,1	$\frac{2-4}{3}$	85,7
2	Цинк	$\frac{1,8-3,9}{2,7}$	$\frac{0,35-0,52}{0,41}$	84,8	$\frac{0,06-0,11}{0,08}$	97,1
3	Никель	$\frac{2,3-6,4}{4,8}$	$\frac{0,47-0,58}{0,52}$	89,2	$\frac{0,08-0,13}{0,09}$	98,1
4	Медь	$\frac{4,5-11,2}{8,1}$	$\frac{0,21-0,34}{0,29}$	96,4	$\frac{0,04-0,09}{0,06}$	99,3
5	Железо	$\frac{3,1-7,6}{5,2}$	$\frac{0,62-0,81}{0,72}$	86,2	$\frac{0,08-0,19}{0,12}$	97,7

П р и м е ч а н и е . В знаменателе показано среднее значение рассматриваемого показателя.

Полученные в ходе производственных испытаний данные показали, что внедрение технологии очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием реагента-осадителя и флокулянта на локальных очистных сооружениях ОАО «Радиозавод» г. Пензы позволило:

1) увеличить гидравлическую крупность образующихся в реакторе хлопьев с 0,4 мм/с до 0,7 мм/с;

2) сократить продолжительность осветления в отстойнике периодического действия сточных вод, прошедших процесс реагентной обработки, с 2,5 до 0,8 часа;

3) снизить концентрацию взвешенных веществ в сточных водах на выходе с локальных очистных сооружений с 7-10 мг/л до 2-4 мг/л;

4) уменьшить содержание ионов тяжелых металлов в очищенных сточных водах: цинка в 5,1 раза; никеля в 5,8 раза; меди в 4,8 раза; общего железа в 6,0 раз;

5) повысить эффект очистки сточных вод гальванопроизводств от ионов тяжелых металлов с 84,8-96,4 % до 97,1-99,3 %.

5.2. Производственное внедрение технологии очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием реагента-осадителя на локальных очистных сооружениях ОАО НПП «Рубин» г. Пензы

Производственное внедрение технологии очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием реагента-осадителя сульфида натрия также было произведено на локальных очистных сооружениях ОАО НПП «Рубин» г. Пензы производительностью 25 м³/сут.

Сточные воды гальванопроизводств самотёком поступали в два усреднителя ёмкостью 10 м³ каждый. Из усреднителей сточные воды подавали в два гальванокоагулятора, где происходило обезвреживание хрома (VI), и далее в реактор, оснащенный системой гидравлического перемешивания. Общий вид гальванокоагуляторов представлен на рис. 5.7. Общий вид реактора представлен на рис. 5.8.



Рис. 5.7. Общий вид гальванокоагуляторов «ионофер» на локальных очистных сооружениях ОАО НПП «Рубин»

Подщелачивание сточных вод в реакторе до величины рН=9,5-10 осуществлялось за счет подачи в него раствора гашеной извести. Раствор гашеной извести из растворо-расходного бака перекачивался в реактор насосом-дозатором. Величина рН в реакторе контролировалась на лабораторном рН-метре. Щелочная обработка сточных вод в реакторе производилась в течении 15 минут, после чего сточные воды перекачивались в четыре вертикальных отстойника ёмкостью 12 м³ каждый. Осветлённая вода из отстойников самотёком поступала в городскую канализационную сеть. Технологическая схема обезвреживания сточных вод гальванопроизводств на локальных очистных сооружениях ОАО НПП «Рубин» представлена на рис. 5.9.



Рис. 5.8. Общий вид реактора локальных очистных сооружений
ОАО НПП «Рубин»

На обезвреживание поступали сточные воды, имеющие следующие среднемесячные характеристики:

- содержание взвешенных веществ $C_{\text{ВВ}}^{\text{ВХ}}=34$ мг/л;
- концентрация ионов цинка $C_{\text{Zn}}^{\text{ВХ}}=1,2$ мг/л;
- концентрация ионов никеля $C_{\text{Ni}}^{\text{ВХ}}=0,9$ мг/л;
- концентрация ионов меди $C_{\text{Cu}}^{\text{ВХ}}=2,9$ мг/л;
- концентрация ионов железа $C_{\text{Fe}}^{\text{ВХ}}=1,8$ мг/л.

С локальных очистных сооружений отводятся сточные воды, имеющие следующие среднемесячные характеристики:

- содержание взвешенных веществ $C_{\text{ВВ}}^{\text{ВЫХ}}=12$ мг/л;
- концентрация ионов цинка $C_{\text{Zn}}^{\text{ВЫХ}}=0,25$ мг/л;
- концентрация ионов никеля $C_{\text{Ni}}^{\text{ВЫХ}}=0,37$ мг/л;
- концентрация ионов меди $C_{\text{Cu}}^{\text{ВЫХ}}=0,32$ мг/л;
- концентрация ионов железа $C_{\text{Fe}}^{\text{ВЫХ}}=0,41$ мг/л.

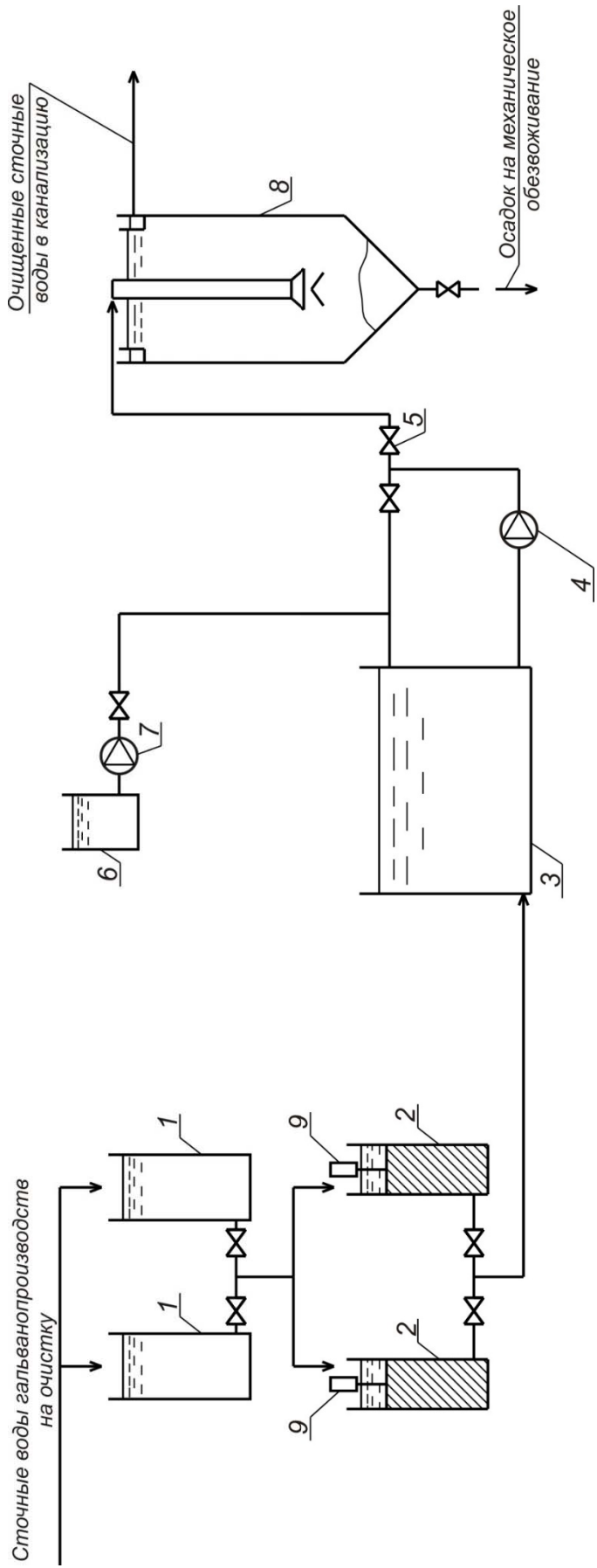


Рис. 5.9. Технологическая схема обезвреживания сточных вод galvanoproизводств до проведения реконструкции на локальных очистных сооружениях ОАО НПП «Рубин»:
 1 – усреднитель; 2 – гальванокоагулятор; 3 – реактор; 4 – насос для гидравлического перемешивания и подачи стоков в отстойник; 5 – запорная арматура; 6 – растворно-расходный бак известкового молока; 7 – насос-дозатор; 8 – вертикальный отстойник; 9 – система механического перемешивания загрузки гальванокоагулятора

Среднемесячный эффект очистки сточных вод гальванопроизводств на локальных очистных сооружениях составил по:

- взвешенным веществам 64,7 %;
- цинку 79,2 %;
- никелю 58,8 %;
- меди 89,0 %;
- железу 77,2 %.

Суточная барьерная функция локальных очистных сооружений по:

- взвешенным веществам 0,55 кг/сут;
- цинку 0,024 кг/сут;
- никелю 0,013 кг/сут;
- меди 0,065 кг/сут;
- железу 0,035 кг/сут.

Поскольку качество сточных вод на выходе с локальных очистных сооружений ОАО НПП «Рубин» не удовлетворяло требованиям, предъявляемым к сточным водам, сбрасываемым в городскую канализационную сеть, было предложено провести мероприятия по интенсификации работы очистных сооружений. С целью повышения эффективности реагентной очистки сточных вод гальванопроизводств было предложено использовать на локальных очистных сооружениях ОАО НПП «Рубин» сульфидсодержащий реагент-осадитель, связывающий ионы тяжелых металлов в нерастворимые соединения, выпадающие в осадок. В качестве реагента-осадителя рекомендовано использовать сульфид натрия.

С целью повышения эффективности работы отстойников и для увеличения гидравлической крупности образовавшихся после обработки сточных вод в реакторе соединений предложено использовать флокулянт – полиакриламид.

Рекомендованная доза реагента-осадителя – 10 мг/л и доза флокулянта – 0,5 мг/л.

В соответствии с разработанной технологией очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием реагента-осадителя силами ОАО НПП «Рубин» была проведена реконструкция локальных очистных сооружений. В ходе проведения реконструкции на локальных очистных сооружениях были смонтированы расходно-растворные баки сульфида натрия и полиакриламида, а также насосы-дозаторы для подачи реагентов в реактор. Общий вид растворно-расходного бака сульфида натрия и насоса-дозатора представлен на рис. 5.10.



Рис. 5.10. Общий вид растворо-расходного бака сульфида натрия и насоса-дозатора на локальных очистных сооружениях ОАО НПП «Рубин»

Технологическая схема обезвреживания сточных вод гальванопроизводств после проведения реконструкции на локальных очистных сооружениях ОАО НПП «Рубин» представлена на рис. 5.11.

Раствор сульфида натрия приготавливался в растворо-расходном баке (10) и дозировался в реактор (3) насосом-дозатором (11). Рабочая концентрация раствора сульфида натрия составляла $C_0=10$ г/л. Продолжительность обработки сточных вод в реакторе (3) реагентом-осадителем 10 минут.

Раствор полиакриламида приготавливался в растворо-расходном баке (12) и дозировался в реактор (3) насосом-дозатором (13). Рабочая концентрация раствора полиакриламида составляла $C_0=0,5$ г/л. Продолжительность флокуляционной обработки сточных вод в реакторе 2 – 5 минут.

Результаты, полученные от внедрения технологии очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием реагента-осадителя на локальных очистных сооружениях ОАО НПП «Рубин», представлены в табл. 5.2.

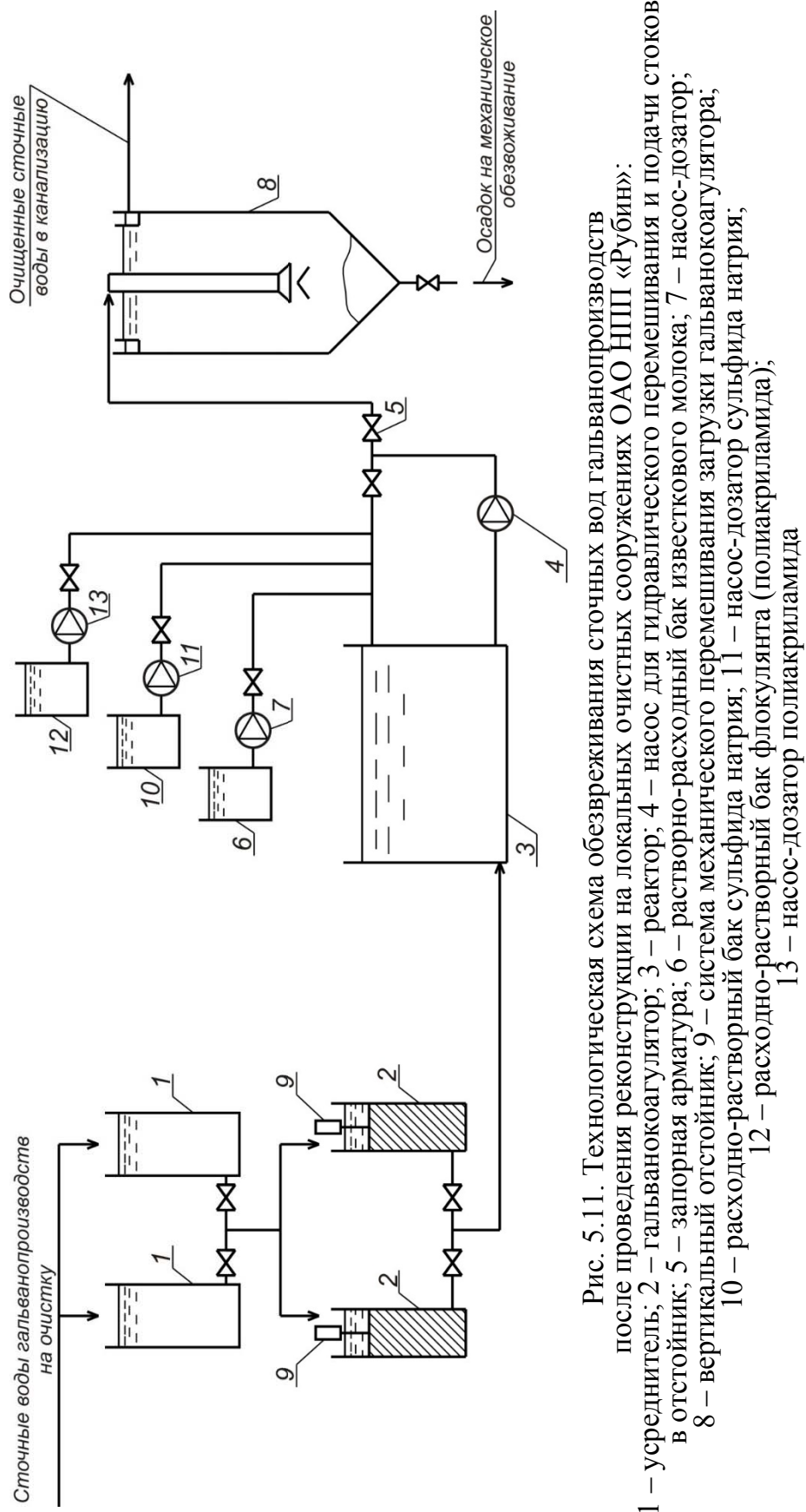


Рис. 5.11. Технологическая схема обезвреживания сточных вод гальванопроизводств после проведения реконструкции на локальных очистных сооружениях ОАО НПП «Рубин»:

Таблица 5.2

Результаты внедрения технологии очистки сточных вод
гальванопроизводств с использованием реагента-осадителя
на локальных очистных сооружениях ОАО НПП «Рубин» г. Пензы

№ п/п	Показатели	Концентрации загрязнений в сточных водах, поступающих на очистку, мг/л	Концентрации загрязнений в очищенных сточных водах до проведения реконструкции, мг/л	Эффект очистки до проведения реконструкции, %	Концентрации загрязнений в очищенных сточных водах после проведения реконструкции, мг/л	Эффект очистки после проведения реконструкции, %
1	2	3	4	5	6	7
1	Взвешенные вещества	$\frac{18-44}{34}$	$\frac{9-14}{12}$	64,7	$\frac{3-7}{5}$	85,3
2	Цинк	$\frac{0,8-1,9}{1,2}$	$\frac{0,15-0,32}{0,25}$	79,2	$\frac{0,04-0,08}{0,06}$	95,0
3	Никель	$\frac{0,6-1,2}{0,9}$	$\frac{0,22-0,42}{0,37}$	58,8	$\frac{0,05-0,09}{0,08}$	91,1
4	Медь	$\frac{2,1-3,4}{2,9}$	$\frac{0,24-0,4}{0,32}$	89,0	$\frac{0,02-0,06}{0,04}$	98,6
5	Железо	$\frac{1,1-2,3}{1,8}$	$\frac{0,36-0,51}{0,41}$	77,2	$\frac{0,07-0,12}{0,09}$	95,0

Примечание. В знаменателе показано среднее значение рассматриваемого показателя.

Полученные в ходе производственных испытаний данные показали, что внедрение технологии очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием реагента-осадителя и флокулянта на локальных очистных сооружениях ОАО НПП «Рубин» г. Пенза позволило:

- 1) увеличить гидравлическую крупность образующихся в реакторе хлопьев с 0,3 мм/с до 0,9 м/с;
- 2) повысить эффект отделения взвешенных веществ для сточных вод в первичном отстойнике с 64,7 % до 85,3 %;
- 3) снизить концентрацию взвешенных веществ в сточных водах на выходе с локальных очистных сооружений с 9-14 мг/л до 3-7 мг/л;
- 4) уменьшить содержание ионов тяжелых металлов в очищенных сточных водах: цинка в 4,2 раза; никеля в 4,6 раза; меди в 8 раз; общего железа в 4,6 раза.

5.3. Рекомендации по проектированию и расчету аппаратурного оформления предлагаемой технологии. Расчет экономического эффекта, полученного от внедрения

Суточный расход реагента-осадителя M_{OC} , г/сут, рекомендуется определять по формуле

$$M_{OC}^{сут} = Q_{сут} \cdot D_{OC}, \quad (5.1)$$

где $Q_{сут}$ – суточный расход сточных вод гальванопроизводств, поступающих на локальные очистные сооружения, м³/сут;

D_{OC} – доза реагента-осадителя по товарному продукту в реакторе, $D_{OC}=10$ мг/л (г/м³).

Суточный расход флокулянта $M_{ФЛ}$, г/сут, определяется по формуле

$$M_{ФЛ}^{сут} = Q_{сут} \cdot D_{ФЛ}, \quad (5.2)$$

где $D_{ФЛ}$ – доза флокулянта по товарному продукту в реакторе, $D_{ФЛ}=0,5$ мг/л (г/м³).

Требуемый объём растворно-расходного бака реагента-осадителя $W_{P.P.OC}$, м³, определяется по формуле

$$W_{P.P.OC} = \frac{M_{OC}}{1000 \cdot C_{OC}}, \quad (5.3)$$

где C_{OC} – концентрация реагента-осадителя в растворно-расходном баке, $C_{OC}=10$ г/л.

Требуемый объём растворно-расходного бака флокулянта $W_{P.P.ФЛ}$, м³, определяется по формуле

$$W_{P.P.ФЛ} = \frac{M_{ФЛ}}{1000 \cdot C_{ФЛ}}, \quad (5.4)$$

где $C_{ФЛ}$ – концентрация флокулянта в растворно-расходном баке, $C_{ФЛ}=0,5$ г/л.

Расход реагента-осадителя на обработку сточных вод в одном реакторе M_{OC}^P , г, определяется по формуле

$$M_{OC}^P = W_P \cdot D_{OC}, \quad (5.5)$$

где W_P – расчетный объём жидкости в одном реакторе, м³.

Расход флокулянта на обработку сточных вод в одном реакторе $M_{ФЛ}^P$, г, определяется по формуле

$$M_{ФЛ}^P = W_P \cdot D_{ФЛ}. \quad (5.6)$$

Требуемый объем пневмобака-дозатора реагента-осадителя $W_{\text{пд.ос}}$, м³, определяется по формуле

$$W_{\text{пд.ос}} = \frac{M_{\text{ос}}^{\text{р}}}{1000 \cdot C_{\text{ос}}} \quad (5.7)$$

Требуемый объем пневмобака-дозатора флокулянта $W_{\text{пд.фл}}$, м³, определяется по формуле

$$W_{\text{пд.фл}} = \frac{M_{\text{фл}}^{\text{р}}}{1000 \cdot C_{\text{фл}}} \quad (5.8)$$

В соответствии с предложенной технологией глубокой очистки сточных вод гальванопроизводств, предусматривается использование в качестве реагента-осадителя сульфида натрия с расчетной дозой $D_{\text{ос.сн}}=10$ мг/л.

Годовые затраты на реагент-осадитель при внедрении предлагаемой технологии на ОАО «Радиозавод» г. Пензы составят:

$$C_1 = \frac{Q_{\text{сг}} \cdot D_{\text{ос.сн}} \cdot C_{\text{сн}}}{1000}, \text{ руб./год}, \quad (5.9)$$

где $Q_{\text{сг}} = 78000$ м³/год – средний годовой расход сточных вод гальванопроизводств на ОАО «Радиозавод»;

$C_{\text{сн}} = 36$ руб/кг – стоимость сульфида натрия в ценах 2010 г.

$$C_1 = \frac{78000 \cdot 10 \cdot 36}{1000} = 28080 \text{ руб./год}.$$

Годовое взимание платы за сброс сточных вод и загрязняющих веществ в системы канализации организацией ВКХ за валовой сброс (массу) загрязняющих веществ со сточными водами C_2 , руб., и C_3 , руб., на ОАО «Радиозавод» г. Пензы соответственно до и после внедрения предложенной технологией рассчитывается:

$$C_{2,3} = P_{\text{о}} + P_{\text{пдк}} + P_{\text{ск}}, \quad (5.10)$$

где $P_{\text{о}}$ – плата за массу загрязняющих веществ, улавливаемую на очистных сооружениях (за размещение отходов):

$$P_{\text{о}} = \left[\sum_{i=1}^n (C_i \cdot \varepsilon_i) \right] \cdot Q_{\text{сг}} \cdot \frac{100}{100 - K_{\text{вл}}} \cdot N_{\text{о}} \cdot K_{\text{и}} \cdot K_{\text{э}}^{\text{о}} \cdot 10^{-6}, \quad (5.11)$$

где n – число загрязняющих веществ;

C_i – фактическая концентрация загрязняющего вещества, мг/дм³;

ε_i – показатель эффективности работы очистных сооружений, равный отношению уловленной массы данного загрязняющего вещества к поступившей на очистные сооружения, устанавливается с учетом паспортных данных работы очистных сооружений;

- $Q_{\text{СГ}}$ – средний годовой расход сточных вод гальванопроизводств на ОАО «Радиозавод», $Q_{\text{СГ}} = 78000 \text{ м}^3/\text{год}$
- $K_{\text{ВЛ}}$ – процент влажности осадка, установленный для организации ВКХ, $K_{\text{ВЛ}}=97,5\%$;
- N_0 – норматив платы за размещение отходов производства и потребления по классу опасности, установленному для организации ВКХ, $N_0=248,4 \text{ руб./т}$;
- $K_{\text{И}}$ – коэффициент индексации платы за негативное воздействие на окружающую среду, ежегодно устанавливаемый федеральным законом о федеральном бюджете на очередной финансовый год, на 2010 г. – $K_{\text{И}}=1,46$;
- $K_{\text{Э}}^0$ – коэффициент, учитывающий экологические факторы (состояние почвы) на территории Пензенской области, $K_{\text{Э}}^0=1,9$.
- $\text{П}_{\text{ПДК}}$ – плата за сброс загрязняющих веществ со сточными водами, не улавливаемых на очистных сооружениях, в размерах, не превышающих установленные абоненту предельно допустимые концентрации сбросов загрязняющих веществ, руб.:

$$\text{П}_{\text{ПДК}} = \left[\sum_{i=1}^n (C_{\text{ПДК}i} \cdot (1 - \text{Э}_i) \cdot N_{\text{ПДК}i}) \right] \cdot Q_{\text{СГ}} \cdot K_{\text{И}} \cdot K_{\text{Э}}^C \cdot 10^{-6}, \quad (5.12)$$

где $C_{\text{ПДК}i}$ – фактическая концентрация загрязняющего вещества в пределах установленной предельно допустимой концентрации, мг/л;

$N_{\text{ПДК}i}$ – норматив платы в пределах установленной предельно допустимой концентрации, руб./т;

$K_{\text{Э}}^C$ – коэффициент, учитывающий экологические факторы по бассейнам рек (для абонентов организаций ВКХ, сбрасывающих стоки в бассейн реки Волга $K_{\text{Э}} = 1,31$).

$\text{П}_{\text{СК}}$ – плата за сброс загрязняющих веществ со сточными водами, не улавливаемых на очистных сооружениях, сверх установленных абоненту предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ, руб., взимается по следующей формуле

$$\text{П}_{\text{СК}} = \left[\sum_{i=1}^n ((C_{\text{ФК}i} - C_{\text{ПДК}i} - C_{\text{Ф}i}) \cdot N_{\text{ВСК}i}) \right] \cdot Q_{\text{СГ}} \cdot 5 \cdot K_{\text{И}} \cdot K_{\text{Э}}^C \cdot 10^{-6}, \quad (5.13)$$

где $C_{\text{ФК}i}$ – фактическая концентрация загрязняющего вещества, мг/л;

$C_{\text{Ф}i}$ – предельно допустимая концентрация загрязняющего вещества, мг/л;

$N_{\text{ВСК}i}$ – норматив платы в пределах установленной временно согласованной концентрации, руб./т;

5 – пятикратный повышающий коэффициент к нормативам платы в пределах временно установленных концентраций.

В результате расчетов платы за сброс сточных вод и загрязняющих веществ в систему городской канализации до и после внедрения предлагаемой технологии на ОАО «Радиозавод» г. Пензы получены следующие суммы:

– до внедрения: $C_2 = 31920 + 100 + 385593 = 417613$ руб.

– после внедрения: $C_3 = 9680 + 51 + 67912 = 77643$ руб.

Годовой экономический эффект от внедрения предлагаемой технологии глубокой очистки сточных вод гальванопроизводств на локальных очистных сооружениях ОАО «Радиозавод» г. Пензы составил:

$$\begin{aligned} \Delta C &= C_2 - C_1 - C_3 = 417613 - 2808 - 77643 = \\ &= 337162 \approx 337 \text{ тыс.руб. в ценах 2010 г.} \end{aligned}$$

Годовые затраты на реагент-осадитель при внедрении предлагаемой технологии на ОАО НПП «Рубин» г. Пензы составят:

$$C_1 = \frac{Q_{\text{сг}} \cdot D_{\text{ос.сн}} \cdot C_{\text{сн}}}{1000} \text{ руб./год,} \quad (5.14)$$

где $Q_{\text{сг}} = 6500 \text{ м}^3/\text{год}$ – средний годовой расход сточных вод гальванопроизводств на ОАО НПП «Рубин».

$$C_1 = \frac{6500 \cdot 10 \cdot 36}{1000} = 2340 \text{ руб./год.}$$

Годовое взимание платы за сброс сточных вод и загрязняющих веществ в системы канализации организацией ВКХ за валовой сброс (массу) загрязняющих веществ со сточными водами на ОАО НПП «Рубин» г. Пензы рассчитывается:

$$C_{2,3} = \Pi_{\text{О}} + \Pi_{\text{пдк}} + \Pi_{\text{ск}}. \quad (5.15)$$

В результате расчетов платы за сброс сточных вод и загрязняющих веществ в систему городской канализации до и после внедрения предлагаемой технологии на ОАО НПП «Рубин» г. Пензы получены следующие суммы:

– до внедрения: $C_2 = 3287 + 9 + 31782 = 35078$ руб.

– после внедрения: $C_3 = 1293 + 5 + 3690 = 4988$ руб.

Годовой экономический эффект от внедрения предлагаемой технологии глубокой очистки сточных вод гальванопроизводств на локальных очистных сооружениях ОАО НПП «Рубин» г. Пензы составил:

$$\Delta C = C_2 - C_1 - C_3 = 35078 - 2340 - 4988 = 27750 \approx 28 \text{ тыс.руб. в ценах 2010 г.}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ отечественных и зарубежных литературных источников показал, что наиболее перспективными для повышения эффективности реагентной очистки сточных вод гальванопроизводств являются методы предусматривающие использование реагентов-осадителей: магнетитовых суспензий, обладающих ферромагнитными свойствами, и сульфидсодержащих соединений.

2. Предложен новый способ доочистки сточных вод гальванопроизводств, предусматривающий использование химически генерированной суспензии магнетита.

3. Экспериментально установлено, что технология доочистки сточных вод гальванопроизводств с использованием магнетитовой суспензии, обладающей выраженными ферромагнитными свойствами, полученной из раствора сульфида железа II, позволяет снизить концентрации ионов тяжелых металлов в сточных водах, прошедших предварительную реагентную очистку, в 1,2 – 2,1 раза.

4. Предложен новый высокоэффективный способ глубокой очистки сточных вод гальванопроизводств, предусматривающий использование в качестве реагента-осадителя сульфида натрия.

5. Доказано, что сульфид натрия является более эффективным реагентом-осадителем, чем органический реагент METALSORB ZT.

6. Разработаны математические зависимости, адекватно описывающие процесс снижения концентраций ионов тяжелых металлов в сточных водах гальванопроизводств, прошедших обработку реагентами-осадителями.

7. Технология глубокой очистки сточных вод с использованием реагента-осадителя сульфида натрия была внедрена в процессе реконструкции локальных очистных сооружений ОАО «Радиозавод» г. Пензы производительностью 300 м³/сут и локальных очистных сооружений ОАО НПП «Рубин» г. Пензы производительностью 25 м³/сут. Проведение реконструкции позволило снизить концентрации ионов тяжелых металлов в очищенных сточных водах: цинка в 4,2-5,1 раза; никеля в 4,6-5,8 раза; меди в 4,8-8,0 раза; железа в 4,6-6,0 раза. Суммарный годовой экономический эффект, полученный от промышленного внедрения технологии глубокой очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием реагента-осадителя, составил более 365 тыс. рублей в ценах 2015 года.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аксенов, В.И. Водное хозяйство промышленных предприятий. В 2 кн. Кн. 1 [Текст]: Справочное издание / В.И. Аксенов [и др.]; под ред. В.И. Аксенова. – М.: Теплотехник, 2005 – 640 с.
2. Алексеев, Л.С. Контроль качества воды [Текст] / Л.С. Алексеев. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: ИНФРА-М, 2004 – 154 с.
3. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия [Текст] / Л.И. Антропов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1984 – 520 с.
4. Арапов, О.В. Использование реагента "ферроксин" для очистки сточных вод гальванического производства [Текст] / О.В. Арапов [и др.] // Вода и экология. – СПб.: 2008, №2. – С. 50-55.
5. Бабенков, Е.Д. Очистка воды коагулянтами [Текст] / Е.Д. Бабенков. – М.: Наука, 1977. – 356 с.
6. Базякина, Н.А. Очистка концентрированных промышленных сточных вод [Текст] / Н.А. Базякина. – М.: Госстройиздат, 1958 – 245 с.
7. Батоева, А.А. Совершенствование конструкции и интенсификация работы локальных очистных сооружений сточных вод гальванических производств [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А.А. Батоева. – Иркутск, 1997.
8. Булыгина, Т.Г. Перспективные технологии и оборудование для очистки промышленных сточных вод [Текст] / Т.Г. Булыгина. – Минск: БелНИИ-ИНТИ, 1991. – 137 с.
9. Бучило, Э. Очистка сточных вод травильных и гальванических отделений [Текст] / Э. Бучило; под ред. А.Ф. Шабалина; пер. с пол. Г.Н. Мехеда. – М.: Металлургия, 1974. – 199 с.
10. Вайнштейн, И.А. Влияние солевого состава на кинетику образования магнетита, его магнитную восприимчивость и механическое обезвоживание [Текст] / И.А. Вайнштейн [и др.] // Журнал прикладной химии. – СПб.: Наука, 1982. – Т. IV. – Вып. I. – С.133-138.
11. Вайнштейн, И.А. Очистка и использование сточных вод травильных отделений: (Переработка растворов солей железа) [Текст] / И.А. Вайнштейн. – М.: Металлургия, 1986. – 110 с.
12. Виноградов, С.С. Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование [Текст] / С.С. Виноградов; под ред. В.Н. Кудрявцева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Производственно-издательское предприятие «Глобус», 2005. – 256 с.
13. Виноградов, С.С. Экологически безопасное гальваническое производство [Текст] / С.С. Виноградов; под ред. В.Н. Кудрявцева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Производственно-издательское предприятие «Глобус», 2002. – 352 с.

14. Волоцков, Ф.П. Очистка и использование сточных вод гальванических производств: (Зарубежный опыт) [Текст] / Ф.П. Волоцков. – М.: Стройиздат, 1983. – 103 с.

15. Воронов, Ю.В. Реконструкция и интенсификация работы канализационных очистных сооружений [Текст] / Ю.В. Воронов [и др.]. – М.: Стройиздат, 1990. – 224 с.

16. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2 т. [Текст] / под ред. М.А. Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985. – Т. 1. – 240 с.

17. Гвоздев, В.Д. Очистка производственных сточных вод и утилизация осадков [Текст] / В.Д. Гвоздев, Б.С. Ксенофонтов. – М.: Химия, 1988. – 111 с.

18. Гольдфарб, А.С. Удаление металлов из сточных вод: Нейтрализация и осаждение [Текст] / А.С. Гольдфарб [и др.]; под ред. Дж. К. Кушни; пер. с англ. С.А. Маслова; под ред. Г.Е. Зайкова. – М.: Metallurgia, 1987. – 174 с.

19. Гордин, И.В. Оптимизация химико-технологических систем очистки промышленных сточных вод [Текст] / И.В. Гордин. – Л.: Химия, 1977. – 176 с.

20. ГОСТ 18293-72. Вода питьевая. Методы определения содержания свинца, цинка, серебра [Текст]. – Взамен ГОСТ 4614-49 и ГОСТ 4387-48; введ. 01.01.74. – М.: Государственный стандарт союза СССР: Изд-во стандартов, 1976. – I, 19 с.

21. ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа [Текст]. – Взамен ГОСТ 4011-48; введ. 01.01.74. – М.: Межгосударственный стандарт: ИПК изд-во стандартов, 2008. – II, 7 с.

22. ГОСТ 4388-72 Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди [Текст]. – Взамен ГОСТ 4388-48; введ. 01.01.74. – М.: Государственный стандарт союза СССР: Изд-во стандартов, 1986. – I, 10 с.

23. ГОСТ 9.314-90. Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1990.

24. Гребенюк, В.Д. Обессоливание воды ионитами [Текст] / В.Д. Гребенюк, А.А. Мазо. – М.: Химия, 1980. – 254 с.

25. Грушко, Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах [Текст] / Я.М. Грушко. – Л.: Химия, 1979. – 161 с.

26. Губанов, Л.Н. Очистка сточных вод гальванических производств [Текст]: учеб. пособие / Л.Н. Губанов. – Н. Новгород: Нижегород. гос. архит.-строит. акад., 1996. – 111 с.

27. Данквертс, П.В. Газожидкостные реакции [Текст] / П.В. Данквертс. – М.: Химия, 1973.

28. Жуков, А.И. Методы очистки производственных сточных вод (Справочное пособие) [Текст] / А.И. Жуков, И.Л. Монгайт, И.Д. Родзиллер; под ред. А.И. Жукова. – М.: Стройиздат, 1996. – 345 с.

29. Запольский, А.К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства [Текст] / А.К. Запольский, В.В. Образцов. – Киев: Техника, 1989. – 200 с.

30. Запольский, А.К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды [Текст] / А.К. Запольский, А.А. Баран. – Л.: Химия, 1987. – 208 с.

31. Зельдова, А.И. Ресурсосберегающая технология реагентной очистки металлсодержащих сточных вод и утилизации отработанных медноаммиачных растворов [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А.И. Зельдова. – Казань, 2008. – 20 с.

32. Зубарева, Г.И. Глубокая очистка хромсодержащих сточных вод гальванического производства [Текст] / Г.И. Зубарева, М.Н. Филиппева, Д.А. Плотников // Экология и промышленность России. – М.: Изд-во жур. ЭКиП, 2005. – №5. – С. 20-21.

33. Зубарева, Г.И. Способы очистки сточных вод от соединений хрома (VI) [Текст] / Г.И. Зубарева, М.Н. Филиппева, М.И. Дегтев // Экология и промышленность России. – М.: Изд-во жур. ЭКиП, 2005. – №2. – С.30-33.

34. Ильин, В.И. Технология электрохимической очистки промышленных сточных вод с водооборотом [Текст] / В.И. Ильин, В.А. Колесников // Водоснабжение и санитарная техника. – М., 2005. – №2. – Ч.1. – С. 21-24.

35. Ковалев, В.В. Электромагнетитная очистка горячих сточных вод [Текст] / В.В. Ковалёв, М.И. Банд // Электронная обработка материалов. – Кишинев: ШТИИНЦА, 1982. – № 1. – С. 61–64.

36. Ковалёв, В.В. Интенсификация электрохимических процессов водочистки [Текст] / В.В. Ковалёв; отв. ред. В.М. Ропот. – Кишинев: ШТИИНЦА, 1986. – 133 с.

37. Когановский, А.М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении [Текст] / А.М. Когановский [и др.]. – М.: Химия, 1983. – 288 с.

38. Коровина, Н.В. Электрохимические процессы [Текст] / Н.В. Коровина [и др.]. – М.: 1973 – 167 с.

39. Косов, В.И., Баженова, Э.В. Исследование очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с применением модификации торфяных сорбентов / В.И. Косов, Э.В. Баженова. // Вода и экология. – СПб., 2001. – №1. – С.40-45.

40. Колесников, В.А. Экономические основы природоохранных мероприятий в гальваническом производстве [Текст] / В.А. Колесников, В.И. Ильин // Экология промышленного производства – М.: ФГУП "ВИМИ", 2005. – Вып 3. – С. 5-6.

41. Кочергин, А.С. Использование реагентов-комплексообразователей при очистке сточных вод гальванопроизводств [Текст] / А.С. Кочергин, С.Ю. Андреев, Б.М. Гришин, В.А. Саранцев // Водохозяйственный комплекс России: состояние, проблемы, перспективы: сб. ст. V Всерос. науч.-практ. конф. – Пенза: МНИЦ ПГСХА, 2007. – С. 11-13.

42. Кочергин, А.С. Использование реагентов комплексообразователей для интенсификации очистки сточных вод гальванических производств от

ионов тяжелых металлов [Текст] / А.С. Кочергин, С.Ю. Андреев, М.В. Бикунова, Т.В. Алексеева // Региональная архитектура и строительство. – 2008. – №2(5). – С. 55-62.

43. Кочергин, А.С. Использование перемешивающих вихревых эрлифтных устройств для интенсификации процессов очистки сточных вод [Текст] / А.С. Кочергин, С.Ю. Андреев, Р.А. Лагутов, И.В. Пантюшов // Проблемы энергосбережения и экологии в промышленном и жилищно-коммунальном комплексах: сб. тр. IX Междунар. науч.-практ. конф. – Пенза: «Приволжский дом знаний», 2008. – С. 46-47.

44. Кочергин, А.С. Новая технология глубокой очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием сульфидных комплексообразователей [Текст] / А.С. Кочергин, С.Ю. Андреев, Б.М. Грищин, А.М. Исаева, Р.А. Лагутов // Проблемы энергосбережения и экологии в промышленном и жилищно-коммунальном комплексах: сб. трудов IX Междунар. науч.-практ. конф. – Пенза: «Приволжский дом знаний», 2008. – С. 48-50.

45. Кочергин, А.С. Использование сульфидных комплексообразователей для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов [Текст] / А.С. Кочергин, С.Ю. Андреев, Р.А. Лагутов // Тез. докладов республиканской научной конференции по проблемам архитектуры и строительства. – Казань: КГАСУ, 2008. – С. 161.

46. Кочергин, А.С. Новая технология очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов [Текст] / А.С. Кочергин, С.Ю. Андреев, М.В. Бикунова, А.М. Исаева // Информационный бюллетень «Строй-инфо». – Самара: ИСНЦ РАН, 2008. – С. 11-12.

47. Кочергин, А.С. Интенсификация процессов очистки сточных вод гальванопроизводств за счет использования реагентов-комплексообразователей [Текст] / А.С. Кочергин, С.Ю. Андреев, М.В. Бикунова, С.А. Кусакина, Е.А. Потиханова // Проблемы энергосбережения и экологии в промышленном и жилищно-коммунальном комплексах: сб. трудов X Междунар. науч.-практ. конф. – Пенза: «Приволжский дом знаний», 2009. – С. 216-217.

48. Кочергин, А.С. Использование сульфидных комплексообразователей при очистке сточных вод гальванопроизводств ООО «Радиозавод» г. Пензы [Текст] / А.С. Кочергин // Тез. доклад. республиканской научной конференции по проблемам архитектуры и строительства. – Казань: КГАСУ, 2009. – С. 201.

49. Кочергин, А.С. Использование реагентов комплексообразователей при очистке сточных вод гальванопроизводств [Текст] / А.С. Кочергин, С.Ю. Андреев, А.Ю. Елизаров, В.И. Кулапин, Г.П. Разживина // Надежность и качество: труды Международного симпозиума: в 2 т./ под. ред. Н.К. Юркова. – Пенза: Информационно-издательский центр ПензГУ, 2009. – С. 255-256.

50. Кочергин, А.С. Новая технология интенсификации работы локальных очистных сооружений цехов гальванопокрытий [Текст] / А.С. Кочергин, С.Ю. Андреев, Б.М. Гришин, М.В. Бикунова. // Известия высш. учеб. заведений. Строительство. – Новосибирск, 2010. – №1, – С. 68-74.

51. Кочергин, А.С. Использование реагентов-осадителей при реконструкции на локальных очистных сооружениях ООО «Радиозавод» г. Пензы [Текст] / А.С. Кочергин, С.Ю. Андреев, Б.М. Гришин, Е.А. Савицкий // Проблемы энергосбережения и экологии в промышленном и жилищно-коммунальном комплексах: сб. трудов XI Междунар. науч.-практ. конф. – Пенза: «Приволжский дом знаний», 2010. – С. 103-105.

52. Кочергин, А.С. Новая технология локальной реагентной очистки сточных вод [Текст] / А.С. Кочергин, С.Ю. Андреев, В.В. Демидочкин, И.В. Пантюшов, И.Б. Ширшин // Региональная архитектура и строительство. – 2010. – №1(8). – С. 107-111.

53. Кочетов, Г.М. Гидродинамическая модель очистки промывных сточных вод гальванических производств в осветлителе со взвешенным осадком [Текст] / Г.М. Кочетов // Химия и технология воды. – Киев.: ИКХиХВ, 2004. Т26. №4. – С. 378-385.

54. Краснобородько, И.Г. Электрохимическая очистка сточных вод. Теоретические основы. Примеры практического применения [Текст]: учеб. пособие для слушателей фак. повышения квалификации / И.Г. Краснобородько, Е.С. Светошова. – Л.: ЛИСИ, 1978 – 90 с.

55. Ксенофонтов, Б.С. Очистка сточных вод, флотация и сгущение осадков [Текст] / Б.С. Ксенофонтов. – М.: Химия, 1992 – 144 с.

56. Кудрявцев, А.А. Составление химических уравнений: учебное пособие для высших технических учебных заведений [Текст] / А.А. Кудрявцев. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1991 – 320 с.

57. Кульский, Л.А. Основы химии и технологии воды [Текст] / Л.А. Кульский. – Киев: Наукова думка, 1991 – 568 с.

58. Кульский, Л.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки сточных воды: в 2 ч. Ч. 1. [Текст] / Л.А. Кульский, И.Т. Гороновский, А.М. Когановский, М. А. Шевченко.– Киев: Наукова думка, 1980. – 680 с.

59. Кульский, Л.А. Электрохимия в процессах очистки воды [Текст] / Л.А. Кульский, В.Д. Гребенюк, О.С. Савлук. – Киев: Техника, 1987. – 222 с.

60. Левин, Б.Е. Физико-химические основы получения, свойства и применения ферритов [Текст] / Б.Е. Левин, Ю.Д. Третьяков, Л.М. Летюк. – М.: Металлургия, 1979. – 176 с.

61. Левин, Г.М. Защита водоёмов от загрязнений сточными водами предприятий черной металлургии [Текст] / Г.М. Левин [и др.]. – М.: Металлургия, 1978. – 216 с.

62. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ [Текст] / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; под. ред. Р.А. Лидина. – М.: Химия, 2000. – 480 с.

63. Лукиных, Н.А. Методы доочистки сточных вод [Текст] / Н.А. Лукиных, Б.Л. Липман, В.П. Криштул. –2-е изд., перераб. и доп.– М.: Стройиздат, 1978. – 156 с.

64. Лурье, Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод: [Текст] / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбников. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1974. – 336 с.

65. Лурье, Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод [Текст] / Ю.Ю. Лурье. –4-е изд., перераб. и доп.– М.: Химия, 1984. – 447 с.

66. Мацнев, А.И. Водоотведение на промышленных предприятиях [Текст] / А.И. Мацнев. – Львов: Вища шк., 1986. – 200 с.

67. Макаренко, В.К. Электрофлотация гидратных осадков тяжелых металлов [Текст] / В.К. Макаренко // Флотационные методы извлечения ценных компонентов из растворов и очистка сточных вод. Вып. 1. – М.: Наука, 1972. – С. 96-103.

68. Макаров, В.М. Рациональное использование и очистка воды на машиностроительных предприятиях [Текст] / В.М. Макаров, Ю.П. Беличенко, В.С. Галустов, А.И. Чуфаровский. – М.: Машиностроение, 1988. – 272 с.

69. Морозов, Д.Ю. Повышение экологической безопасности гальванических производств путем обработки сточных вод биосорбционным методом [Текст]: автореф. дис. ...канд. техн. наук / Д.Ю. Морозов. – Казань, 2006. – 20 с.

70. ОСТПП. Очистка сточных вод цехов гальванопокрытий. Отраслевой руководящий документ. РД 14.977-88 [Текст]. – Л.: МЭТП. ЦПКБ “Ремстройпроект”, 1988. – 206 с.

71. Пестриков, С.В. Оценка эффективности реагентного метода удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод гальванических производств [Текст] / С.В. Пестриков, О.Ю. Исаева, В.П. Святохина, Н.Н. Красногорская // Защитные покрытия в приборостроении и машиностроении: сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф. – Пенза: ПДЗ, 2002. – С. 61-63.

72. Петров, Е.Г. Глубокая очистка хромосодержащего стока алюмосиликатным сорбентом [Текст] / Е.Г. Петров, А.Е. Заикин // Водоснабжение и санитарная техника. – 2006. – №10. – Ч.1. – С.33-35.

73. Петров, Ю.Н. Электролитическое осаждение железа [Текст] / Ю.Н. Петров. – Кишинев: ШТИИНЦА, 1990. – 196 с.

74. Пономарев, В.Г. Очистка производственных сточных вод от грубодиспергированных примесей [Текст]: дис. ... д-ра техн. наук / В.Г. Пономарев. – М.: ВНИИ ВОДГЕО, 1993. – 225 с.

75. Рекомендации по проектированию водоснабжения и канализации цехов гальванопокрытий [Текст]. – М.: ГПИ Сантехпроект, 1981. – 151 с.

76. РД 52.24.494-2006 Массовая концентрация никеля в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с диметилглиоксимом [Текст]. – Взамен РД 52.24.494-95; введ. 01.07-2006. – Ростов н/Д: ГУ Гидрохимический ин-т, 2006.

77. Рогов, В.М. Электрохимическая технология изменения свойств воды [Текст] / В.М. Рогов, В.Л. Филипчук. – Львов: Вища шк.; Изд-во при Львов. ун-те, 1989. – 128 с.

78. Самохин, В.Н. Канализация населенных мест и промышленных предприятий [Текст]; под общ. ред. В.Н. Самохина / Н.И. Лихачев [и др.]. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1981. – 639 с.

79. Святохина, В.П. Оценка эффективности удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод в форме гидроксидов [Текст] / В.П. Святохина, О.Ю. Исаева, С.В. Пестрикова, Н.Н. Красногорская // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т.76. – Вып. 2. – С. 330-332.

80. Сизых, М.Р. Гальванохимическая очистка сточных вод от трудноокисляемых органических соединений [Текст] / М.Р. Сизых, А.А. Батоева, С.А. Попова, А.А. Рязанцев. // Экология и промышленность России. – М.: Изд-во жур. ЭКиП, 2004. – №12. – С. 16-17.

81. Смирнов, Д.Н. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов / Д.Н. Смирнов, В.Е. Генкин. – М.: Metallurgia, 1989. – 224 с.

82. Смирнов, Д.Н. Автоматическое регулирование процессов нейтрализации сточных вод травильных отделений металлургических заводов / Д.Н. Смирнов, Н.Б. Манусова. – М.: Metallurgia, 1971. – 120 с.

83. Смирнов, А.Д. Сорбционная очистка воды [Текст] / А.Д. Смирнов. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.

84. Скирдов, И.В. Очистка сточных вод в гидроциклонах [Текст] / И.В. Скирдов, В.Г. Понамарев. – М.: Стройиздат, 1975. – 176 с.

85. Справочник гальванотехника [Текст] / под ред. А.А. Гинберга, А.Ф. Иванова, Л.А. Кравченко. – М.: Metallurgia, 1987. – 735 с.

86. Стамм, В. Химия промышленных сточных вод [Текст] / В. Стамм [и др.]; под. ред. А. Рубина; пер. с англ. Расторгуева, Субботина. – М.: Химия, 1983. – 359 с.

87. Тихонов, К.И. Очистка технологических растворов гальванических производств от ионов тяжелых металлов / К. И. Тихонов, М. М. Бодягина. – Л.: ЛДНТП, 1990 – 23 с.

88. Филипчук, В.Л. Применение электрохимического изменения величины рН и E_h для очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук / В.Л. Филипчук. – Киев: 1980.

89. Филипчук, В.Л. Рационализация работы сооружений для очистки металлосодержащих сточных вод [Текст] / В.Л. Филипчук, В.Н. Анопольский, Г.Н. Фельдштейн // Вода и экология. – 2001. – №4(9). – С. 47-53.

90. Фоминых, В.А. Технология очистки воды фильтрованием методом направленного структурообразования осадка [Текст]/: автореф. дис... д-ра техн. наук / В.А. Фоминых. – Новосибирск, 2004.

91. Фрог, Б.Н. Эколого-химические аспекты процессов водоочистки на предприятиях лесопромышленного комплекса [Текст]: автореф. дис... д-ра хим. наук / Б.Н. Фрог. – М., 2002.

92. Хранилов, Ю.П. Экология и гальванотехника: проблемы и решения [Текст]: учеб. пособие / Ю.П. Хранилов. – Киров: ВятГУ, 2000. – 97 с.

93. Чантурия, В.А. Электрохимические методы интенсификации процесса флотации [Текст] / В.А. Чантурия, В.Д. Лунин. – М.: Наука, 1983 – 145 с.

94. Чантурия, В.А. Гальванохимические методы очистки техногенных вод: теория и практика [Текст] / В.А. Чантурия – М.: Академкнига, 2005. – 204 с.

95. Шайдурова, Г.И. Эффективные методы промывки деталей после нанесения гальванохимических покрытий [Текст] / Г.И. Шайдурова, И.Л. Васильев, З.К. Васенина, В.Н. Тетенев // Экология и промышленность России – М.: Изд-во жур. ЭКиП, 2005. – №2. – С. 16-17.

96. Шайхиев, И.Г. Очистка производственных сточных вод стоками других производств. Ч. 2. Очистка сточных вод гальванических производств [Текст] / И.Г. Шайхиев, Г.А. Минлигулова // Вода и экология. – 2008. – №4. – С. 16-30.

97. Шайхиев, И.Г. Очистка производственных сточных вод стоками других производств. Ч. 4. Очистка сточных вод, содержащих примеси неорганического происхождения [Текст] / И.Г. Шайхиев, Г.А. Минлегулова // Вода и экология. – 2009. – №2. – С. 28-40.

98. Шпаковский, Э.П. Очистка сточных вод гальванопроизводств с использованием комбинированных установок [Текст] / Э.П. Шпаковский, А.Н. Лабус. – Минск: БелНИИНТИ, 1989 – 51 с.

99. Яковлев, С.В.. Водоотведение и очистка сточных вод / С.В. Яковлев, Ю.В. Воронов [Текст]: учебник для вузов по спец. "Водоснабжение и водоотведение"; под общ. ред. проф., д.т.н. Ю. В. Воронова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во АСВ, 2004. – 704 с.

100. Яковлев, С.В. Очистка производственных сточных вод [Текст]: учеб. пособие для вузов / С.В. Яковлев, Я.А. Карелин, Ю.М. Ласков, Ю.В. Воронов; под ред. С.В. Яковлев. – е. изд. 2, перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1985. – 335 с.

101. Яковлев, С.В. Технология электрохимической очистки воды [Текст] / С.В. Яковлев, И.Г. Краснобородько, В.М. Рогов. – Л.: Стройиздат, 1987. – 312 с.

102. De Sator C. Magnetic Separation in Water Pollution Control. Trans. Magn., Vol. Ma G-9. 3, 1973, p. 314-316.

103. Garrels, R. Mineral equilibria at low temperature and pressure/ R Garrels. – New York: 1960.

104. Heller W., Peters J., Lolloid J. and Interface. Sci, 32, 592, 1970.
105. Ioneta N., Ito S. and Kobayashi S. Magnetic Separation of heavy metal ions in water. – 10 World Congr. Metal Finish. , Kyoto, 1980, Tokyo. p. 482-485.
106. Pourbaix, M. Atlas d`equilibres electrochimique/ M. Pourbaix. – Paris: 1963.
107. Pourbaix, M. Lectures on electrochemical corrosion/ M. Pourbaix. – New York; London: 1973.
108. Pourbaix, M. Thermodynamics of dilute aqueous solution with application to electrochemistry and corrosion/ M. Pourbaix. – London: 1949.
109. Sagi, M. Szenfeldolgozo i pari szennyvizek fenol-mentesltese oxidacion uton/ M. Sagi// Veszpremi vegyipari equipari eguet ktzl. 1966. Bd. 10. N 3-4. P. 315-322.
110. Tamaura Yutaka, Chyo Gyong, Katsura Takashi. The Fe₃O₄ formation by the Ferrite Process / Tamaura Yutaka, Chyo Gyong, Katsura Takashi // Water Research, 1979, vol. 13, 1, p. 21-31.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И КОНСТРУКТИВНЫХ РЕШЕНИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОКОВ ЦЕХОВ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ	6
1.1. Состав и свойства сточных вод от участков гальванопокровтий. Меры сокращения промывных сточных вод.....	6
1.2. Классификация методов очистки сточных вод гальванопроизводств	8
1.3. Механическая очистка сточных вод гальванопроизводств.....	10
1.4. Электрохимическая очистка сточных вод гальванопроизводств	11
1.4.1. Электрохимическая коррекция уровня рН и Eh	11
1.4.2. Электрохимическое восстановление.....	14
1.4.3. Электрохимическое восстановление методами электрокоагуляции и гальванокоагуляции	15
1.4.4. Электрохимическое окисление.....	16
1.5. Физико-химическая очистка сточных вод гальванопроизводств	17
1.5.1. Флотация.....	17
1.5.2. Ионообменная очистка.....	18
1.5.3. Адсорбционный метод	21
1.6. Химическая очистка сточных вод гальванопроизводств	24
1.6.1. Химическая коррекция уровня рН и Eh (нейтрализация).....	26
1.6.2. Химическое окисление.....	27
1.6.3. Химическое восстановление.....	29
2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА НАПРАВЛЕНИЙ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕАГЕНТНОГО МЕТОДА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОПРОИЗВОДСТВ.....	33
2.1. Теоретические основы процессов получения магнетитов и их использование для очистки сточных вод гальванопроизводств	33
2.2. Теоретическое обоснование возможности использования сульфидсодержащих реагентов-осадителей для интенсификации процесса очистки сточных вод гальванопроизводств	44
3. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДООЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОПРОИЗВОДСТВ НА СКОРЫХ ФИЛЬТРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГNETИТОВОЙ СУСПЕНЗИИ.....	56
3.1. Лабораторные исследования технологии получения магнетитовой суспензии	56
3.1.1. Объект исследований, программа и методика проведения лабораторных исследований технологии получения магнетитовой суспензии.....	56
3.1.1.1. Объект исследований	56
3.1.1.2. Описание установки для проведения лабораторных исследований процесса получения магнетитовой суспензии.....	56
3.1.1.3. Программа и методика проведения лабораторных исследований процесса получения магнетитовой суспензии.....	57
3.1.2. Результаты лабораторных исследований технологии получения магнетитовой суспензии	58
3.2. Исследования технологии доочистки сточных вод гальванопроизводств на скорых фильтрах с использованием магнетитовой суспензии.....	60
3.2.1. Объект исследований, программа и методика проведения исследований технологии доочистки сточных вод гальванопроизводств с использованием магнетитовой суспензии	60

3.2.1.1. Объект исследований	60
3.2.1.2. Описание установки для проведения исследований технологии доочистки сточных вод гальванопроизводств с использованием магнетитовой суспензии	61
3.2.1.3. Программа и методика проведения исследований технологии доочистки сточных вод гальванопроизводств с использованием магнетитовой суспензии	62
3.2.2. Методика проведения химического анализа сточных вод.....	63
3.2.3. Результаты исследований технологии доочистки сточных вод гальванопроизводств с использованием магнетитовой суспензии.....	70
3.2.4. Оценка достоверности полученных экспериментальных данных. Разработка математических зависимостей, описывающих процесс доочистки сточных вод гальванопроизводств с использованием магнетитовой суспензии	73
4. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОПРОИЗВОДСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУЛЬФИДСОДЕРЖАЩИХ РЕАГЕНТОВ-ОСАДИТЕЛЕЙ	76
4.1. Объект исследований, программа и методика проведения лабораторных исследований технологии очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием сульфидсодержащих реагентов-осадителей	76
4.1.1. Объект исследований	76
4.1.2. Описание установки для проведения исследований технологии очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием сульфидсодержащих реагентов-осадителей	77
4.1.3. Программа и методика проведения исследований технологии очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием сульфидсодержащих реагентов-осадителей	78
4.2. Результаты исследований технологии очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием сульфидсодержащих реагентов-осадителей.....	79
4.3. Оценка достоверности полученных экспериментальных данных. Разработка математических зависимостей, описывающих процесс очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием сульфидсодержащих реагентов-осадителей.....	83
5. ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОПРОИЗВОДСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАГЕНТОВ-ОСАДИТЕЛЕЙ	85
5.1. Производственное внедрение технологии очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием реагента-осадителя на локальных очистных сооружениях ОАО «Радиозавод» г. Пензы	85
5.2. Производственное внедрение технологии очистки сточных вод гальванопроизводств с использованием реагента-осадителя на локальных очистных сооружениях ОАО НПП «Рубин» г. Пензы	93
5.3. Рекомендации по проектированию и расчету аппаратного оформления предлагаемой технологии. Расчет экономического эффекта, полученного от внедрения	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	104
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	105

Научное издание

Андреев Сергей Юрьевич
Кочергин Александр Сергеевич
Малютина Татьяна Викторовна
Алексеева Татьяна Викторовна

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАГЕНТОВ-ОСАДИТЕЛЕЙ
В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД
ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Монография

В авторской редакции
Верстка Н.В. Кучина

Подписано в печать 29.04.2016. Формат 60x84/16.
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.
Усл.печ.л. 6,74. Уч.-изд.л. 7,25. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.
Заказ № 289.

Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28.