

DOI 10.35264/1996-2274-2020-1-144-151

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОПРОИЗВОДСТВ

Л.Н. Ольшанская, зав. каф. Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А., д-р хим. наук, проф., *ecos123@mail.ru*

И.А. Тильтигин, магистрант Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А., *tiltigin1996@mail.ru*

Т.В. Осипова, вед. аналитик ФГБНУ НИИ РИНКЦЭ, *osipovatv@extech.ru*

Рецензент: *Н.Н. Казанцева*

Рассмотрен перспективный метод очистки хромсодержащих сточных вод гальванических производств. Представлены обзор и сравнительный анализ существующих методов и технологий очистки промышленных стоков от хроморганических соединений: реагентных, биологических, ионообменных и др. Показаны преимущества использования комбинированного метода очистки хромсодержащих сточных вод, основанного на электрофлотации с предварительной электрокоагуляцией. Проведена оценка эффективности предлагаемого комбинированного метода и разработана схема электрофлотокоагулятора.

Ключевые слова: хромсодержащие сточные воды, методы очистки, электрокоагуляция, электрофлотация, эффективность очистки.

EFFICIENCY OF CLEANING OF CHROME-CONTAINING WASTE WATER IN GALVANIC PRODUCTION

L.N. Olshanskaya, Head of Department, Yuri Gagarin Saratov State Technical University, Ph. D., Professor, *ecos123@mail.ru*

I.A. Tiltigin, Postgraduate Student, Yuri Gagarin Saratov State Technical University, *tiltigin1996@mail.ru*

T.V. Osipova, Leading Analyst, SRI FRCEC, *osipovatv@extech.ru*

A promising method for purification of chromium-containing wastewater from galvanic plants is considered. A review and comparative analysis of existing methods and technologies for purifying industrial effluents from organochromic compounds: reagent, biological, ion-exchange, etc. are presented. The advantages of using the combined method of purification of chromium-containing wastewater based on electroflotation with preliminary electrocoagulation are shown. The effectiveness of the proposed combined method was evaluated and the scheme of the electroflotocoagulator was developed.

Keywords: chromium-containing wastewater, purification methods, electrocoagulation, electroflotation, purification efficiency.

Введение

В последнее время в нашей стране и за рубежом одной из важных задач государственного контроля в области экологии и наращивания производственного потенциала является развитие идей экологической безопасности и экономической эффективности технологических процессов с замкнутыми системами водопользования, экономящих воду, сырье и другие

ресурсы, используемые для технологических целей, с существенным уменьшением поступления вредных и токсичных веществ в окружающую среду. По данным статистики за 2016–2018 гг., при среднегодовом водопотреблении 53,7 млрд м³ общий объем сброса сточных вод в России превышал 40 млрд м³/год, при этом содержание в стоках загрязнений составляло от нескольких тонн (свинец, ртуть) до нескольких сотен тысяч тонн (нитраты) [1]. Создание новых методов, а также эффективное использование существующих методов очистки сточных вод – важные факторы улучшения экологической обстановки в России.

Одной из проблем в области водоочистки является обезвреживание хромэмульсионных сточных вод гальванических производств. Хромсодержащий поток сточных вод таких производств представляет собой сложную систему, включающую кислоты, щелочи, трудно окисляемые органические соединения, различные механические примеси. Обезвреживание этой категории стоков представляет собой сложную и актуальную проблему сегодняшнего дня. Особую важность эта проблема приобретает во время принятия мировой экономикой принципов устойчивого развития, обеспечивающих баланс между решением социально-экономических проблем и сохранением окружающей природной среды.

Анализ эффективности методов и схем очистки хромсодержащих сточных вод

Хромсодержащие сточные воды предприятий приборостроения имеют сложный состав, в связи с чем способ очистки следует выбирать исходя из состава и природы загрязненного потока или применять их в комплексе.

На практике при высоких исходных концентрациях хрома в сточных водах удалять его рекомендуется в две стадии. На первой стадии (грубая очистка) происходит удаление основной массы соединений хрома из сточных вод, на второй (глубокая очистка) – доведение обрабатываемой жидкости до нормативных показателей. Первый этап обработки данной категории сточных вод осуществляется также в две стадии:

- восстановление Cr(VI) до Cr(III), которые менее токсичны;
- осаждение Cr(III) в виде гидроксида.

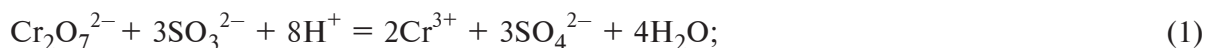
В качестве реагентов-восстановителей наиболее широкое применение получили натриевые соли сернистой кислоты: сульфит (Na₂SO₃), гидросульфит (NaHSO₃), пиросульфит (пиросернистокислый натрий), метабисульфит натрия (Na₂S₂O₅), а также тиосульфат натрия (Na₂S₂O₃) [2–4].

Глубокая очистка (доочистка) может осуществляться путем обработки жидкости смесью реагентов, электролизом, обратным осмосом и при помощи сорбционных материалов [5, 6].

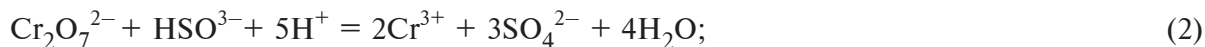
Реагентные методы очистки хромсодержащих сточных вод подразумевают восстановление соединений Cr(VI) до Cr(III) и осаждение последних в виде нерастворимых соединений (обычно гидроксида Cr(III)).

Восстановление Cr(VI) до Cr(III) происходит в кислой среде по реакциям:

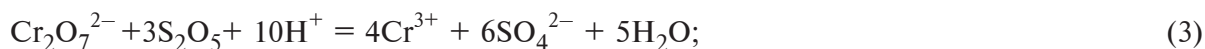
- восстановление сульфитом натрия



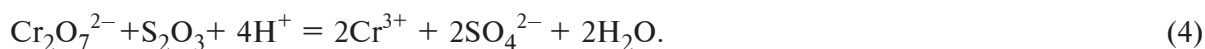
- восстановление бисульфитом натрия



- восстановление пиросульфатом натрия



- восстановление тиосульфатом натрия



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

Соли сернистой кислоты вводят в сточную воду в виде 10 %-ных водных растворов. Доза восстановителя находится в зависимости от исходной концентрации Cr^{6+} в сточной воде и величины рН. Скорость и полнота реакций восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} в большой степени также зависят от величины рН реакционной смеси. Оптимальная скорость реакций восстановления достигается в кислой среде при рН = 2,0–2,5, для чего сточную воду дополнительно подкисляют 10–15 %-ным раствором серной кислоты (возможно использование растворов других минеральных кислот).

К недостаткам данного метода относятся:

- легкая окисляемость восстановителя в процессе хранения, затрудняющая правильную дозировку и приводящая к его повышенному расходу;
- восстановление в кислых средах, что требует дополнительного расходования кислоты на подкисление.

Биологические, ионообменные и другие методы очистки сточных вод от хромсодержащих соединений могут осуществляться при помощи биологических, электрохимических и ионообменных процессов, а также электродиализа и обратного осмоса. Высокая аккумулятивная способность микроводорослей по отношению к тяжелым металлам создает перспективы их использования при очистке сточных вод. Существующий опыт в биотехнологии показывает, что эффективность аккумуляции достигает 95 % [7]. К бактериям, способным трансформировать высокотоксичный шестивалентный хром в малотоксичный, относятся бактерии родов *Pseudomonas*, *Aeromonas* и *Escherichia*. Они могут переносить концентрацию ионов Cr^{6+} выше 200 мг/л, при этом время очистки составляет от 1 до 3 сут. При увеличении концентрации хроматов до 350 и 500 мг/л время очистки возрастает соответственно до 20 и 60 сут. [8].

Фирмой «ОакРидж» (США) был предложен биологический способ выделения хрома, где в качестве сорбента используются шарики размером с булавочную головку, полученные из морских водорослей и содержащие около 1 млн микроорганизмов каждый. Извлечение производится по принципу кипящего слоя в колоннах. После насыщения сорбент отфильтровывают, сушат и сжигают, получая концентрат сорбируемых примесей [9].

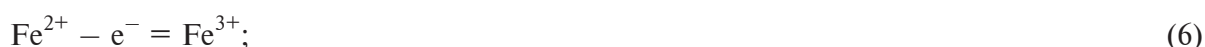
К недостаткам метода относятся:

- чувствительность микроорганизмов к изменению состава сточных вод и повышению концентрации токсичных компонентов;
- значительные занимаемые площади;
- недостаточный эффект очистки;
- длительность технологического процесса.

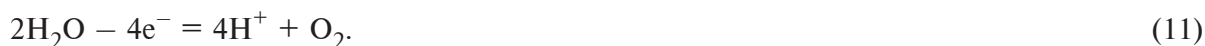
Электрофлотация относится к электрохимическим методам очистки. Процесс протекает благодаря образованию при электролизе пузырьков газа. На аноде возникают пузырьки кислорода, а на катоде – водорода. При электрофлотации в гальваническом производстве электролитически полученные газовые пузырьки, всплывая в объеме жидкости, взаимодействуют с частицами загрязнений, в результате чего происходит их взаимное слипание, обусловленное уменьшением поверхностной энергии флотируемой частицы и пузырька газа на границе раздела фаз «жидкость – газ» [10–11].

Электрокоагуляция – один из методов перевода примесей, находящихся в коллоидной степени дисперсности, в грубодисперсное состояние. Основан этот метод на множестве физико-химических процессов, протекающих в жидкости под воздействием электрического тока. В процессе электрокоагуляции происходит растворение алюминиевых или железных анодов, приводящее к образованию гидроксидов металлов, которые в данном случае выступают в качестве коагулянтов. При прохождении хромсодержащих стоков через межэлектродное пространство происходит электролиз. В результате электролиза на электродах восстанавливаются или окисляются компоненты электролита.

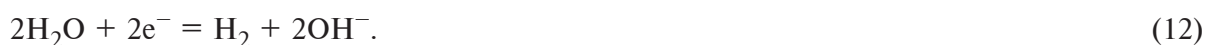
Выбор материала электрода обусловлен агрегативной устойчивостью частиц загрязнений. При невысоком содержании коллоидной фазы и низкой агрегативной устойчивости целесообразно применять нерастворимые электроды. При высокоустойчивых загрязнениях, требующих для очистки значительных доз коагулянта, лучше использовать растворимые электроды. Для очистки промышленных вод, содержащих высокие концентрации загрязнений, проводят электролиз с использованием растворимых стальных и алюминиевых анодов. Под действием тока происходит растворение металла, в результате чего в воду переходят катионы железа и алюминия, которые, взаимодействуя с гидроксильными группами, образуют гидроксиды металлов, что способствует процессу коагуляции:



Одновременно возможен разряд молекул воды:



Образующийся на аноде кислород участвует в окислении ионов двухвалентного железа, а ионы железа соединяются с анионами, образуя в слабокислой и щелочной среде трудно-растворимые основные соли и гидраты оксидов железа. На катоде протекает электрохимическая реакция образования газообразного водорода:



На процесс электрокоагуляции оказывают влияние материал электродов, расстояние между ними, скорость движения сточной воды, ее температура и состав, напряжение и плотность тока. С повышением концентрации взвешенных веществ более 100 мг/л эффективность электрокоагуляции снижается. Уменьшение расстояния между электродами приводит к понижению расхода энергии на анодное растворение металла. Теоретический расход энергии для растворения 1 г железа составляет 2,9 Вт·ч, для 1 г алюминия – 12 Вт·ч. Процесс рекомендуют проводить в нейтральной и слабощелочной среде при плотности тока не более 10 А/м² и расстоянии между электродами не более 20 мм [12].

Достоинства метода:

- соответствие очистки стока от соединений Cr^{6+} требованиям ПДК;
- высокая производительность;
- простота эксплуатации и автоматизации;
- малые занимаемые площади;
- малая чувствительность к изменениям параметров процесса;
- получение шлама с хорошими структурно-механическими свойствами;
- исключение реагентного хозяйства;
- высокий бактерицидный эффект электрического тока и, как следствие, снижение расхода реагентов на обеззараживание воды.

Недостатки метода:

- значительный расход электроэнергии;
- значительный расход металла растворимых анодов и их пассивация.

Оценка эффективности электрокоагуляционной очистки хромсодержащих сточных вод

Электрокоагуляция является наиболее универсальным, эффективным методом обезвреживания стоков с таким сложным, многокомпонентным составом загрязнений: она позволяет достаточно глубоко очищать хромсодержащие стоки, обладает высоким уровнем гибкости и надежности (особенно в сравнении с реагентными методами).

Обоснование возможности применения метода электрокоагуляции

Коагуляция частиц при электролизе с растворимыми электродами (анодами) обусловливается введением положительных ионов металлов, гидролизующихся в воде с образованием гидроксидов и других промежуточных соединений.

В соответствии с теоретическими основами электролитической коагуляции и вышеизложенной методикой возможная общая схема электрокоагуляционной очистки сточных вод представлена на рис. 1.

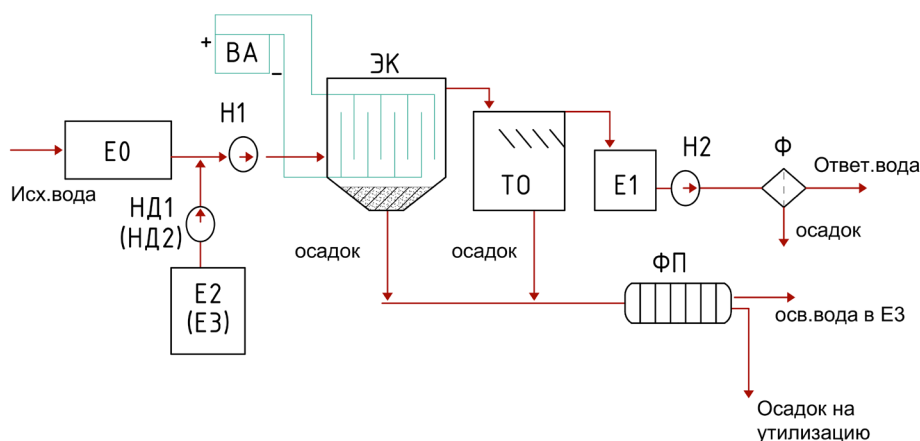


Рис. 1. Схема очистки сточных вод с применением метода электрокоагуляции:

E1 – сборник-накопитель; Н1, Н2 – насосы; ЭК – электрокоагулятор; E2, E3 – емкости; НД1, НД2 – дозирующие насосы; ТО – отстойник; Ф – фильтр механической очистки; ИО – узел доочистки; ФП – фильтр-пресс

Повышение эффективности электрокоагуляционной очистки сточных вод

Электрокоагуляционная обработка является одной из наиболее эффективных при очистке хромсодержащего потока сточных вод. Наиболее высокая степень очистки сточных вод достигается в электрокоагуляционных аппаратах, имеющих наряду с электрокоагуляционной камерой камеру электрофлотации. В этом случае сточные воды предварительно подвергаются воздействию как электрического поля, так и образующихся в процессе электрокоагуляции оксидов металлов, являющихся продуктами растворения анодных электродных пластин. При разделении суспензий или очистке сточных жидкостей от соединений хрома наиболее эффективно последовательное проведение коагуляции и флотации. Практически оба процесса можно осуществить в одном электролизере, представляющем собой емкость с находящимися в ней плоскими стальными электродами.

На рис. 2 приведена схема аппарата для реализации комбинированного метода с камерой электрофлотации и камерой электрокоагуляции (электрофлотокоагулятор).

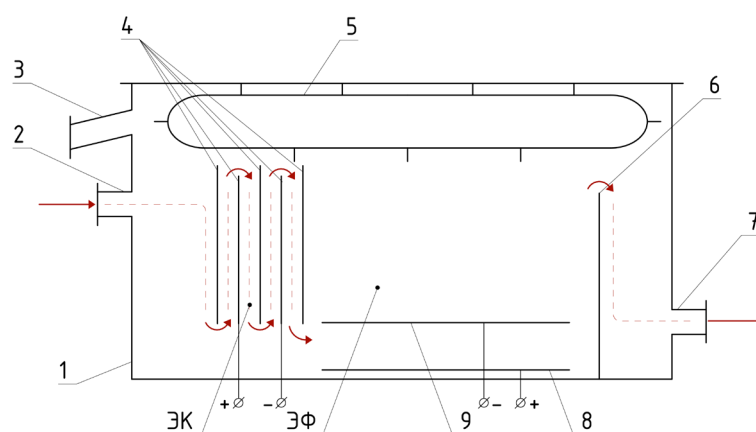


Рис. 2. Схема электрофлотокоагулятора:

ЭК – камера электрокоагуляции; ЭФ – камера электрофлотации; 1 – корпус аппарата; 2 – входной патрубок; 3 – патрубок вывода пенного продукта; 4 – растворимые электроды; 5 – пеногон; 6 – полупогруженная перегородка; 7 – выходной патрубок; 8 – неаустеримый анод; 9 – сетчатый катод

В таком аппарате исходная жидкость, поступая в камеру электрокоагуляции, смешивается с гидроксидом железа, образующимся в результате электролиза. Получаемые комплексы (хлопья) загрязнений с пузырьками водорода и кислорода флотируются и удаляются с помощью пеногона, а жидкая фаза поступает для доочистки в камеру электрофлотации. Не успевшие сфлотироваться в камере электрокоагуляции хлопья загрязнений повторно контактируют с пузырьками кислорода и водорода, и в случае образования комплексов происходит флотация этих газов. Осветленную жидкость выводят через патрубок.

В результате проведенных испытаний было выявлено, что наиболее эффективна при очистке хромсодержащих сточных вод электрофлотация с предварительной электрокоагуляцией. На основании исследований, проведенных на лабораторных и опытных установках, определены основные параметры процесса «электрокоагуляция – флотация»: время электрокоагуляции – 3–5 мин.; время флотации – 8–10 мин.; плотность тока в обоих процессах – 10–20 А/дм².

Результаты исследования эффективности электрокоагуляционного метода очистки и комбинированного метода приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительный анализ эффективности методов очистки хромсодержащих сточных вод

Параметр	Электрокоагуляция	Электрофлотокоагуляция
Степень очистки по хрому, %	80–95	95,0–99,5
Вторичное загрязнение воды	Fe – 1 мг/л	Отсутствует
Режим эксплуатации	Периодический	Непрерывный
Расход материалов и реагентов	Fe-анод (5–10 дн)	Fe-анод (10–15 дн), Ti-анод (5–10 лет)
Производительность, м ³ /ч	До 10	1–90
Осадок гальванического шлама	Пульпа, 99 % влажности	Пенный продукт, 90 % влажности
Энергозатраты, кВт·ч/м ³	1,2–1,5	1,3–2,0

Очистка хромсодержащих сточных вод комбинированным методом имеет значительные преимущества перед очисткой с применением только метода электрокоагуляции:

1) комбинированный метод, включающий электрокоагуляцию и электрофлотацию (электрофлотокоагуляция), более экономичен по расходу электроэнергии и металлических электродов по сравнению с электрокоагуляцией;

2) этот метод позволяет отказаться от отстойников путем замены их камерой флотации меньшего объема;

3) при использовании электрофлотокоагуляционной установки отпадает необходимость введения реагентов в очищаемую жидкость. Пена, получаемая при электрофлотокоагуляции, имеет высокую стойкость. При отстаивании она разрушается через 24 ч;

4) электрофлотокоагуляция позволяет возвращать до 40 % воды в цикл.

Эффект очистки при использовании комбинированного метода составляет: по хрому – 95,0–99,5 %; по органическим веществам – 60–80 %. Величина рН в процессе обработки увеличивается на 2,5–3,5 ед.

Основные технологические параметры процесса очистки:

– плотность тока на аноде: 10–20 А/дм²;

– оптимальная величина рН обработанной жидкости: 5,0–6,2;

– доза растворяемого железа: 90–150 мг/л;

– удельные затраты электроэнергии при выбранных параметрах: 1,3–2,0 кВт·ч/м³;

– объем флотоконцентратов: 10 %;

– влажность полученного флотоконцентрата: 90 % [12, 13].

Таким образом, на основе комбинации методов электрокоагуляции и электрофлотации возможно создание энерго- и ресурсосберегающей промышленной технологии очистки хромсодержащих сточных вод гальванических производств.

Список литературы

1. Российский статистический ежегодник. 2019: стат. сб. / Росстат. М., 2019. 708 с.
2. Проскурякова В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л.: Химия, 1977. 463 с.
3. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справ. мат-лы / под ред. Т.В. Гусевой. М.: Изд-во «ФОРУМ»; ИНФРА-М, 2009. 192 с.
4. Запольских А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. Киев: Техника, 1989. 199 с.
5. Штриплинг Л.О., Туренко Ф.П. Основы очистки сточных вод и переработки твердых отходов: учеб. пособие. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. 192 с.
6. Семенов В.В., Подольская З.В., Бузаева М.В., Климов Е.С. Сорбционная очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием гальваношламов // Изв. вузов: Химия и химическая технология. 2009. № 6. С. 99–104.
7. Никифорова Л.О., Белопольский Л.М. Влияние тяжелых металлов на процесс биохимического окисления органических веществ. М.: Изд-во «БИНОМ»; Лаборатория знаний, 2007. 78 с.
8. Ласкорин Б.Н., Громов Б.В., Цыганков А.П., Сенин В.Н. Проблемы развития безотходных производств. М.: Стройиздат, 2005. 160 с.
9. Очистка хромсодержащих стоков гальванических производств за рубежом // М.: Информэлектро, 1983. № 3.
10. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И. и др. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. М.: Химия, 2007. 175 с.
11. Ксенофонтов Б.С. Флотационная обработка воды, отходов и почвы. М.: Новые технологии, 2010. 270 с.

12. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности (Основы энвайронменталистики): учеб. для студентов технич. и технологич. специальностей. М.: Выс. шк., 2008. 800 с.

13. Сидорова Л.П. Методы очистки промышленных сточных вод / под ред. В.И. Лихтенштейна / ФГАОУ ВПО УрФУ, 2015. URL: http://study.urfu.ru/Aid/Publication/12543/1/Sidorova_2.pdf (дата обращения: 06.04.2020).

References

1. *Rossiyskiy statisticheskiy ezhegodnik. 2019: stat. sb.* [Russian statistical yearbook. 2019: statistic collection (2019)] *Rosstat* [Rosstat]. Moscow. P. 708.

2. Proskuryakova V.A., Schmidt L.I. (1977) *Ochistka stochnykh vod v khimicheskoy promyshlennosti* [Wastewater treatment in the chemical industry] *Khimiya* [Chemistry]. Leningrad. P. 446.

3. *Gidrokhimicheskie pokazateli sostoyaniya okruzhayushchey sredy: sprav. mat-ly. Pod red. T.V. Gusevov* [Hydrochemical indicators of the state of the environment: ref. materials, ed. T.V. Goosey (2009) *Izd-vo «FORUM» INFRA-M* [Publishing house «FORUM»; INFRA-M]. Moscow. P. 192.

4. Zapolskikh A.K., Obratsov V.V. (1989) *Kompleksnaya pererabotka stochnykh vod gal'vanicheskogo proizvodstva* [Integrated wastewater treatment of galvanic production] *Tekhnika* [Technique]. Kiev. P. 199.

5. Shtripling L.O., Turenko F.P. (2005) *Osnovy ochistki stochnykh vod i pererabotki tverdykh otkhodov: ucheb. posobie* [Basics of wastewater treatment and solid waste processing: textbook] *Izd-vo OmGTU* [Publishing House of OmSTU]. Omsk. P. 192.

6. Semenov V.V., Podolskaya Z.V., Buzaeva M.V., Klimov E.S. (2009) *Sorbtsionnaya ochistka stochnykh vod ot ionov tyazhelykh metallov s ispol'zovaniem gal'vanoshlamov* [Sorptions wastewater treatment from heavy metal ions using galvanic sludge] *Izv. vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of Universities: Chemistry and chemical technology] No. 6. P. 99–104.

7. Nikiforova L.O., Belopolsky L.M. (2007) *Vliyanie tyazhelykh metallov na protsess biokhimicheskogo okisleniya organicheskikh veshchestv* [The influence of heavy metals on the biochemical oxidation of organic substances] *Izd-vo «BINOM». Laboratoriya znaniy* [Publishing house «BINOM». Laboratory of Knowledge]. Moscow. P. 78.

8. Laskorin B.N., Gromov B.V., Tsygankov A.P., Senin V.N. (2005) *Problemy razvitiya bezotkhodnykh proizvodstv* [Problems of development of non-waste industries] *Stroyizdat* [Stroyizdat]. Moscow. P. 160.

9. *Ochistka khromsoderzhashchikh stokov gal'vanicheskikh proizvodstv za rubezhom* [Purification of chromium-containing wastewater from galvanic plants abroad (1983)] *Informelectro* [Informelectro]. No. 3.

10. Kolesnikov V.A., Ilyin V.I., Kapustin Yu.I. and others (2007) *Elektroflotatsionnaya tekhnologiya ochistki stochnykh vod promyshlennykh predpriyatiy* [Electroflotation technology for wastewater treatment of industrial enterprises] *Khimiya* [Chemistry]. Moscow. P. 175.

11. Xenophontov B.S. (2010) *Flotatsionnaya obrabotka vody, otkhodov i pochvy* [Flotation treatment of water, waste and soil] *Novye tekhnologii* [New Technologies]. Moscow. P. 270.

12. Rodionov A.I., Klushin V.N., Sister V.G. (2008) *Tekhnologicheskie protsessy ekologicheskoy bezopasnosti (Osnovy envayronmentalistiki): ucheb. dlya studentov tekhnich. i tekhnologich. spetsial'nostey* [Technological processes of environmental safety (Fundamentals of environmental science): textbook for students of technical and technological specialties] *Vysshayf shkola* [Higher school]. Moscow. P. 800.

13. Sidorova L.P. (2015) *Metody ochistki promyshlennykh stochnykh vod. Pod red. V.I. Likhtenshteyna* [Methods for the treatment of industrial wastewater. Ed. V.I. Liechtenstein] *FGAOU VPO UrFU* [FSAEI HPE UrFU]. Available at: http://study.urfu.ru/Aid/Publication/12543/1/Sidorova_2.pdf (accessed: 06.04.2020).