

УДК 66.087.5

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА К КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Диньмухаметова Л.С., Самойлик Е.Н., Тягунова В.Г.

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет путей сообщения» (филиал), Орск,
e-mail: info@orsksamgups.ru

Имеющиеся на промышленных предприятиях очистные сооружения – станции нейтрализации кислотно-щелочных сточных вод гальванического производства, гидроциклоны-флотаторы для очистки оборотной воды грязного цикла от механических загрязнений и нефтепродуктов – не обеспечивают требуемого качества очищенных стоков по ПДК тяжелых металлов, сульфатов, органических соединений и других примесей. В настоящей работе проведена оценка применимости гальванокоагуляционного метода для очистки стоков от перечисленных компонентов, входящих в состав отработанных технологических смазок и жидкостей. Представлены результаты гальванокоагуляции натуральных стоков машиностроительного производства: нейтрализованных стоков гальванического цеха, продувочных вод оборотных систем, неочищенных гальваностоков и усредненного сброса – на установке барабанного типа с использованием двух видов гальванопар – железо-кокс и железо-медь. Приведены результаты качественного химического анализа очищенных исследуемым методом сточных вод. В результате оптимизации технологических режимов процесса очистки: длительности реакции, скорости вращения аппарата, подачи стоков – установлено, что для более эффективной гальванопары железо-кокс при длительности реакции в аппарате 30 минут возможно извлечение из стоков меди, хрома, сульфатов, нефтепродуктов и других органических веществ с достижением их концентрации намного ниже ПДК.

Ключевые слова: гальванокоагулятор, феррошпинели, гальванопара, деструкция, ферритизация, активация кислорода, сорбция

THE ANALYSIS OF EFFICIENCY OF APPLICATION OF THE GALVANOKHIMICHESKY METHOD TO COMPLEX PURIFICATION OF INDUSTRIAL SEWAGE

Dinmuhametova L.S., Samojlik E.N., Tjagunova V.G.

Samara State Transport University (branch), Orsk, e-mail: info@orsksamgups.ru

The purpose of this study is to assess the applicability galvanokoagulyatsionnogo method for purification of industrial waste water from difficult-organic compounds, heavy metals, sulfates and other harmful impurities included in the exhaust process lubricants and fluids. The results of field drains galvanokoagulyatsii machine-building production: neutralized waste galvanizing plant, bleed water circulating systems, untreated galvanic, and the averaged reset – by installing drum using two kinds of galvanic couples – iron-coke and iron-copper. As a result of optimization of technological modes of the cleaning process: reaction time, speed machine, feed waste – found that for more effective galvanic iron-coke during the duration of the reaction in the apparatus for 30 minutes can be extracted from waste copper, chromium, sulphates, petroleum products and other organic substances the achievement of their concentration is much lower than the MPC.

Keywords: galvanocoagulator, spinel-type ferrite, voltaic couple, destruction, ferritization, activation of oxygen, adsorption

Сточные воды, отводимые промышленными предприятиями в систему жилищно-коммунального хозяйства и далее на городские сооружения биологической очистки, являются, как правило, производственно-бытовыми, т.е. содержат промышленные ингредиенты, которые в определенных концентрациях оказывают отрицательное влияние на работу городских сооружений. Действующим законодательством установлены высокие требования к качеству поступающих на биологическую очистку сточных вод (табл. 1), несоблюдение которых влечет за собой значительные штрафные санкции. Поэтому на большинстве промышленных предприятий стоит проблема повышения качества отводимых стоков и изыскания технологии их глубокой очистки.

Исследования по повышению эффективности очистки производственно-бытовых сточных вод (усредненное содержание примесей приведено в табл. 1) проводи-

лись на нескольких предприятиях общего и транспортного машиностроения.

Имеющиеся на предприятиях очистные сооружения – станции нейтрализации кислотно-щелочных сточных вод гальванического производства и гидроциклоны-флотаторы для очистки оборотной воды грязного цикла от механических загрязнений и нефтепродуктов, – не обеспечивают требуемого качества очищенных стоков.

В результате оценки известных инновационных методов тонкой очистки воды было решено апробировать гальванохимический, не требующий использования химических реагентов. Сущность процесса очистки заключается в действии короткозамкнутых гальванических элементов, в качестве которых используются различные материалы: железо-кокс (графит), железо-медь, алюминий-кокс и др. При использовании в качестве анодного полуэлемента железа оно переходит в раствор в виде магнетика, в структуру которого внедряются атомы

металлов-примесей. Переменный контакт гальванопары между собой, кислородом воздуха и раствором обеспечивает эффект очистки. Очистка воды основана также на сорбционных способностях оксидной ферропульпы, образующейся при гальванохимическом растворении анодной загрузки.

Подробный обзор по ГХО выполнен в работах [1, 2], где показана перспективность данного метода, однако, очевидно, что механизм процесса ГХО требует дальнейшего изучения. Не существует однозначного мнения исследователей о включении металлов в структуру феррошпинелей. Не ясен процесс участия кислорода. Так, большинство исследователей считает, что удаление из воды органических соединений происходит за счет сорбционных способностей гальваношлама, но не за счет окислительных процессов. При этом признают высокую эффективность ГХО очистки от органических примесей только в случае введения в систему пероксида водорода [3]. В то время как термодинамически доказана возможность активации молекулярного кислорода и образования кислородных радикалов при каталитическом воздействии непрерывно генерируемых катионов двухвалентного железа [4]. Имеются положительные результаты по очистке методом ГХО сточных вод красильно-отделочного производства, содержащих сложные органические соединения [5].

Целью настоящего исследования является оценка применимости гальванокоагуляционного метода к очистке промышленных сточных вод от трудноокисляемых органических соединений, тяжелых металлов, сульфатов и других вредных примесей, входящих в состав отработанных технологических смазок и жидкостей.

Материалы и методы исследования

На первом этапе на основе натурного обследования водного хозяйства завода был выполнен инженерный анализ системы стокоотведения и работы существующих очистных сооружений. Далее по результатам первого этапа выбраны объекты и направления лабораторных и модульных исследований, определены сертифицированные аналитические методы контроля содержания в сточной воде вышеприведенных ингредиентов химического состава.

Гальванокоагуляция проводилась на лабораторной установке барабанного типа с внутренними перегородками. Диаметр барабана 150 мм. Скорость вращения барабана 5 оборотов в минуту. Продолжительность обработки составляла от 10 до 30 минут. Испытанию подвергались: нейтрализованные гальваностоки, продувки оборотных систем, смесь неочищенных гальваностоков с продувками оборотных систем (смешанные стоки), неочищенные гальваностоки, а также усредненный сброс (состава, приведенного в табл. 1), формируемого из нейтрализованных стоков гальванического цеха; продувочных вод

четырёх оборотных систем грязного и чистого циклов и бытовых сточных вод. Были опробованы две гальванопары – железо-кокс и железо-медь.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты аналитических методов контроля состава и определения ХПК в исходных и очищенных способом гальванокоагуляции стоков различных исследуемых групп представлены в табл. 2 и 3.

На первом этапе кислотно-щелочные и хромсодержащие сточные воды гальванического производства анализировались и исследовались отдельно. Гальванокоагуляция, проводимая на загрузке железо-медь, показала 100%-й эффект по очистке от шестивалентного хрома как для случая кислотно-щелочных, так и для хромсодержащих сточных вод.

Далее очистке подвергалась смешанная проба гальваностоков, которая готовилась смешиванием в отношении 1:1 кислотно-щелочных сточных вод из накопителя кислотно-щелочных стоков и хромсодержащих сточных вод из накопителя хромсодержащих стоков. Использовалась гальванопара железо-кокс. В опыте № 5 получен максимальный эффект очистки от меди – 0,003 мг/л, что ниже требуемого значения 0,005 мг/л.

Промышленно-бытовые стоки испытывались на двух гальванопарах – железо-медь в соотношении 3:1 и железо-кокс. На загрузке железо-медь содержание меди в очищенной воде снижается до того же уровня, что и при известковании – 0,016 мг/л. Значительное снижение – в два раза – наблюдается при одновременной принудительной подаче в гальванокоагулятор воздуха (через пористую насадку). На гальванопаре железо-кокс без принудительной подачи воздуха достигается более глубокое извлечение меди – 0,007 мг/л. Поэтому в дальнейших испытаниях перешли на загрузку железо-кокс. На этой гальванопаре также, в отличие от пары железо-медь, достигается значительное снижение сульфатов.

ХПК исходных промышленно-бытовых сточных вод по отношению к нормам сброса находится на предельном уровне – 170–180 мг О/л. ХПК при ГХО снижается достаточно эффективно и составляет на выходе из гальванокоагулятора 13–32 мг О/л.

Пробы бытовых сточных вод подвергались ГХО на гальванопаре железо-кокс = 4:1 в течение 20 минут. После обработки смесь воды и образовавшегося осадка перелили в мерный цилиндр, наблюдали процесс осаждения осадка. Осадок мелкий, черного цвета, имеет кристаллическую структуру. Основная масса – около 5% – оседает за 15–20 минут. Отстоянная вода содержит остаточные количества тонкой неоседающей взвеси, которая

полностью задерживается при последующем фильтровании через лабораторный бумажный фильтр. После фильтрования получили фильтрат и определили его состав. рН очищенной воды не изменяется и остается нейтральным. Содержание меди сокращается в два раза и составляет 0,011 мг/л, что превышает норму 0,005 мг/л. Содержание железа, фосфатов и нефтепродуктов снижается до значений ниже нормативных требований. От нефтепродуктов, фосфатов и железа очистка идет стабильно до более низких концентраций, чем установлено действующими нормами. Концентрация сульфатов снижается в два раза, что обеспечивает норму сброса при отдельной очистке бытовых стоков. Содержание ионов аммония и нитритов различное – от незначительного снижения или неизменных

значений до значительного повышения. Ионы аммония и нитриты появляются в очищенной воде в результате окисления органических веществ, в том числе белков, имеющих в своем составе аминогруппы –NH₂-. При интенсивной аэрации воды под действием содержащихся в бытовых сточных водах сапрофитных микроорганизмов начинаются процессы биологической очистки, подобные тем процессам, которые протекают на городских очистных сооружениях. Следовательно, факт начала процессов очистки является положительным фактором в отношении условий приема стоков на городские сооружения. Подтверждением протекания процессов разложения органических веществ свидетельствует значительное снижение ХПК во всех опытах: от 181 до 53 мг О/л.

Таблица 1

Характеристика стокоотведения

№ п/п	Показатели качества	Фактические значения (усредненный сброс)	Утвержденные нормы
1	ХПК, мг О/л	187	178
2	Медь Си ²⁺ , мг/л	0,074	0,005
3	Железо общее Fe общ., мг/л	2,2	0,75
4	Сульфаты SO ₄ ²⁻ , мг/л	280	100
5	Фосфаты PO ₄ , мг/л	1,7	0,211
6	Нитриты NO ₂ , мг/л	0,77	0,08
7	Ионы аммония NH ₄ ⁺ , мг/л	8,26	2,9
8	Нефтепродукты, мг/л	17,6	1,7

Таблица 2

Экспериментальные данные по очистке сточных вод на исследуемых предприятиях

Показатели качества	Гальванические стоки		Промстоки (водоблок)		Промбытовые стоки (перекачка)		Бытовые стоки		Смешанные промстоки		ПДК
	исх	после ГХО	исх	после ГХО	исх	после ГХО	исх	после ГХО	исх	после ГХО	
ХПК, мг О/л	46	2		124	100 – 138		181	53	191	44	178
Фосфаты, мг/л	2,3	Н.о.	0,043 – 0,108	0,005 – 0,025	0,039 – 0,22	0,003 – 0,014	3,6	0,08	0,879	0,007	0,211
Сульфаты, мг/л	202	149	398 – 420	310 – 410	258 – 317	129** – 303	160	97	196	112	150
Нитриты, мг/л	0,534	0,265	0,319 – 0,54	0,069 – 0,16	0,190 – 0,613	0,135 – 0,579	0,703	0,563	1,11	1,23	0,08
Ионы аммония, мг/л	0,709	2,01	2,66 – 3,12	0,15 – 0,70	2,76 – 4,96	1,32 – 6,05*	21,43	19,54	1,37	2,01	2,9
Железо общ., мг/л	0,142	0,018	1,15 – 2,82	0,159	0,885 – 3,06	0,062 – 0,163	0,885	0,097	1,68	0,106	0,75
Медь, мг/л	0,028	0,003	0,042 – 0,045	0,011 – 0,025	0,014 – 0,057	0,007 – 0,016	0,026	0,011	0,028	0,007	0,005
Нефтепродукты, мг/л		Н.о.	37,4 – 40,1	Н.о. – 0,07	23,4 – 34,2	Н.о. – 0,1	23,4	0,111	22,9	Н.о.	1,7
Хром 6+, мг/л	1,38	Н.о.							1,39	Н.о.	0,05

Примечания. * – аэрация приводит к повышению содержания ионов аммония при разложении органики и выделении аминогрупп из белков с последующим окислением аммиака до нитритов; ** содержание сульфатов при ферритизации снижается.

Таблица 3

Эффективность гальванохимического метода для различных стоков

Вид сточных вод	Медь		Железо		Сульфаты		Фосфаты		Нитриты		Ионы аммония		Нефтепродукты		ХПК		Хром 6+	
	% очистки	Остат. конц., мг/л	% очистки	Остат. конц., мг/л	% очистки	Остат. конц., мг/л	% очистки	Остат. конц., мг/л	% очистки	Остат. конц., мг/л								
Смешанные промстоки (гальваностоки+ водоблок)	75%	0,007	94%	0,106	43%	112	99%	0,007	-10%	1,23	-32%	2,01	100	Н.о.	77%	44	100	Н.о.
Бытовые стоки	58%	0,011	89%	0,097	39%	97	98%	0,08	20%	0,563	9%	19,54	100	0,111	71%	53		
Промысловые стоки (усредненный сброс)	80%	0,007	97%	0,062	32%	195	98%	0,003	66%	0,135	-9%	4,25						
Гальванические сточные воды	89%	0,003	87%	0,018	26%	149	100%	Н.о.	50%	0,265	-65%	2,01			96%	2,0	100%	Н.о.

Таким образом, заключаем, что закономерности и эффективность процесса ГХО во многом обусловлены физико-химическим составом очищаемой воды. Продукт очистки представляет собой компактный осадок, который относится к IV классу опасности и может быть утилизирован в качестве сырья в металлургической и строительной индустрии.

Заключение

1. Метод гальванохимической обработки, в отличие от других широко распространенных методов очистки сточных вод, позволяет одновременно извлекать из промышленных стоков машиностро-

ительных предприятий медь, сульфаты, хром, нефтепродукты и другие органические вещества, входящие в состав технологических смазок и жидкостей. При этом концентрация нефтепродуктов, фосфатов и железа в очищенной сточной воде оказывается значительно ниже предельно допустимой.

2. Закономерности процесса гальванокоагуляции и его эффективность определяются химическим составом воды, следовательно, для каждого объекта необходимо проводить исследования на натуральных пробах.

3. Для испытанных натуральных проб показана большая эффективность гальва-

нопары железо-кокс в сравнении с парой железо-медь.

4. Показана возможность обеспечения снижения концентрации меди в очищенной ГХО воде до уровня значительно ниже ПДК (0,003 мг/л) на загрузке железо-кокс с увеличением времени контакта до 30 минут.

5. Следствием минерализации входящих в состав исследуемых стоков трудноокисляемых органических веществ оказалось превышение ПДК по содержанию нитритов и ионов аммония, что обуславливает необходимость проведения дополнительных исследований в области изыскания путей устранения этого нежелательного явления.

Список литературы

1. Варламова С.И., Семенов В.В. Обезвреживание шламов гальванического производства методом ферритизации // *Фундаментальные исследования*. – 2005. – № 1 – С. 49–56.
2. Сычев А.Я., Травин С.О., Дука Г.Г., Скуратов Ю.И. Каталитические реакции и охрана окружающей среды. – Кишинев: «Штиинца», 1983. – 283 с.
3. Феофанов В.А., Дзюбинский Ф.А. Гальванокоагуляция: теория и практика бессточного водопользования. – Магнитогорск: ООО «МиниТип». – 2006. – 368 с.
4. Хандархаева М.С. Интенсификация процессов гальванохимического окисления токсичных органических загрязнителей: дис. ... канд. техн. наук. – Улан-Удэ, 2009. – 148 с.
5. Чантурия В.А., Соложенкин П.М. Гальванохимические методы очистки техногенных вод: Теория и практика. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 204 с.
6. Pogrebnaya V.L., Khanaev P.E. Hybrid method of albumen model solution purification // *The 1996 International Congress on Membrane and Membrane Processes*. Yokohama, Japan, 18–23 Aug. 1996. – P. 76–81.