УДК 621.357

ОСОБЕННОСТИ РЕАГЕНТНОЙ ОБРАБОТКИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Цыбульская О.Н.[1,2], Ксеник Т.В.[1], Юдаков А.А.[1,2], Слесаренко В.В.[1,2], Перфильев А.В.[1,2], Кисель А.А.[1]

[1]*Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*
[2]*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт №02.G25.31.0035) и грантов Президиума ДВО РАН (проекты №15-I-3-11, № 15-I-3-014)

АННОТАЦИЯ

Представлены результаты исследования процессов реагентной обработки сточных вод гальванического производства. Рассмотрены особенности формирования загрязнений, выносимых в сточные воды при эксплуатации гальванических ванн. Определены показатели процессов фильтрации и осаждения примесей из стоков гальванического производства. Приведены рекомендации по применению реагентов для очистки сточных вод от примесей тяжелых металлов.

ВВЕДЕНИЕ

Среди существующих способов переработки токсичных отходов гальванического производства, в том числе хромсодержащих стоков различной концентрации, широкое применение находят методы реагентной обработки. При точном дозировании реактивов реагентная обработка является достаточно эффективным способом, обеспечивающим высокую степень очистки промышленных стоков гальванических производств, а сам процесс обработки характеризуется наименьшими затратами на оборудование и сравнительно прост в реализации [1,2,3]. Однако в производственных условиях применительно к реальным сточным и промывным водам различной концентрации в ряде случаев осаждение ионов тяжелых металлов в виде гидроксидов с использованием реагентов не всегда обеспечивает требования по ПДК в очищаемой воде. При решении задачи обезвреживания стоков гальванического производства на Дальневосточном заводе «Звезда» необходим анализ состава образующихся стоков и изучение возможностей применения различных реагентов для их нейтрализации.

Целью данного исследования являлась отработка процесса нейтрализации хромсодержащих стоков участка гальванического производства завода «Звезда» на опытно-экспериментальной установке, а также выбор оптимально эффективного реагента для дальнейшего использования его в промышленных условиях в разрабатываемой системе очистки. Объектами испытания являлись хромсодержащие растворы различной концентрации: реальные промывные и сточные воды гальванического производства и модельные растворы хромсодержащих сточных вод.

ХАРАКТЕРИСТИКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

С целью получения данных необходимых для проведения исследований технологического процесса осаждения примесей из производственных стоков при воздействии специализированных реагентов был изучен и уточнен перечень применяемых в настоящий момент на гальваническом участке завода технологических процессов нанесения гальванических покрытий. Проведен анализ номенклатуры используемых концентрированных растворов и электролитов для нанесения гальванических покрытий, уточнена концентрация токсичных компонентов в применяемых растворах, определена концентрация загрязнений в проточных и непроточных ваннах, используемых для промывки после нанесения гальванических покрытий.

Гальваническое производство завода «Звезда» выполняет следующие виды покрытий: цинкование, фосфатирование, никелирование, оловянирование,

меднение, хромирование. Наибольшую экологическую опасность представляют жидкие отходы с различным содержанием шестивалентного хрома, которые образуются в операциях электролитического хромирования. Основной составляющей ванны для хромирования является хромовый ангидрид. На гальваническом участке находятся в эксплуатации в настоящий момент три ванны для хромирования: ванна объемом 2500 л с концентрацией хромового ангидрида 250 г/л и две ванны объемом 2800 л с концентрацией хромового ангидрида 400 г/л. Кроме этого, хромовый ангидрид входит в состав растворов в ваннах осветления (объемом 6000 л и 6200 л), электрохимполирования стали (1800 л), хроматирования (420 л).

Работа с жидкими стоками после операций технологического процесса хромирования связана с трудоемкой технологией очистки сточных вод.

Высокое содержание хромового ангидрида в технологических ваннах влечет его унос с обрабатываемыми деталями при их выгрузке по окончании процесса хромирования. Для сокращения выноса электролита над ваннами устанавливаются дополнительные штанги, на которые завешивают подвески с деталями по мере разгрузки ванны, что дает возможность стечь в ванны большей части рабочего раствора. Затем детали промывают погружным методом в непроточных ваннах ловушках (в сборнике электролита). Зачастую применяют две промывки в непроточных ваннах.

Для уменьшения поступления соединений шестивалентного хрома в ванну проточной промывки необходимо стремиться к тому, чтобы поддерживать в ванне улавливания (ванне непроточной промывки) наименьшую концентрацию соединений шестивалентного хрома (желательно не более 0,1-1,0 г/л в пересчете на CrO3). Кроме того, промывка в непроточной ванне с периодическим сливом промывной воды позволяет значительно сократить её расход. Окончательно для погружной проточной промывки, после хромирования, используются две ванны: ванна горячей промывки и ванна холодной промывки.

Содержание ионов тяжелых металлов в промывных и сточных водах не может быть постоянным в течении всей последовательности процессов технологического цикла. При загрузке деталей на промывку, при отсутствии буферных емкостей достаточного объема, содержание ионов тяжелых металлов в сточных водах кратковременно повышается, то есть происходит залповый сброс концентрированных стоков.

В состав промывных проточных и непроточных ванн гальванического участка завода «Звезда» входят:

- ванны-ловушки промывные непроточные – 3 ед. общим объем 15000 л, используются для промывки после хромсодержащих ванн, раствор из них может быть использован для доводки электролита до рабочего объема в ваннах хромирования;
- ванна непроточная горячей промывки – 1 ед. объемом 3000 л, используется для промывки после операции обезжиривания, отработанный раствор сливается;
- ванны проточные – 12 ед. общим объемом 30000 л, используются для промывки деталей.

Количество загрязнений, выносимых в сточные воды в сутки на гальваническом участке только по ваннам, содержащим хромовый ангидрид, составляет 5609 г. Количество загрязнений определено с учетом объема промывных вод (м3/сутки), который рассчитывался согласно документу «Инструкции и нормативы по расчету расхода воды на промывные операции в гальванических цехах», действующей на предприятии на настоящий момент. Расчет площади обрабатываемой поверхности (м2/сутки) производился с учетом объема выполняемых работ.

Таким образом, для проведения исследований процессов осаждения примесей и фильтрации в производственных условиях необходимо оценить физико-химическое состояние очищаемых отходов и осуществить привязку технологии реагентной обработки и разрабатываемой установки очистки сточных вод к гальваническим ваннам горячей и холодной промывки.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ИЗ СТОКОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Реагентный способ очистки состоит в обработке стоков химическими соединениями. Процесс нейтрализации хромсодержащих отходов заключается в восстановлении Cr^{6+} до Cr^{3+} в сильнокислой среде с последующим осаждением Cr^{+3} и ионов тяжелых металлов в виде их гидроокисей в щелочной среде. В качестве реагентов-восстановителей в экспериментах, использовали натриевую соль сернистой кислоты (сульфит натрия), сульфат двухвалентного железа, а также отходы металлического железа.

Задача нейтрализации хромсодержащих отходов гальванического производства реагентными методами сводится к реализации последовательных этапов технологического процесса, рис. 1.

Для реализации указанных технологических этапов, отработки технологии и изучения особенностей реагентной обработки была разработана опытно-экспериментальная установка, рис. 2.

Концентрация металлов в пробах хромсодержащих растворов определялась методом атомно-абсорбционного анализа на атомно-абсорбционном

© Цыбульская О.Н., Ксеник Т.В., Юдаков А.А., Слесаренко В.В., Перфильев А.В., Кисель А.А.

спектрофотометре Thermo Solaar M. GF95Z (США). Для определения концентрации истинно растворенных соединений металлов перед анализом пробы фильтровали через микрофильтр Millipore Millex- GN (Nylon 0,2 μm).

Рис. 1 Технологические этапы процесса нейтрализации хромсодержащих стоков

Нейтрализация хромсодержащих стоков различной концентрации с использованием сульфита натрия осуществлялась в следующей последовательности: усреднение стока, восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного, нейтрализация, отстаивание. Хромсодержащий сток при помощи перекачивающего насоса подавался в загрузочную емкость 1, рис. 2, где осуществлялся контроль его параметров и корректировка состава за счет разбавления промывными водами. Предварительная подготовка производилась для доведения концентрации примесей в исходной среде до уровня, необходимого для эффективной реагентной обработки. Из загрузочной емкости хромсодержащий сток подавался в реактор-нейтрализатор 2 при помощи насоса. В реакторе-нейтрализаторе осуществляли его реагентную обработку в две стадии (восстановление и нейтрализация), реагенты подавали при помощи насосов дозаторов 7. Постоянное перемешивание среды в реакторе-нейтрализаторе обеспечивалось включением гидромешалки.

Для восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного в реактор дозировался 10%-ный водный раствор сульфита натрия. В экспериментах, проведенных в данной работе, осуществляли нейтрализацию хромсодержащих отходов с очень высоким содержанием шестивалентного хрома, до 55238 мг/л, а также промывных и сточных вод с более низким содержанием Cr^{6+} при различных pH. Соответственно был определен фактический расход используемого реагента, рис. 3.

Восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} сульфитом натрия происходило по реакции:

$$Cr_2O_7^{2-} + 3SO_3^{2-} + 8H^+ = 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O.$$

Рис. 2 Опытно-экспериментальная установка для очистки хромсодержащих стоков: 1 – загрузочная емкость со съемной гидромешалкой; 2 – реактор-нейтрализатор со встроенной гидромешалкой; 3 – реактор-осветлитель; 4 – реактор с активной загрузкой; 5 – фильтр тонкой очистки; 6 – щит управления; 7 – насосы-дозаторы; 8 – ПК с программным обеспечением для отображения, анализа и сохранения текущих данных

Известно, что для достижения наибольшей скорости реакции и полноты ее прохождения необходимо поддерживать уровень pH среды 2÷2,5. При обработке сильно концентрированных хромсодержащих отходов подкисления не требовалось. В случае нейтрализации промывных или сточных вод необходимо подкисление раствора. С этой целью использовали 10 %-ный водный раствор H_2SO_4, который дозировали до достижения pH=2÷2,5. Необходимое время реакции для перевода шестивалентного хрома в трёхвалентный составляет 30 мин. После выдержки производили осаждение трехвалентного хрома в виде гидроксида:

$$Cr^{3+} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow.$$

Для этого осуществляли подщелачивание при помощи 10 %-ного раствора NaOH до величины pH>7.

Прореагировавший раствор сливался в реактор осветлитель 3 (рис. 2), где происходило хлопьеобразование образующихся в процессе реагентной обработки нерастворимых соединений и осветление. Гидроксид хрома образовывал оседающие фракции с гидравлической крупностью 0,1-0,2 мм/с и менее. При начальной концентрации хрома в концентрированном хромсодержащем отходе ~55238 мг/л объем осадка составил ~ 40 % от объема раствора. Полученный осадок представлял собой плотную суспензию.

Рис. 3 Удельный расход Na_2SO_3 при нейтрализации отходов с различным содержанием Cr^{6+}

Для интенсификации процесса хлопьеобразования какой-либо коагулянт в данных экспериментах не использовался. В случае использования коагулянта, он подается в реактор при помощи насоса-дозатора. Осветленный раствор из реактора-осветлителя подавался при необходимости дополнительной очистки до норм ПДК в реактор с активной загрузкой 4 или сразу на фильтр тонкой очистки 5, которые при необходимости могут подключаться по отдельности или последовательно, (рис. 2).

Пробы фильтрата для определения остаточного содержания хрома в растворе отбирались из реактора-осветлителя. Элементный состав проб до и после обработки показал высокую степень очистки от хрома, до 0,01 мг/л.

В экспериментах по обработке хромсодержащих стоков на опытно-экспериментальной установке с использованием в качестве реагента-восстановителя сульфата двухвалентного железа обработку проводили аналогично. Подготовленный раствор сульфата железа (в виде 10%-ного водного раствора) дозировали в реактор-нейтрализатор, заполненный подготовленным стоком. Реакция восстановления Cr^{6+} протекала с достаточно высокой скоростью, дополнительного подкисления раствора не требовалось. По окончании восстановления проводили осаждение $Cr(OH)_3$ при помощи подщелачивания 30%-ным раствором NaOH. Данную концентрацию щелочи выбирали для уменьшения объема реакционной смеси. После реагентной обработки производили сгущение осадка при свободном отстаивании в реакторе осветлителе. В осветленном растворе наблюдались медленно оседающие хлопья образующегося осадка, которые при последующей фильтрации хорошо удалялись. В отфильтрованном растворе происходило повторное образование мельчайших хлопьев $Fe(OH)_3$ в результате того, что гидрат закиси железа $Fe(OH)_2$, полученный в процессе нейтрализации, при доступе кислорода воздуха постепенно окисляется в гидрат окиси железа $Fe(OH)_3$. В первый момент эти вещества образуют с водой коллоидный раствор, затем коллоидные частицы гидрозакиси и гидроокиси коагулируют с образованием пористых хлопьев. Анализ проб отфильтрованного раствора (фильтрата) показал содержание хрома общего 0,243 мг/л.

Применение сульфата железа в качестве реагента-восстановителя было связано с некоторыми технологическими трудностями. При использовании 30 %-ного раствора NaOH для осаждения гидроксидов затруднительно плавное регулирование pH среды. Поэтому для соблюдения требуемых значений pH предпочтительнее использовать 10%-ный раствор щелочи. Величина pH 8,5 является оптимальной для образования нерастворимого гидроксида хрома. С увеличением pH среды до 10,5÷11,5 гидроксид хрома при избытке щелочи может образовывать растворимые хромиты [4], в результате полнота извлечения хрома ухудшится.

Осадок, полученный при обработке сульфатом железа, приобрел густую илистую консистенцию с мелкодисперсными медленно оседающими хлопьями. Сгущение такого осадка при свободном отстаивании в реакторе-осветлителе происходило медленнее и последующее обезвоживание было затруднительней, чем в случае осаждения и обезвоживания осадка, полученного реагентной обработкой сульфитом натрия. Объем осадка увеличился более чем в три раза.

Помимо экспериментов, проведенных с использованием сульфита натрия и сульфата железа в качестве реагентов для нейтрализации хромсодержащих стоков, был проведен ряд опытов по восстановлению Cr^{6+} при небольших его содержаниях в промывной или сточной воде с использованием железной стружки, которая образуется как отход в процессе металлообработки на заводе. В этом случае предварительно обезжиренная стальная стружка или металлические опилки применяются в качестве активной загрузки в реакторе 4, рис. 2. В процессе обработки хромсодержащие отходы с pH=2÷3 поступают в реактор, где происходит растворение железной стружки с образованием двухвалентного железа и последующее окисление двухвалентного железа до трехвалентного. Для успешного протекания процесса в реакторе необходимо предусмотреть интенсивный бар-

© Цыбульская О.Н., Ксеник Т.В., Юдаков А.А., Слесаренко В.В., Перфильев А.В., Кисель А.А.

ботаж воздухом через слой активной загрузки, в результате чего обеспечивается отвод образующегося осадка (продуктов реакции) от поверхности стружки. Опыт показал, что обработка в реакторе с активной загрузкой может производиться в случае необходимости доочистки осветленного раствора до требуемых значений ПДК, кроме того промывные или сточные воды с незначительной исходной концентрацией Cr^{6+} могут непосредственно обрабатываться только в реакторе с активной загрузкой минуя другие стадии обработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение особенностей реагентной обработкихромсодержащих стоков гальванического производства с применением различных реагентов для восстановления шестивалентного хрома связано с рядом преимуществ и недостатков. Так, сульфит натрия и сульфат железа могут эффективно использоваться для обработки различных объемов жидких отходов с различной концентрацией хрома, в том числе для отработанных электролитов хромирования. Восстановление хрома данными реагентами протекает с высокой скоростью. При точном дозировании реагента степень очистки соответствует нормам ПДК установленным на заводе. В случае использования сульфата железа эффективность восстановления не зависит от pH среды.

Недостатки связаны со значительными расходами реагентов (особенно в случае нейтрализации высококонцентрированных хромсодержащих отходов), необходимостью их закупать и хранить. Кроме того, после обработки сульфитом натрия осветленный раствор имеет повышенное солесодержание и требует дополнительной корректировки. При обработке сульфатом железа значительно увеличивается объем осадка, имеющего рыхлую илистую консистенцию. Образующийся осадок труднее поддается обезвоживанию.

Преимущества использования отходов металлообработки для восстановления Cr6+ связаны с простотой применения и эксплуатации и отсутствием расходов на закупку реагентов. Расходы связаны только с проведением операций подготовки стружки (обезжиривание и при необходимости измельчение). Применение подготовленных отходов металлообработки в качестве активной загрузки может быть рекомендовано как дополнительная ступень в технологической цепи на этапе реагентной очистки, а также как основная операция при обработке стоков с низкой концентрацией хрома.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что нейтрализация высококонцентрированных хромсодержащих отходов, а также очистка промывных и сточных вод гальванического производства Дальневосточного завода «Звезда» может быть осуществлена методами реагентной обработки на разработанной опытно-экспериментальной установке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 1998. 302 с.

   Vinogradov S.S. Environmentally safe electroplating industry. Moscow: Globus, 1998. 302 p.

2. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. М.: ДеЛи принт, 2004. 328 с.

   Ryabchikov B. E. Modern methods of water preparation for industrial and domestic use. Moscow: DeLee print. 2004. 328 p.

3. Воловик Г.И., Терехов Л.Д., Терехова Е.Л. Водоотведение промышленных предприятий. Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2008. 411 с.

   Volovik G.E., Terekhov L.D. Terekhova E.L. Industrial wastewater. Khabarovsk: Publishing house DVGYPC, 2008. 411 p.

4. Урецкий Е.А. Ресурсосберегающие технологии в водном хозяйстве промышленных предприятий. Брест: БрГТУ, 2008. 320 с.

   Uretskaya E.A. Resource-saving technologies in water sector of industrial enterprises. Brest: Publishing house BrGTU, 2008. 320 p.