

УДК 628.3

К ВОПРОСУ ОЧИСТКИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД**Бусарев А.В., Селюгин А.С., Сундукова Е.Н., Тухбатуллин Р.Ф.***ФГБОУ ВПО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет»,
Казань, e-mail: kgasu.viv@gmail.com*

Настоящая статья посвящена актуальной проблеме очистки хромсодержащих сточных вод, которые образуются на гальванических производствах. Перспективным методом их обработки является применение гальванокоагуляторов, принцип действия которых основан на использовании эффекта гальванического элемента «железо-медь», помещенного в очищаемый раствор. При фильтрации хромсодержащих сточных вод через слой загрузки за счет электрохимического окисления железа ионы Cr^{6+} восстанавливаются до состояния Cr^{3+} . Для ускорения окислительно-восстановительной реакции в гальванокоагулятор подается сжатый воздух. Исследования процессов очистки хромсодержащих сточных вод проведены на экспериментальной установке, состоящей из емкости для исходной воды; гальванокоагулятора; емкости для обработанных стоков, насоса, компрессора, трубопроводов и запорно-регулирующей арматуры. В результате исследований установлена возможность эффективной очистки хромсодержащих сточных вод с применением метода гальванокоагуляции.

Ключевые слова: сточная вода, шестивалентный хром, очистка, гальванокоагулятор, экспериментальная установка, исследования

THE ISSUE OF WASTE WATER CONTAINING CHROMIUM**Busarev A.V., Selyugin A.S., Sundukova E.N., Tuxhatullin R.F.***Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, e-mail: kgasu.viv@gmail.com*

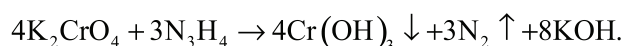
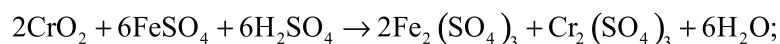
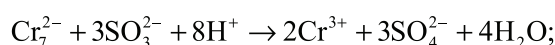
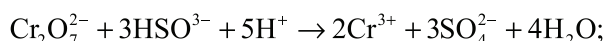
This article is devoted to the problem of treating chromium-containing wastewater generated in electroplating industries. A promising method of treatment is the use of galvanocoagulation, the principle of which is based on the use of the effect of a galvanic cell «iron–copper», placed in the cleaning solution. Filtering chromium-containing waste water through a layer of load due to the electrochemical oxidation of iron ions Cr^{6+} is restored to a state of Cr^{3+} . To accelerate the redox reaction in galvanocoagulation compressed air is supplied. Studies of purification of chromium-containing wastewater is carried out in a pilot plant consisting of a vessel for a source of water; galvanocoagulation; capacity for treated effluent, pump, compressor, piping and stop-regulating valves. As a result of the research showed the possibility of effective purification of chromium-containing wastewater using the method of galvanic coagulation.

Keywords: waste water, hexavalent chromium, cleaning, galvanocoagulator, experimental installation, research

В процессе гальванического производства образуются хромсодержащие сточные воды (ХСВ), которые содержат ионы шестивалентного хрома (Cr^{6+}) и трехвалентного (Cr^{3+}), а также ионы железа (Fe^{3+}). Кроме того, в ХСВ присутствуют сильные минеральные кислоты (серная, азотная, соляная), в результате чего активная реакция среды этих сточных вод составляет 2,5–5 [1]. ХСВ негативно влияют на живые организмы: кроме общей токсичности тяжелых металлов шестивалентный хром может быть химическим мутагеном [10]. Таким образом, ХСВ не допускаются к сбросу в поверхностные источники, а после их очистки

на локальных очистных сооружениях они подаются в системы оборотного водоснабжения гальванических производств. При обработке ХСВ применяются химические, физико-химические, биологические и механические методы очистки [3, 7]. При расходе хромсодержащих стоков до $100 \text{ м}^3/\text{сут}$ применяется химическое восстановление ионов шестивалентного хрома. Для этого ХСВ обрабатываются растворами бисульфита или сульфита натрия, железного купороса, гидразина (N_2H_4) и др. [7, 8].

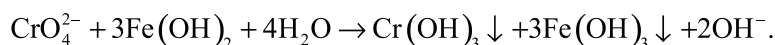
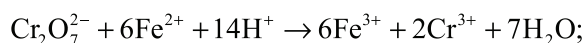
При обработке ХСВ данными реагентами протекают следующие химические реакции [8]:



Недостатками данного метода восстановления ионов Cr^{6+} являются: небольшая производительность, необходимость иметь сложное реагентное хозяйство, а также достаточно высокая стоимость реагентов [7]. Для очистки хромсодержащих стоков может быть использован электродиализ. Обычно применяются мембранные электродиализаторы, которые также имеют относительно невысокую производительность [1].

Если активная реакция среды не превышает 1,5–2, ХСВ очищают методом сорбции. Ионы шестивалентного хрома переходят в трехвалентную форму на поверхности сорбента, а затем образующаяся гидроокись $\text{Cr}(\text{OH})_3$ поглощается порами сорбирующего агента, в качестве которого обычно используются древесные активированные угли. Недостатками данного метода очистки хромсодержащих стоков являются: относительно высокая стоимость сорбентов, сложность их регенерации, а также необходимость утилизации регенерационных стоков, имеющих высокое содержание серной кислоты [3]. При очистке хромсодержащих стоков методом ионного обмена они вначале подаются на анионитовые фильтры, а затем – в Н-катионитовые. При регенерации ионитов образуются промывные стоки с низкой рН и высоким содержанием ионов хрома и железа, которые очень сложно утилизировать [1, 3].

При биологической очистке хромсодержащих стоков восстановление ионов Cr^{6+} до состояния Cr^{3+} осуществляется в анаэробных условиях в специальных биореакторах. Образующийся гидроксид трехвалентного хрома отделяется от сточных вод механическими методами [3]. В настоящее время широко применяется электрохимическое восстановление ионов Cr^{6+} , при котором ХСВ обрабатываются в электрокоагуляторах различных конструкций. Восстановление ионов шестивалентного хрома в них осуществляется за счет растворения стальных анодов [8]. Восстановление ионов Cr^{6+} протекает в соответствии со следующими химическими уравнениями [8]:



Оптимальная величина рН для электрокоагуляционной очистки ХСВ составляет 3–6 [8]. Недостатками данного метода очистки хромсодержащих стоков являются большой расход электроэнергии и материалов (стальных электродов) [4]. Для очистки ХСВ на ряде предприятий используется ме-

тод гальванокоагуляции, основанный на использовании эффекта гальванического элемента «железо-кокс» или «железо-медь», помещенного в очищаемый раствор. За счет разности электрохимических потенциалов железо поляризуется анодно и переходит в раствор без наложения тока от внешнего источника. Кокс или медь в гальванокоагуляторе поляризуются катодно. Процесс восстановления ионов Cr^{6+} осуществляется в проточных аппаратах барабанного типа. В результате переменного контакта гальванопары и кислорода воздуха, что связано с вращением барабана, возрастает скорость растворения железа и окисления ионов Fe^{2+} до состояния Fe^{3+} [8]. Недостатком барабанных гальванокоагуляторов являются: их относительно небольшая производительность, расход электроэнергии на вращение барабана, а также коррозия механизмов данного аппарата, постоянно находящихся в контакте с кислой или нейтральной средой.

В Казанском государственном архитектурно-строительном университете (КГАСУ) совместно с Санкт-Петербургским государственным архитектурно-строительным университетом (СПбГАСУ) разработан вертикальный гальванокоагулятор для восстановления ионов Cr^{6+} , в котором данный процесс осуществляется за счет действия гальванопары «железо-медь» без затрат электроэнергии [1]. В гальванокоагуляторе конструкции КГАСУ размещен слой загрузки, состоящий из медных и железных стружек. Установка может работать под избыточным давлением или в безнапорном режиме. При фильтрации ХСВ через слой загрузки за счет электрохимического окисления железа ионы Cr^{6+} восстанавливаются до состояния Cr^{3+} . Для ускорения окислительно-восстановительной реакции в гальванокоагулятор подается сжатый воздух. Периодически загрузка извлекается из гальванокоагулятора; остатки железных стружек удаляются; медный скрап промывается и смешивается с новой порцией железного скрапа. После восстановления шестивалентного хрома с целью образования гидро-

оксидов $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ осуществляется корректировка активной реакции среды ХСВ. Для этого в хромсодержащие стоки добавлялись растворы извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или гидроксида натрия (NaOH). Опыт КГАСУ показывает, что для подщелачивания лучше использовать раствор NaOH , несмотря

на то, что его стоимость выше, чем извести. NaOH легко растворяется в холодной воде, и после его применения в хромосодержащих стоках не образуется дополнительной взвеси [1]. Активная реакция ХСВ после подщелачивания повышается до 8,5–9. Отделение нерастворимых гидроокисей железа и хрома от сточной воды осуществляется механическими методами [4]: отстаиванием с последующим фильтрованием. Таким образом, КГАСУ может быть предложена следующая технология очистки хромосодержащих сточных вод, приведенная на рис. 1.

Хромосодержащие сточные воды по трубопроводу 7 поступают в емкость 1. Из нее ХСВ насосом Н-1 по трубопроводу 8 подаются в вертикальный гальванокоагулятор 2, в который по трубопроводу 9 подается сжатый воздух. Обработанные в гальванокоагуляторе ХСВ под избыточным давлением по трубопроводу 10 поступают в камеру хлопьеобразования 3, в которую по трубопроводу 11 подается раствор гидроксида натрия. Камера хлопьеобразования конструкции КГАСУ представляет собой резервуар, внутри ко-

торого располагается струйный элемент, представляющий собой цилиндр с заглушенными торцевыми стенками и перфорированной боковой поверхностью [2]. Из камеры 3 ХСВ по трубопроводу 12 под избыточным давлением поступают в напорный тонкослойный отстойник 4. Очищенная вода из отстойника под избыточным давлением по трубопроводу 13 поступает на доочистку в скорые напорные фильтры 5. Образующийся в отстойнике 4 осадок периодически по трубопроводу 14 отводится в шламонакопитель. Часть фильтрата по трубопроводу 15 поступает в емкость 6. Очищенные ХСВ по трубопроводу 16 поступают в систему оборотного водоснабжения гальванического производства. Вода на промывку фильтров 5 подается из емкости 6 насосом Н-2 по трубопроводу 17. Загрязненные промывные стоки под избыточным давлением отводятся по трубопроводу 18.

Для исследования процессов обработки ХСВ в гальванокоагуляторе в КГАСУ разработана экспериментальная установка ЭУ-1, схема которой представлена на рис. 2.

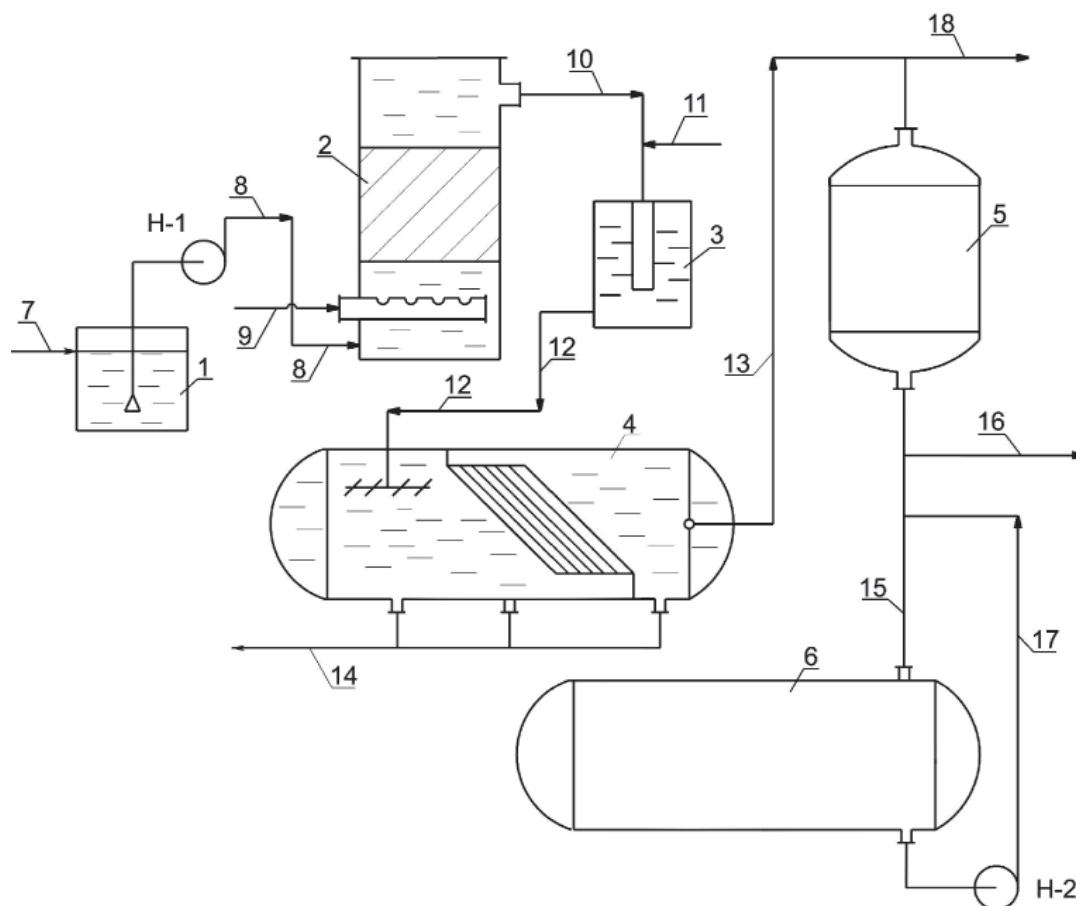


Рис. 1. Схема установки очистки хромосодержащих сточных вод

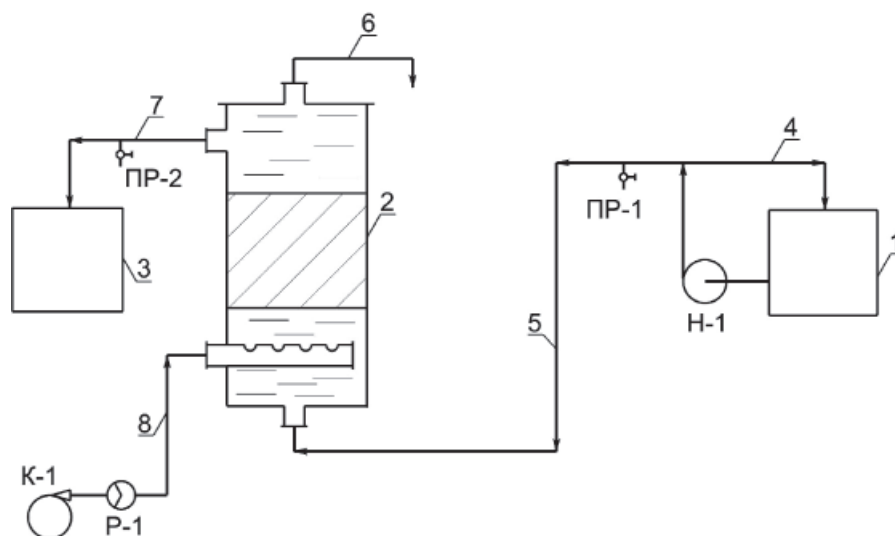


Рис. 2. Схема экспериментальной установки ЭУ-1

В состав установки ЭУ-1 входят: емкость для исходной воды 1, гальванокоагулятор 2, резервуар для обработанных стоков 3, насос Н-1, компрессор К-1, соединительные трубопроводы и запорно-регулирующая арматура. Объем емкостей 1 и 3 составляет 0,5 м³. Безнапорный гальванокоагулятор изготовлен из коррозионностойкой трубы с диаметром условного прохода равным 100 мм. Высота загрузки составляет 0,6 м. Она состоит из смеси стальных и медных стружек: отношение массы железа к массе меди в загрузке составляет 4:1. В емкости 1 приготавливается модельный раствор на основе водопроводной воды, в которую добавляются растворы бихромата калия (K₂Cr₂O₇), сульфата хрома (Cr₂(SO₄)₃) и хлорного железа (FeCl₃). Для подкисления модельного раствора использовалась серная кислота. Установка ЭУ-1 работает следующим образом. После приготовления модельного раствора включается насос Н-1, подача которого измеряется объемным способом с помощью мерного цилиндра объемом 1 л с ценой деления 0,01 л и секундомера. Во время регулирования подачи насоса Н-1 модельный раствор циркулирует по трубопроводу 4. Подача насоса Н-1 должна обеспечивать время контакта ХСВ с загрузкой гальванокоагулятора в течение пяти минут. После окончания регулирования подачи насоса Н-1 хромсодержащие стоки по трубопроводу 5 подаются в гальванокоагулятор 2. Трубопровод 5 оборудован пробоотборником ПР-1, с помощью которого отбираются пробы исходной воды для определения в них концентрации ионов Cr⁶⁺, Cr³⁺ и Fe³⁺.

После наполнения гальванокоагулятора, о чем свидетельствует появление воды из трубопровода 6, обработанные ХСВ по трубопроводу 7 начинают поступать в емкость 3. Сразу после заполнения гальванокоагулятора в него компрессором К-1 по трубопроводу 8 с интенсивностью 1 л/с·м² подается сжатый воздух. Расход воздуха регулируется с помощью ротаметра Р-1 и составляет 7,85 л/с, или 0,47 м³/мин. Трубопровод 7 оборудован пробоотборником ПР-2, с помощью которого через 10, 15, 30, 60, 120 и 240 минут отбираются пробы обработанных в гальванокоагуляторе ХСВ для определения в них содержания ионов Cr⁶⁺, Cr³⁺ и Fe³⁺. Концентрация ионов Fe³⁺ в отобранных пробах определялась с использованием сульфосалициловой кислоты фотометрическим методом. Оптическая плотность разбавленного до диапазона 0,1–2 мг/л раствора измерялась на спектрофотометре КФК-3 при длине волны 410 нм [5, 9].

Содержание ионов Cr³⁺ определялось количественным осаждением окисью магния при рН = 10,5–11 [9]. Концентрация оставшихся в растворе ионов Cr⁶⁺ измерялась фотометрическим методом с 1,5-дифенилкарбозидом [6,9]. Пробы воды перед определением содержания ионов Cr⁶⁺ разбавлялись дистиллированной водой до концентрации 0,1–1 мг/л. При этом также применялся спектрофотометр КФК-3. Оптическая плотность окрашенных растворов измерялась при длине волны 540 нм. Температура ХСВ определялась с помощью ртутного термометра с ценой деления 0,1 °С. Активная реакция среды хромсодержащих стоков определяется с помощью рН-метра типа рН-340 с точностью до 0,1.

Результаты исследований процессов обработки хромсодержащих стоков
в гальванокоагуляторе

Номер опыта	Время контакта	Расход хромсодержащих стоков, л/с	Время отбора проб, мин	Температура исходной воды	Концентрация ионов, мг/л							
					В исходной воде				В обработанной воде			
					Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	pH	Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	pH
1	5	1,57·10 ⁻²	10	20,1	51	15	5	4,1	25	40	188	4,0
			15						23	43	190	4,1
			30						21	45	192	4,1
			60						21	45	192	4,1
			120						20	46	191	4,2
			240						20	46	192	4,2
2	7,5	1,04·10 ⁻²	10	20	49	14	5	4	18	45	193	4,0
			15						15	48	199	4,1
			30						13	50	201	4,2
			60						13	49	199	4,2
			120						14	49	200	4,3
			240						12	51	200	4,3
3	10	7,85·10 ⁻³	10	19,9	50	16	6	4,1	8	58	195	4,1
			15						5	61	198	4,0
			30						2	64	203	4,1
			60						1	65	206	4,1
			120						–	66	204	4,2
			240						–	66	204	4,2
4	15	5,24·10 ⁻³	10	20,1	51	15	5	3,9	3	63	205	4,0
			15						1	65	207	4,0
			30						–	66	208	4,1
			60						–	65	208	4,1
			120						–	66	208	4,2
			240						–	66	209	4,3

Описанная выше последовательность действий повторялась для времени контакта ХСВ с загрузкой гальванокоагулятора равным 7,5; 10 и 15 минут. Результаты предварительных исследований по обработке ХСВ в гальванокоагуляторе представлены в таблице.

Анализ результатов исследований позволяет сделать следующие выводы:

а) процесс восстановления ионов Cr⁶⁺ при температуре хромсодержащих стоков равной +19,9...+20,1 °С и pH = 3,–4,1 проходит в гальванокоагуляторе достаточно стабильно;

б) время контакта ХСВ с загрузкой в гальванокоагуляторе, обеспечивающее полное восстановление ионов шестивалентного хрома, должно быть не менее 10 минут;

в) время выхода гальванокоагулятора на рабочий режим составляет 15–30 минут;

г) концентрация ионов шестивалентного хрома после обработки хромсодержащих стоков в гальванокоагуляторе может быть снижена с 49–51 до 25–0,0 мг/л;

д) концентрация ионов Fe³⁺ после их обработки ХСВ в гальванокоагуляторе возрастает с 5–6 до 188–209 мг/л.

Список литературы

1. Адельшин А.Б., Бусарев А.В., Селюгин А.С. Очистка производственных сточных вод от ионов тяжелых металлов: сб. трудов V международного конгресса «Чистая вода. Казань». – Казань: ООО «Куранты», 2014. – С. 287–289.
2. Бусарев А.В., Селюгин А.С., Шешегова И.Г., Нуруллин Ж.С., Гареев Б.М. Некоторые аспекты подготовки экологически чистой воды.–Фундаментальные исследования. – 2015. – Часть 1. – № 12. – С. 13–16.
3. Биологическая очистка хромсодержащих промышленных сточных вод / под ред. Е.И. Квасникова, Н.С. Серпокрылова. – Киев: Наукова думка, 1990. – 112 с.
4. Водоотводящие системы промышленных предприятий: учебник для вузов / С.В. Яковлев, Я.А. Карелин, Ю.М. Ласков, Ю.В. Воронов; под ред. С.В. Яковлева. – М.: Стройиздат, 1990. – 511 с.
5. ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методика измерения массовой концентрации общего железа. – М.: «Стандартинформ», 2008. – 8 с.
6. ГОСТ 31956-2012. Вода. Методы определения содержания Cr(VI) и общего Cr. – М.: «Стандартинформ», 2014. – 46 с.
7. Канализация населенных мест и промышленных предприятий / под общ. ред. В.Н. Самохина. – М.: Стройиздат, 1981. – 639 с. (Справочник проектировщика).
8. Кривошеин Д.А., Кукин П.П., Лапин В.Л. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков: учебное пособие. – М.: Высшая школа, 2008. – 344 с.
9. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
10. Павлов Д.В., Гогина Е.С. Современная ресурсосберегающая система оборотного водоснабжения гальванического производства // Вестник МГСУ. – 2013. – № 10. – С. 175–183.

References

1. Adelshin A.B., Busarev A.V., Seljugin A.S. Ochkiska proizvodstvennyh stochnyh vod ot ionov tjazhelyh metallov / sbornik trudov 5 mezhdunarodnogo kongressa «Chistaja voda. Kazan». Kazan, OOO «Kuranty», 2014. pp. 287–289.
2. Busarev A.V., Selyugin S.A., Sheshegov I.G. Nurullin, J.S., Gareev B. M. Some aspects of preparation of pure water.–Basic research. Part 1. no. 12. 2015. pp. 13–16.
3. Biologicheskaja ochistka hromsoderzhashhih promyshlennyh stochnyh vod / Pod red. Kvasnikova E.I., Serpokrylova N.S. Kiev, Naukova Dumka, 1990. 112 p.
4. Vodootvodjashhie sistemy promyshlennyh predpriyatij: uchebnik dlja vuzov / Pod. red. S.V. Jakovleva. M.: Strojizdat, 1990. 511 p.
5. GOST 4011-72. Voda pit'evaja. Metodika izmerenija massovoj koncentracii obshhego zheleza. M.: «Strojinform», 2008. 8 p.
6. GOST 31956-2012. Voda. Metody opredelenija sodержaniya Cr⁶⁺ i obshheo Cr. M.: Strojinform, 2014 46 p.
7. Kanalizacija naselennyh mest i promyshlennyh predpriyatij / Pod obshh. red. V.N. Samohina. M.: Strojizdat, 1981. 639 p. (Spravochnik proektirovshhika).
8. Krivoshein P.A., Kukin P.P., Lapin V.L. Inzhenernaja zashhita poverhnostnyh vod ot promyshlennyh stokov: uchebnoe posobie. M.: Vysshaja shkola, 2008. 344 p.
9. Lurie Ju.Ju., Rybnikova A.I. Himicheskij analiz proizvodstvennyh stochnyh vod. M.: Himija, 1984. 448 p.
10. Pavlov D.V., Gogina E.S. Sovremennaja resur-soberegajushhaja sistema oborotnogo vodosnabzhenija gal'vanicheskogo proizvodstva // Vestnik MGSU. 2013. no. 10. pp. 175–183.