Библиотека СОК

Е.А. Урецкий

Ресурсосберегающие технологии в водном хозяйстве промышленных предприятий

г. Брест

ББК 38.761.2
В 62
УДК.628.3(075.5).

Р е ц е н з е н т ы: . Директор ЦИИКИВР д.т.н. М.Ю. Калинин., Директор РУП «Брестский центр научно-технической информации и инноваций» Государственного комитета по науке и технологиям РБ Мартынюк В.Н

Под редакцией Зам. директора по научной работе Полесского аграрно-экологического института НАН Беларуси д.г.н. Волчека А.А

Ресурсосберегающие технологии в водном хозяйстве промышленных предприятий : Монография/ Е.А.Урецкий – Брест. изд-во, 2007, - 396 стр. с илл.

ISBN 5-87829-039-1

Рассмотрено водное хозяйство предприятий, имеющих производства печатных плат, гальванических покрытий и покраски и металлообработки. Показаны недостатки водоиспользующего оборудования основного производства и существующих систем водоотведения, а также пути их устранения. Выполнен анализ отечественных и зарубежных технологий очистки сточных вод. Показаны пути использования отработанных растворов в технологических схемах очистки сточных вод .

В книге приведены результаты исследований по широкому спектру проблем и на их основании предложены новые прогрессивные технические и технологические решения, а также схемы очистки сточных вод производств приборо- и машиностроения.

Книга предназначена для инженерно-технических работников промышленных предприятий, пуско-наладочных организаций, проектно-конструкторских институтов, занимающихся вопросами очистки сточных вод, а также для специалистов в области охраны окружающей среды и студентов высших учебных заведений специальности «Рациональное использование водных ресурсов и очистка природных и сточных вод»

У

© Урецкий Е.А., 2007

ISBN 5-87829-039-1

© Издательство__2007

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ……8
I. ПРИНЦИПЫ И ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫМ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИМ ТЕХНОЛОГИЯМ ПРОИЗВОДСТВ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ (ПЗП) И ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ (ППП)……9
2. ОБСЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ ВОДООТВЕДЕНИЯ И ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ПРИБОРО- И МАШИНОСТРОСТРОЕНИЯ …… 10
2.1. Проектные решения ……10
2.2. Итоги эксплуатации. ……12
3. ВОДОПОТРЕБЛЕНИЕ И СТОКООБРАЗОВАНИЕ В ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ ……...13
3.1. Подготовительные операции……13
3.1.2. Обезжиривание поверхности ……...13
3.1.3. Травление ……....13
3.2. Нанесение гальванических покрытий …… …14
3.3. Методы обработки отработанных технологических растворов (ОТР) гальванических производств ……..14
3.4. Развитие регенерационных процессов в технологии гальванопокрытий …….... 15
3.4.1. Регенерация растворов химического и электрохимического обезжиривания……. 16
3.4.2. Регенерация электролитов хромирования ……..16
3.4.3. Регенерация никелевых электролитов ……17
3.4.4. Регенерация электролитов цинкования…….. 18
3.4.5. Регенерация электролитов меднения ……17
3.4.6. Классификация методов обработки концентрированных растворов и методы извлечения металлов из них……19
3.5. Промывка изделий…… 23
3.5.1. Качество исходной воды для промывки изделий…….. 23
3.5.2. Характеристика систем промывки …… ……34
3.5.5. Мероприятия по сокращению расхода воды…… 38
3.6. Концентрация раствора в сточных водах и её влияние на эффективность очистки…47
3.7. Регенерация металлов из промывных вод …….. 47
3.8. Автоматизация промывных операций ……48
4. ВОДОПОТРЕБЛЕНИЕ И СТОКООБРАЗОВАНИЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ (ППП) ……48
4.1. Подготовительные и технологические операции ……...48
4.2. Методы обработки отработанных технологических растворов (ОТР) производств печатных плат…… 50
4.2.1. Регенерация растворов хлорного железа…… 50
4.2.2. Регенерация травильных растворов на основе хлорной меди…… 50
4.2.3. Регенерация медно-аммиачных травильных растворов …….. 51
4.2.4. Перспективные травильные растворы на основе перекиси водорода…… 52
4.2.5. Регенерация химикатов и меди из отработанных растворов химического меднения…… 52

4.2.6. Регенерация электролитов гальвано-химических процессов при изготовлении печатных плат ……..52
4.2.7. Промывка печатных плат…… .52
4.2.8. Регенерация и утилизация жидких и твёрдых отходов, образующихся в производствах печатных плат, микроэлектроники и полупроводников .....……..…..52
4.2.9. Выводы и предложения ……63
5. ВОДОПОТРЕБЛЕНИЕ И СТОКООБРАЗОВАНИЕ В ОКРАСОЧНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ ……63
5.1. Общие сведения о лакокрасочных материалах…….. 63
5.2. Подготовительные операции ……65
5.3. Нанесение окрасочных материалов ……66
6. МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ И ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ ……..66
6.1 Системы канализования промышленных сточных вод…… 67
6.2. Очистка сточных вод. Подготовка воды ……68
6.2.1. Реагентные методы очистки сточных вод …… 69
6.2.1.1. Очистка циансодержащих сточных воды…… 73
6.2.1.2. Железо-сульфатный метод обезвреживания цианистых стоков……..75
6.2.1.3. Очистка сточных вод от шестивалентного хрома ……75
6.2.1.4. Очистка кислотно-щелочных стоков…… 78
6.2.1.5. Очистка сточных вод с использованием фери-феро гидрозоля ……..80
6.2.1.6. Очистка фторсодержащих сточных вод…… 81
6.2.1.7. Выводы……..83
6.2.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД……83
6.2.2.1. Электрокоагуляционные методы очистки стоков…… 84
6.2.2.1.1. Очистка хромсодержащих сточных вод…… 84
6.2.2.1.2. Очистка - кислотно-щелочных сточных вод ……87
6.2.2.2. Очистка циансодержащих стоков методом электрохимического окисления 89
6.2.2.3. Электрохимическая очистка фторсодераших сточных вод……..89
6.2.2.4. Гальванокоагуляционный метод…….. 90
6.2.2.5. Технологическая схема очистки промывной воды гальванических производств от ионов тяжелых металлов с электрохимической нейтрализацией очищенной воды ……92
6.2.2.6. Компактная установка «ЭЛИОН)……94
6.2.2.7. Электрохимические методы очистки и доочистки воды с использованием электрофлотации ……96
6.2.2.8. Очистки сточных вод способом статической гальванокоагуляции с электроионной сепарацией в установках «ГЕЯ»……...97
6.2.2.9. Метод электролиза ……..101
6.2.3. Окисление цианидов озоном……...103
6.2.4. Окисление цианидов на активном угле ……104
6.2.5. Ионообменная очистка ……105
6.2.6. Очистка сточных вод в аппаратах с вихревым слоем (АВС) ……..111
6.2.6.1. Очистка сточных вод от шестивалентного хрома и других тяжелых металлов……113
6.2.6.2. Очистка сточных вод от циансодержащих соединений……114
6.2.2.3. Очистка сточных вод от фтора ……....115
6.2.7. Сорбционные методы очистки……... 115
6.2.8 . Биохимическая очистка…….. …121
7. КРАТКИЙ ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ПО МЕТОДАМ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ ПОКРАСОЧНОГО

ПРОИЗВОДСТВА ……....125
7.1. Деструктивные методы очистки…… ..125
7.2. Регенерационные методы очистки……....126
7.3. Выпаривание ……...127
7.4. Итоговые выводы по 7-му разделу ……...127
8. ОЧИСТКА ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ И ЭМУЛЬСИЙ……128
9. ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИЯ ОСВЕТЛЁННЫХ СТОЧНЫХ ВОД……..…… 134
9.1. Обессоливание и опреснение воды дистилляцией…….135
9.2. Метод электродиализа ……..136
9.3. Метод обратного осмоса и ультрафильтрации ……139
9.4. Метод выпаривания рассолов (концентратов)сточных вод)……144
9.5. Методы вымораживания и кристалогидратный…… 147
10. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЁННЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ И ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ ……148
11. СУЩЕСТВУЮЩЕЕ ПОЛОЖЕНИЕ С ОЧИСТКОЙ СТОЧНЫХ ВОД И ПУТИ ЕГО УЛУЧШЕНИЯ …… 152
12. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД…… 154
12.1. Исследования кинетики восстановления шестивалентного …… 155
12.2. Определение времени перемешивания сточных вод, содержащих хром(VI), в реакторах с механическими перемешивающими устройствами, необходимого для завершения реакции восстановления. ……..159
12.3. Модель кинетики агрегирования в процессах нейтрализации…….. 160
12.4. Математическая модель кинетики агрегирования сорбирующих частиц…… 163
12.5. Математическая модель кинетики сорбции в процессе агрегирования сорбирующих частиц …… 164
12.6. Исследование процессов сорбции и хлопьеобразования ……...166
12.7. Аппараты с механическими перемешивающими устройствами …… 170
11.7.1. Исследования структуры потоков в аппарате с мешалкой ……170
11.7.2. Исследования проточных свойств производственных реакторов ……..175
11.7.3. Исследование структуры потоков в аппарате с турбинной мешалкой, секционированной диском (А.С. 1098194) …… ……183
11.7.4. Исследование эффективности работы статического смесителя ……186
12.8. Исследования и совершенствование осветлителей ……191
12.8.1. Выбор схемы осветления обработанных стоков…….. 191
12.8.2. Контактное хлопьеобразование перед осветлением в тонкослойном модуле и на выходе…… 192
12. 8.3. Тонкослойное осветление ……..194
12.9. Выбор варианта схемы доочистки промышленных сточных вод ……..198
12.9.1. Фильтрование ……...201
12.9.1.1. Динамика процесса поверхностной коагуляции в фильтрах в области пересыщения осадком…… ……..…..206
12.9.1.1.1. Особенности фильтрования в области пересыщения осадком……206
12.9.1.1 Динамика фильтрационного осветления суспензий на каркасно-засыпных фильтрах. …….
12.9.1.2. Математическая модель хлопьобразования в области пересыщения осадком ……207
12.9.1.3. Сорбционная очистка……208

12.9.1.4. Зернисто намывные фильтры ……..208
12.9.1.5. Проектирование фильтра сорбера……...210
12.10. Исследования и разработка «попутных» технологий очистки сточных вод ПЗП и ППП ……211
12.10.1 «Попутная» технология очистки сточных вод от комплексных соединений меди .211
12.10.1.2. Обзор методов очистки сточных вод от меди, приемлемых для предприятий приборо- и машиностроительных отраслей. …….211
12.10.1.3. Исследование процесса совместной обработки промывных сточных вод, содержащих аммиакаты меди и хром (VI) с использованием в качестве реагентов кислых отработанных травильных растворов ……...214
12.10.1.4. Процесс травления, состав и технологические свойства ОТР. ……..….220
12.10.1.5. Оптимизация процесса совместной очистки промывных сточных вод, содержащих хром (VI) и аммиакаты меди с использованием в качестве реагентов кислых ОТР……224
12.10.1.6. Исследование процессов извлечения и концентрирования комплексных соединений меди из промывных медьсодержащих стоков с помощью ионообменных смол. …….228
12.10.1.7. Способы извлечения меди из элюатов…… 231
12.10.1.7.1. Утилизация меди из элюатов после ионообменной очистки аммиакатных промывных сточных вод методом электролиза……..232
12.10.1.7.2. Исследование процесса извлечения меди из меднохлоридных ОТР и элюатов методом цементации. ……..236
12.10.2. «Попутная» технология обработки промывных сточных вод, загрязнённых лакокрасочными ингредиентами …… 244
12.10.3. «Попутная» технология обработки сточных вод, загрязнённых фтором ……253
12.10.4. «Попутная» технология обработки стоков, загрязнённых соединениями свинца……...256
12.11. Обессоливание…….. 265
12.11.1.Обоснование выбора метода обессоливания……265
12.11.2. Обессоливание методом электродиализа. ……...266
12.11.3. Обессоливание на ионообменных установках…… 272
12.11.4. Рекомендации на проектирование линии возврата воды…… 278
13. ОБРАБОТКА ОСАДКА…… 281
13.1. Методы и схемы обработки осадка……281
13.2. Исследование свойств осадка ПЗП и ППП…….. 282
13.3. Термическая обработка жидких отходов…….. 288
13.4. Обезвреживание и утилизация гальваношламов……. ……294
14. РАСЧЕТ АППАРАТОВ. ……297
14.1. Разработка методики расчёта и проектирования аппаратурного оформления …….297
14.2. 0пределение объёма реакторов. ……301
14.3. Определение времени перемешивания реагентов……302
14.4.Аппараты с отражательными перегородками и эмалированные аппараты с отражателями. ……..303
14.4. Аппараты гладкостенные (без отражательных прегородок)……....304
14.5.Определение времени пребывания сточных вод в автоматизированных реакторах. ….305
14.6. Расчёт статических смесителей ……302
14.7. Расчёт аппаратов для проведения процессов хлопьеобразования…… 308
14.8. Расчёт аппаратов для приготовления растворов…….. 309.
14.9. Расчёт количества реагентов для проведения реакций обезвреживания ……..311
15. ПРЕДЛАГАЕМЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ

СХЕМЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПЗП и ППП…….312
16. ВОЗВРАТ ОЧИЩЕННОГО СТОКА НА ПОВТОРНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ……...320
17. ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО ОБРАБОТКЕ СТОКОВ ПЗП и ППП ДЛЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ПРИБОРО- И МАШИНОСТРОЕНИЯ…….. 326
17.1 Технические решения Уральского политехнического института (УПИ) ……..326
17.2.Технические решения , разработанные Московским государственным проектным институтом (МГПИ) ……...328
17.2.1. Очистные сооружения сточных вод производств гальванических покрытий (ПГП). (1-я очередь) ……..329
17.2.2. Очистные сооружения сточных вод производств печатных плат (ППП) (2-я очередь)……..338
17.2.3 Проектные предложения по доочистке стоков и возврату воды (3-я очередь)…....342
17.2.4. Итоговые выводы……..344
17.2.5 Реконструкция систем автоматического управления ……...348
17.2.6. Совершенствование узла повторного использования сточных вод ……353
17.2.7. Обезвреживание стоков покрасочного производства ……..355
17.2.8. Концентрированные отходы их обработка и утилизация ……....357
18. ВНЕДРЕНИЕ НОВОЙ ТЕХНОЛОГИЙ НА ОБЪЕКТАХ…….. 358
19. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ……...359
20. ДАЛЬНЕЙШЕЕ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РАЦИОНАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ…. .362
21. ЗАКЛЮЧЕНИЕ…… …..366
Литература…….368
Приложение 1 Методика обследования предприятий. ……378

ВВЕДЕНИЕ

В своё время Республика Беларусь являлась сборочным цехом бывшего СССР. Поэтому здесь было сосредоточено большое количество крупнейших предприятий приборо- и машиностроения. Именно эти предприятия являлись и по настоящее время являются основными загрязнителями окружающей среды тяжёлыми металлами (ТМ).

Согласно шкале стресс-факторов, учитывающей комплексное, негативное воздействие на человеческий организм, ТМ (135 балов) оставляют далеко позади радиоактивные отходы (40 баллов) [1].

Даже в условиях малых доз радиации, а они имеют место практически на всей территории РБ, онкогенное воздействие химических веществ, в том числе ТМ, увеличивается в 25÷250 раз (данные Н.Номура, Япония).

В технологических процессах предприятий приборо и машиностроительного профиля используется значительное количество металлов, солей, кислот и щелочей, органических веществ и других материалов.

Хорошо известно, что экологически опасному производственному циклу нанесения защитных покрытий и печатных плат присущи:

- широкая номенклатура потребляемых химических материалов и цветных металлов;
- расточительное отношение к использованию цветных металлов (коэффициент использования - 30÷80%), кислот и щелочей (5÷20%), энергоносителей (70÷80%);
- образование большого количество жидких концентрированных отходов (0,2÷2,0 $м^3/м^2$ покрытий);
- нерациональное водопотребление (0,1÷4 $м^3/м^2$ покрытий);
- высокая токсичность и агрессивность используемых технологических растворов и электролитов, определяющая проведение работ по защите работающего персонала и оборудования;
- наличие в сточных водах ионов тяжелых металлов, токсичность которых, как сказано выше, при совместном присутствии до настоящего времени не изучена;
- образование большего количества твердых отходов (гальваношламов) в процессе

эксплуатации технологических ванн и очистки сточных вод, утилизация которых до настоящего времени в значительной степени не решена.

Таким образом, отходы производств защитных покрытий (гальванические и окрасочные производства) а также печатных плат наносят экологический ущерб с долговременными последствиями, а также экономический ущерб, поскольку они являются ценным химическим сырьём.

В условиях затянувшейся конверсии, нарушения сложившихся производственных связей пока имеет место значительная недогрузка гальванических цехов Республики Беларусь, что в некоторой степени положительно сказывается на окружающую среду.

Однако такое положение временное. На предприятиях идёт интенсивная работа по организации выпуска товаров народного потребления. Данная организационно-техническая работа приведёт к тому, что в ближайшие годы производства защитных покрытий (ПЗП) будут задействованы на полную мощность. По экспертным оценкам, начиная 2004 года, за каждые последующие 10 лет объём нанесения гальванопокрытий будет возрастать в 1.5÷2 раза. Такая тенденция соответствует положению в странах СНГ в целом, поскольку альтернативной замены гальванических покрытий по широкому спектру их свойств и экономике производства нет.

Необходимость совершенствования технологии производства, дефицит водных ресурсов, повышение требований к степени очистки сточных вод поставили предприятия перед необходимостью решения задач по созданию оборотных циклов водоснабжения, регенерации ценных компонентов, прекращения отрицательного воздействия на окружающую среду.

Внедрение технологических схем бессточных и безотходных производств требует осуществления определенных принципов построении водного хозяйства, оптимальной увязки экологических и экономических показателей.

В работе сделана попытка проанализировать особенности водного хозяйства рассматриваемых предприятий, состояние работы очистных сооружений, приведен отечественный и зарубежный опыт очистки сточных вод и обработки отработанных технологических растворов, предложены технологические схемы очистки.

I. ПРИНЦИПЫ И ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫМ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИМ ТЕХНОЛОГИЯМ ПРОИЗВОДСТВ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ (ПЗП) И ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ (ППП)

По определению Европейских сообществ «безотходная технология – это метод производства продукции при наиболее рациональном использовании сырья и энергии, который позволяет одновременно снизить объём выбрасываемых в окружающую среду загрязняющих веществ и количество отходов, получаемых при производстве и эксплуатации изготовленного продукта».

Основой создания экологичного и ресурсосберегающего производства является совершенствование существующих и разработка принципиально новых технологических процессов и схем, при реализации которых существенно снижается количество отходов или они практически ликвидируются.

Конечной целью этих производств является не только сокращение отходов, но их превращения в ту или иную продукцию. В связи с этим все отходы в будущем будут рассматриваться как промежуточный продукт незавершённого производства.

Главными принципами построения экологически чистого ресурсосберегающего производства являются следующие:

- осуществление производственного процесса при минимально возможном числе

технологических операций и их сведение, так как не в каждой из них образуются отходы и теряется сырьё;

- переход на непрерывные процессы и их интенсификация;

- предотвращение смешивания различных веществ и обеспечение как можно более быстрого их отделения в виде отходов, поскольку в этом случае обеспечиваются условия для их дальнейшей переработки и выделения в виде товарной продукции. Эти общие принципы распространяются и на производства защитных покрытий (гальваника и покраска - ПЗП),а так же печатных плат (ППП) , Особенно важен для данных производств последний принцип, который требует пересмотра формирования потоков сточных вод и их классификацию, необходимость разделения обработки промывных вод и отработанных концентрированных растворов и электролитов.

В условиях значительного повышения цен на химикаты однозначно стоит вопрос создания комплекса технологий и оборудования, применение которого позволит увеличить срок службы электролитов и растворов в несколько раз и регенерацию из них цветных металлов и химикатов. Это позволит предотвратить залповые сбросы, которые нарушают режим работы очистных сооружений предприятий, выводят их из строя и способствуют попаданию тяжёлых металлов и других токсичных веществ в водоёмы. При этом происходит снижение капитальных и эксплуатационных затрат на очистку сточных вод.

Современный технологический комплекс регенерации отработанных электролитов и металлов должен обеспечить:

- максимальное извлечение цветных металлов и химикатов;

- включение разработанных методов регенерации в технологический процесс ПЗП и ППП (создание участков по регенерации цветных металлов и химикатов);

- создание в городах Республики Беларусь, имеющих развитое гальвано-производство, центров по переработке электролитов и гальваношламов от очистки сточных вод.

2. ОБСЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ ВОДООТВЕДЕНИЯ И ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ПРИБОРО- И МАШИНОСТРОСТРОЕНИЯ.

В период с 1986 по 1981 г. автор (в то время главный специалист Московского государственного проектного института и одновременно проектного объединения «Союзрадиопроект») руководил группой специалистов Московского государственного проектного института, осуществившей обследование ряда крупных предприятий оборонного комплекса г.г. Москвы (Авиационный завод, Лионозовский электромеханический , з-д Счётно-аналитических машин и др.), Санкт-Петрбурга («Кировский завод», ПО «Ленинец», Металлический и др.заводы), Украины (Каневский «Магнит» и др.), Поволжья (Волжский з-д узлов ЭВМ, Астраханский электронный завод), Урала,Сибири и др. регионов бывшего СССР в том числе всех предприятий радиопромышленности и крупнейших машиностроительных заводов Республики Беларусь.

Обследование велось по специальным методикам (см. Приложение № 1)

В целом результаты обследования предприятий разных республик идентичны, что делает возможным использование общестатистических данных практически по всем показателям.

Изучались условия стокообразования с учётом стокообразующих производств. Оценивались проекты очистных сооружений и степень использования в них прогрессивных решений.

Анализировались итоги эксплуатации водоохранных объектов и причины недостаточной их эффективности. При повторном (контрольном) обследовании устанавливался объём выполнения конкретных рекомендаций по объектам, систематизировались мотивы отказа от

их реализации.

Приведенный статистический материал основан на обработке результатов обследований более 100 предприятий.

2.1. Проектные решения

Более 80% проектов очистных сооружений выполнено после 70-х годов прошлого столетия. По производительности их можно разделить на три примерно равных группы:

до 50 $м^3$/ч -33%, 50÷100$м^3$/ч – 37%, более 120$м^3$/ч - 30%. Разделение потоков до 4-х предложено на 85% предприятий. Метод обработки – преимущественно реагентный; лишь на 10% предприятий имеется электрохимическая обработка. Режимы обработки: периодический -15%, непрерывный – 35%, смешанный – 50%. В качестве осветлителей после реагентной обработки используются вертикальные отстойники на 65% предприятий, горизонтальные - 30%, полочные – 5%. В половине проектов отстойники не дублированы.

На 10% объектов доочистка стоков и их повторное использование на нужды технического водоснабжения (реализованных практически нет). Обезвоживание осадка предусмотрено во всех проектах, но этот узел эксплуатируется только на 35% очистных сооружений. Аналогичным образом обстоит дело с автоматическими системами.

Схемные решения характеризуются многообразием, тем не менее, по основным элементам они могут быть разделены на 3 группы:

- с обезвреживание общего стока (рис 2.1.);
- с частичным разделением промывных вод и ОТР перед обезвреживанием (рис. 2.2);

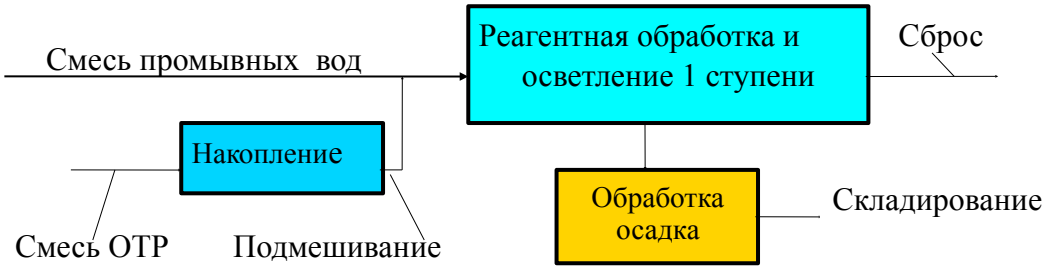


Рис.2.1. Обезвреживание общего стока

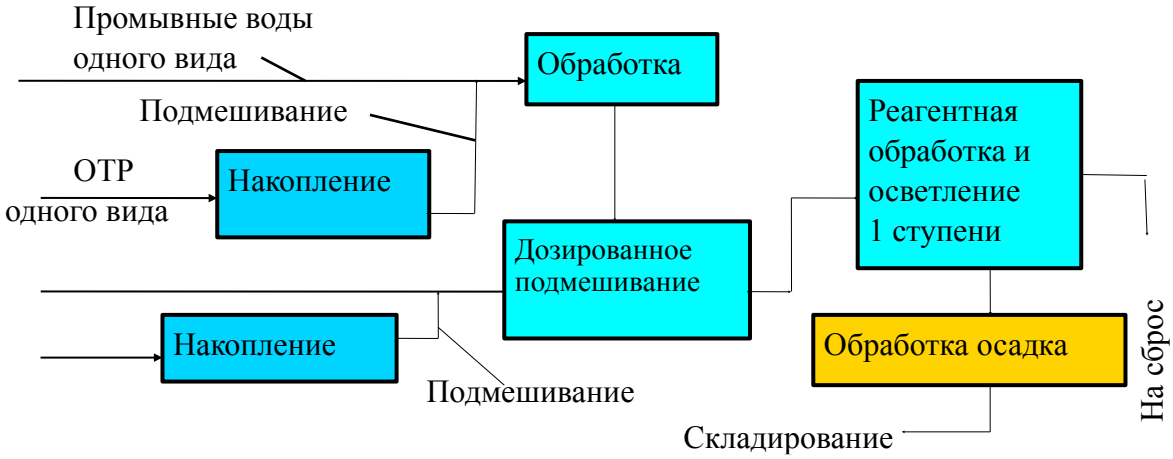


Рис.2.2 Частичное разделение промывных вод и ОТР перед обезвреживанием

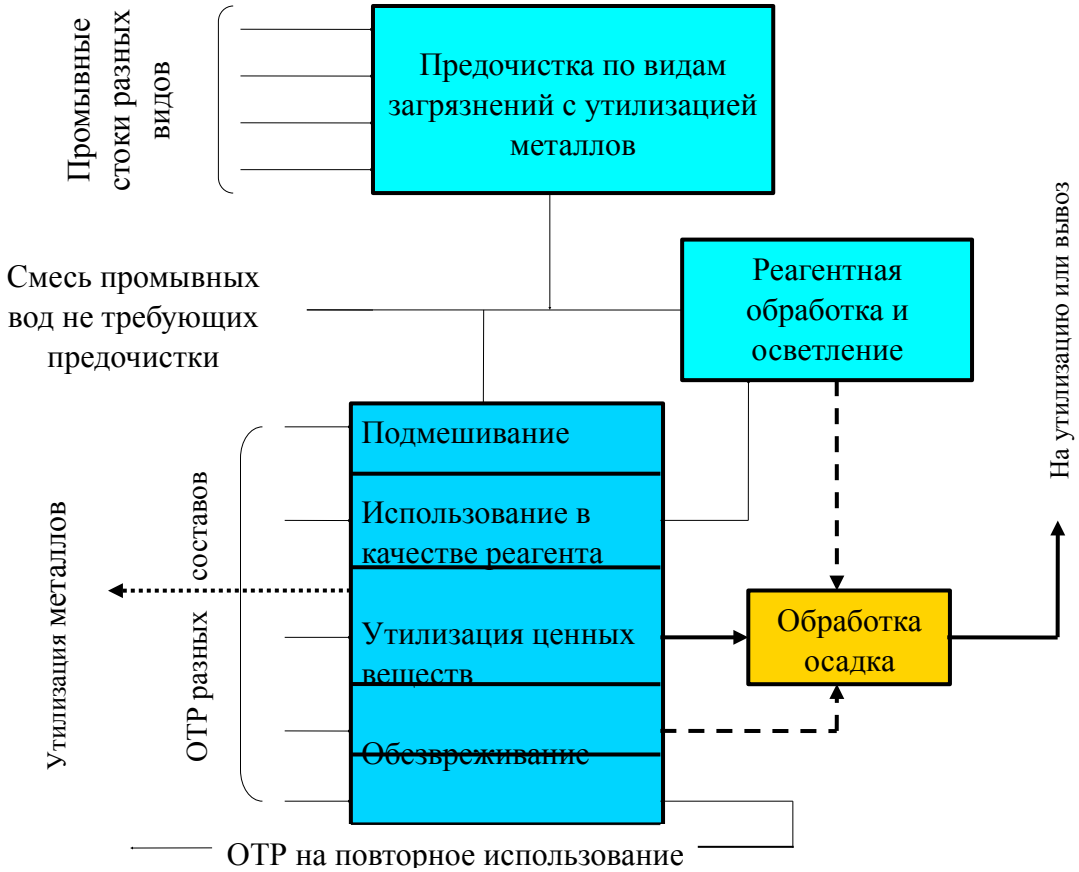


Рис. 2.3. Полное разделение промывных стоков и ОТР, их обработкой и использованием.

- с разделением промывных вод и их отдельной обработкой рис. 2.3.

В ходе реализации проектов на всех предприятиях вносились изменения, «упрощающую», но не улучшающую экологическую надёжность объекта. Так например, на Ровенском радиозаводе (Украина) из полностью смонтированной схемы были исключены при эксплуатации узлы обезвоживания осадка и доочистки стоков после отстаивания.

На ряде предприятий проведено «упрощение» реагентных сооружений за счёт применения проточных электрокоагуляторов (Минский электромеханический завод, Гродненский завод автомагнитол, Боярский завод“Искра” и др.)

В ходе эксплуатации выяснилась ненадёжность способа, дополнительные сложности с осветлением обработанного стока и обезвоживанием осадка. В последние годы резко подорожал металл и электроэнергия, а также значительно повысились требования к качеству очистки. Это свело на нет все преимущества электрохимических методов, и этот элемент схемы был анулирован на Каневком заводе «Магнит», электромеханическом заводе в Костроме, исключён из проекта для Гомельского радиозавода и многих др. объектов.

Область применения электрохимических методов сужена до обработки локальных потоков, содержащих хром (VI) до 100мг/л, а также содержащих какие-либо специфические загрязнения.

2.2. Итоги эксплуатации.

Несомненно, надёжность эксплуатации отдельных узлов и схемы в целом является основным показателем водоохраной системы. Однако, судя по результатам обследований, проведённых с участием автора, именно эксплуатация очистных сооружений оказалась наиболее слабым звеном.

Около 70% предприятий в период строительства претерпели изменения стокообразования в сторону уменьшения числа потоков и усложнения состава стоков.

Более 65% служб эксплуатации очистных сооружений «упростили» технологию очистки и в большой мере за счёт качества обработки. На 60% объектов не работает узел обезвоживания осадка, на 67% - автоматика.

Практически на всех очистных сооружениях чрезвычайно низка эффективность осветления обработанного стока. Своевременное удаление осадка из отстойников, как правило, не ведётся.

Попытки проводить регенерацию отработанных технологических растворов (ОТР) с извлечением металлов (меди и крайне редко других) в основном производстве отмечены только на 10% предприятий. Еще реже встречается узел доочистки сточных вод для повторного использования их в производстве. На ряде предприятияй смонтированы линии обессоливания методом ионообмена. Но практически ни одна из них на момент обследования не функционировала

Существенно влияет на загрязнение стоков неорганизованный сброс отработанных технологических растворов и других концентрированных жидких загрязнителей. Только в

10÷12% случаев ОТР утилизируются или используются в технологии обработки стоков.

Технологический контроль за процессом очистки ведётся лишь в 8% случаев, да и то только по отдельным показателям и в интервалы не позволяющие дать объективную информацию для эффективного ведения процессов обезвреживания стоков. Как итог такой эксплуатации: практически все очистные сооружения условно-допустимый уровень очистки перед сбросом в бытовую канализацию согласно требований контролирующих организаций не обеспечивают. На подавляющем большинстве предприятий осадок очистных сооружений отсутствовал. А если он и был, то его было на порядок меньше нормативного. Документы на вывоз осадка отсутствовали. Что говорило о сбросе его в канализацию или о вывозе в неотведённые места.

Эксплуатация водоохранных систем на столь низком уровне признана недопустимой. Квалификация кадров (особенно руководящих), технологический контроль, организация работы участков очистных сооружений – всё должно быть приведено в соответствие с современными требованиями.

3. ВОДОПОТРЕБЛЕНИЕ И СТОКООБРАЗОВАНИЕ В ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

3.1. Подготовительные операции

Перед нанесением гальванических покрытий на металл его поверхность подвергают предварительной обработке для удаления загрязнений или устранения каких-либо дефектов поверхности.

Подготовка поверхности осуществляется с помощью механических, химических или электрохимических процессов. Это обезжиривание, снятие некачественных покрытий, декапирование, травление, матирование, полирование, активация.

3.1.2. Обезжиривание поверхности

Обезжиривание позволяет удалить с поверхности детали загрязнения в виде жиров минерального, растительного или животного происхождения. Для этого используют химическое, электрохимическое обезжиривание, обезжиривание в ультразвуковом поле.

Для химического обезжиривания используют кислотные и щелочные моющие растворы, органо-щелочные эмульсии и другие. Они обладают хорошими моющими свойствами, химической стойкостью, низкой стоимостью. Основными компонентами являются: едкий натр (до 50÷100 г/л), серная кислота (до 170 г/л), хлористый натрий (до 80÷100 г/л), фосфаты (до 80 г/л), кальцинированная сода (до 100 г/л), силикат натрия

(до 30 г/л), калий марганцевокислый (до 100 г/л), поверхностно-активные вещества (до 30÷50 г/л). Органические растворители: керосин, бензин, трихлорэтилен и другие, используют при наличии специального оборудования и соответствующих мер безопасности.

Электрохимическое обезжиривание позволяет интенсифицировать процесс очистки деталей, иногда оно применяется и после процесса химического обезжиривания. Основные компоненты растворов: едкий натр (до 100 г/л), сода кальцинированная (40÷б0 г/л), фосфаты (40÷60 г/л), для повышения моющей способности добавляют силикат натрия, ПАВ и другие добавки.

Применение ультразвука позволяет резко увеличить скорость процесса обезжиривания, повысить качество очистки сложных поверхностей, уменьшить расход моющих веществ, сократить затраты ручного труда и т. п.

Процессы обезжиривания ведут при повышенной температуре растворов (40÷100°С).

Отработанные технологические ванны обезжиривания периодически сбрасывают в канализацию кислотно-щелочных сточных вод.

3.1.3. Травление

Травление металла позволяет удалить с его поверхности окисные или солевые пленки, образовавшиеся под влиянием внешней среды или в процессе обработки детали (термической, механической, химической). К группе растворов травления можно отнести также растворы декапирования, активации, пассивирования, матирования, полирования, снятия покрытий, в которых накапливаются большие количества металла.

Процесс травления осуществляют химическим способом.

По химическому составу можно выделить:

а) кислотные растворы (*HCl; H_2SO_4; H_2SO_4 и CrO_3; HNO_3 и H_2SO_4; HNO_3 и HF; HF и H_3PO_4);*

б) нейтральные;

в) щелочные (*NaOH; Na_2CO_3; Na_3PO_4*);

г) щелочные, с добавками комплексообразователей или ингибиторов.

Отработанные технологические растворы травления также, как правило, сбрасывают в канализацию кислотно-щелочных сточных вод.

3.2. Нанесение гальванических покрытий

Для защитно-декоративной отделки металлических изделий в настоящее время применяется большое количество электрохимических покрытий. Постоянное повышение требований к качеству этих покрытий влечет за собой появление новых и новых технологических растворов.

В соответствии с существующим подходом к методам обработки сточных вод электролиты объединяют в три основные группы:

- хромсодержащие;
- циансодержащие;
- кислотно-щелочные.

Из последней группы иногда выделяют в отдельную подгруппу фторсодержащие и органосодержащие электролиты.

В состав электролитов хромирования, кроме хромового ангидрида, входят в качестве катализаторов процесса сульфатсодержащие вещества: *H_2SO_4, $SrSO_4$, $ZnS0_4$* и другие.

Дополнительно к ним часто вводят фторсодержащие компоненты: *$K_2S_iF_6$,KF* и другие. Кроме указанных соединений иногда применяют *NaOH* или *Na_2CO_3*, соли, *Al* и *Mg*., *La_2O_3*, гетерополикислоты на основе *Si, W, Mo, P*.

Использование электролитов на основе *Cr^{3+}* представляется более предпочтительным, чем из растворов на основе *Cr^{6+}* с точки зрения обезвреживания отработанных растворов. В состав подобных электролитов входят основные соли хрома (*$CrCl_3 \cdot 6H_2O$*; *$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$* и другие), буферирующие добавки, соли для повышения электропроводности, смачиватели, а также слабые комплексообразователи для повышения pH гидроксидообразования.

Улучшение свойств хромовых покрытий достигают за счет введения в электролиты на основе *Cr^{6+}* легирующих добавок – *Cd, Zn, V, Mo, W*. Электролиты для процессов цианистого меднения, кадмирования, цинкования и других приготовляют из водных растворов простых и комплексных солей цианистоводородной кислоты - *NaCN, KCN, $Cu(CN)_2$ $Cd(CN)_2$ AgCN, $NaCu(CN)_2$*; солей тяжелых металлов - *ZnO, $ZnSO_4$, AgCl, $HgC1_2$* и других, а также *NaOH, Na_2CO_3, K_2CO_3*.

Состав кислотных и щелочных электролитов определяется видом наносимого покрытия - цинкование, никелирование, меднение, кадмирование, оловянирование и другие.

Кроме основных металлов добавляются различные соли, кислоты, щелочи, блескообразующие и другие добавки.

3.3. Методы обработки отработанных технологических растворов (ОТР) гальванических производств

Опыт обследования гальванических производств многочисленных предприятий различных отраслей показал, что объём сбрасываемых на очистку отработанных

технологических растворов составляет 2-5% от общего объёма стоков, подвергаемых обработке на локальных очистных сооружениях. В то же время содержание загрязняющих веществ в них составляет 45÷75% от общего объёма загрязнений.

Большие потери дорогостоящих материалов происходят из-за так называемых «залповых» сбросов, когда в результате небрежного обслуживания гальванических ванн электролиты выходят из строя и выливаются в канализационную систему.

Практически на всех предприятиях такую порочную практику узаконивают. Более того,. даже вводятся нормативы для смены электролитов через несколько месяцев. Практически все специалисты считают, что электролиты при своевременном их корректировании и соблюдении правил работы на ваннах. могут служить без частичной или полной их замены годами и десятилетиями.

Понятие отработанные технологические растворы можно применять лишь к химическим процессам, например химическое никелирование или меднение, процессы травления, хроматирования, оксидирования и т.п.

Для увеличения сроков работы электролитов необходимо выполнять следующие рекомендации:

- не допускать падения деталей с подвесочных приспособлений на дно ванны. Упавшие детали, растворяясь, загрязняют электролит солями меди, железа, цинка, свинца, олова;
- следить за тем, чтобы латунные крючки к которым крепятся аноды, не омывались электролитом при повышении его уровня в ваннах, так как в этом случае происходит их анодное растворение и попадание в электролиты меди и цинка;
- тщательно обезжиривать и промывать детали во избежание занесения с деталей органических примесей (масла) и травильных растворов;
- не допускать попадания смазочных масел в электролит с монорельсов, тельферных устройств и др.

Причины сброса ОТР давно известны и связаны они с:

- выработкой в растворах электролитов отдельных веществ и одновременного накопления продуктов реакции, ингибирующих основные технологические процессы;
- нарушением соотношения основных компонентов растворов в гальванических ваннах;
- повышением концентрации механических примесей, выпадения нерастворимых соединений в виде шламов, образования снижающих эффективность технологических процессов суспензий и эмульсий;
- накопление продуктов распада (деструкции) отдельных компонентов (блескообразующие добавки и пр.).

В тех случаях, когда заменяется раствор какого-либо химического процесса, электролизом, химическим осаждением или другими методами необходимо извлечь металл. Известно большое количество таких способов (поддержание оптимального соотношения анодной и катодной поверхности, использование кассет для анодного материала и т.п.),

Основными методами для создания экологически чистых производств при обработке отработанных технологических растворов и концентратов (элюатов) являются: регенерация, утилизация и обезвреживание.

Под регенерацией понимается процесс, обеспечивающий восстановление технологических свойств раствора. Реализация этого процесса, как правило, осуществляется путём создания непрерывно функционирующего замкнутого контура «технологическая ванна - регенерационная установка». Создание подобных контуров позволяет резко увеличить продолжительность использования электролитов, соответственно уменьшить потребность в используемых химикатах при одновременном повышении качества гальванических покрытий. Постепенное накопление в электролитах ионов посторонних металлов, механических и других загрязнений снижает качество покрытия. Наиболее эффективна регенерация раствора или его обработка с целью утилизации цветных металлов,

а также обезвреживание, чтобы не допустить загрязнения окружающей среды [2].

Под утилизацией понимается комплекс технических решений, с помощью которых можно обеспечить:

- использование отработанных технологических растворов на том же производстве или для других технологических нужд с учётом технологических свойств этих растворов;

- переработку ОТР на другие товарные продукты, которые можно использовать для иных целей в этом производстве либо других;

- извлечение из ОТР ценных компонентов, которые могут быть использованы как на этом производстве, так и других.

Под процессом обезвреживания ОТР понимают их нейтрализацию. Этот процесс часто реализуется путём взаимной нейтрализации ОТР, либо обезвреживанием каждого из них в отдельности.

Для очистки электролитов от органических примесей в настоящее время применяют активированные угли, а для удаления посторонних металлов применяют селективный электролиз при низких плотностях тока (0,05-0,2 А/дм^2).

Применение таких методов регенерации как подщелачивания и последующего осаждения гидроокисидов металлов, обработка окислителями, сорбционная очистка довольно сложны и требуют тщательного аналитического контроля и подготовки персонала.

Применение ионообменных смол для извлечения некоторых ионов металлов возможно только при создании материалов с селективными свойствами для каждого из металлов.

3.4. Развитие регенерационных процессов в технологии гальванопокрытий

Несмотря на большое количество разработок в области регенерации электролитов и растворов, создания оборудования для этих целей, большинство технологий и оборудования не нашли практического применения. Основная причина отсутствие комплексности проведения исследований в отрыве от основной технологии. Автор не ставит целью привести весь спектр существующих разработок в области регенерации, утилизации и обезвреживания ОТР. Это просто невозможно, да и не нужно. Для этой цели существует большое количество специальной литературы. Приходиться ограничиться кратким перечислением наиболее распространённых технических решений по регенерации ОТР и утилизации ценных компонентов из них.

3.4.1. Регенерация растворов химического и электрохимического обезжиривания.

Накопление в обезжиривающих растворах нефтепродуктов, продуктов омыления жиров и механических примесей выводит из строя данные растворы. Это приводит к нерациональному использованию дефицитных содопродуктов и загрязнению сточных вод нефтепродуктами.

Высокая степень очистки технологических растворов от перечисленных выше загрязнений достигается с помощью надежных в работе передвижных или стационарных, локальных установок, основанных на применении ультрафильтрационного метода очистки. Такие исследования интенсивно ведутся в ЛНПО "Авангард" и НПО "Технология"

Установки НПО "Технология сочетают в себе электрофлотацию и ультрафильтрацию.

Распространённым методом удаления жиров, нефтепродуктов и механических загрязнений является электрофлотация. Сильнозагрязнённые растворы на основе *NaOH* –

20г/л, *Na_3PO_4* - 70г/л, *ОП-7* - 2 г/л, содержащие 3 г/л механических примесей и до 350 г/л минеральных масел, рекомендуется очищать в электрофлотационных установках по действием постоянного тока с анодами из стали *Х18Н9Т* и сетчатыми катодами при $Д_к$=125÷200А/м^2 (для удаления масел) и 200÷250 А/м^2 (для удаления механических примесей) [2].

3.4.2. Регенерация электролитов хромирования

В процессе хромирования электролиты загрязняются примесями ионов металлов, а также накоплениями ионов хрома из-за нарушения соотношения анодной и катодной поверхностей.

Схема локальной регенерации электролита хромирования [164] показана на рис.4

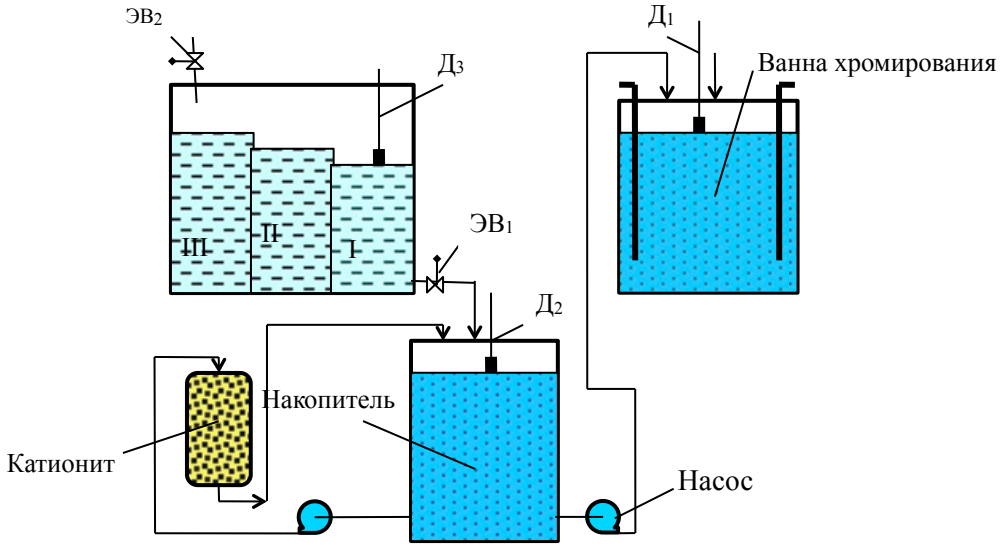


Рис. 4. Схема локальной регенерации электролита хромирования

Концентрат из отсека I ванны трехступенчатой каскадной промывки переливают в накопитель до заданного уровня, с помощью насоса непрерывно прокачивают через катионит, подвергая регенерации, и возвращают в накопитель. По мере испарения электролита по сигналу от датчика $Д_1$ с помощью насоса концентрат из накопителя подается в ванну хромирования, по сигналу от датчика $Д_2$ через электромагнитный вентиль $ЭВ_1$ - в накопитель из отсека 1, по сигналу от датчика $Д_3$ через вентиль $ЭВ_2$ - в отсек Ш.

НПО "Технология" для удаления мешающих ионов металлов также использует ионообменный метод с применением сульфостирольной смолы КУ-2-8 в Н-форме. Регенерация катионитовых колонн производится 10% раствором серной кислоты. Однако данный метод не получил широкого распространение, т.к. на практике этот метод применяется для электролитов с концентрацией хромовой кислоты до 100 г/л. При более высоком её содержании происходит деструкция смол с одновременным восстановлением ионов хрома до 3-х валентного состояния.

Воронежский государственный университет предлагает метод очистки концентрированных растворов с хромом от процессов химического оксидирования и анодирования на ионообменных установках. Стабильно процесс идёт при пропускании раствора последовательно через H^- и OH^- ионообменные фильтры если концентрация хрома (VI) не превышает 1 г/л. Известны разработки Черкасского НПО «Комплекс», института «Казмеханобр» и Института химии и химической технологии АН Литвы.

Определённые результаты получены при применении электродиализного метода.

ВНИИ «Водгео» рекомендует метод регенерации хромсодержащих ОТР путём

электролиза с применением электрохимически активных ионитовых мембран

3.4.3. Регенерация никелевых электролитов

Основными вредными примесями в электролитах никелирования являются продукты разложения блекообразователей и добавок, вводимых для улучшения технологических характеристик электролитов, а также ионы посторонних металлов, особенно при обработке медных и цинковых сплавов.

. В СНГ имеется положительный опыт очистки и регенерации никелевых электролитов без значительных капитальных затрат (корректировка раствора I раз в 3 мес., полная замена - I раз в 2-3 года) [164]. Для реализации поставленной задачи в состав гальванического оборудования выпускаемого, тамбовским заводом входят ванны селективной очистки, которые устанавливают рядом с ваннами никелирования.

При подключении ванн к запасным емкостям и фильтровальным установкам обеспечивается циркуляция электролита по схемам ванна-фильтр-ванна; запасная емкость-фильтр-запасная емкость; ванна-фильтр-запасная емкость; запасная ёмкость-фильтр-ванна, а также слив отработанного электролита из ванны в систему очистки стоков.

Для фильтрации электролитов используют фильтровальные установки ДдГ2-0,3Р завода "Прогресс" (г. Бердичев) или FA23S (ЧССР), поставляемые в комплекте с линиями.

Схема локальной очистки и регенерация электролита блестящего никелирования [164] приведена на рис. 1.

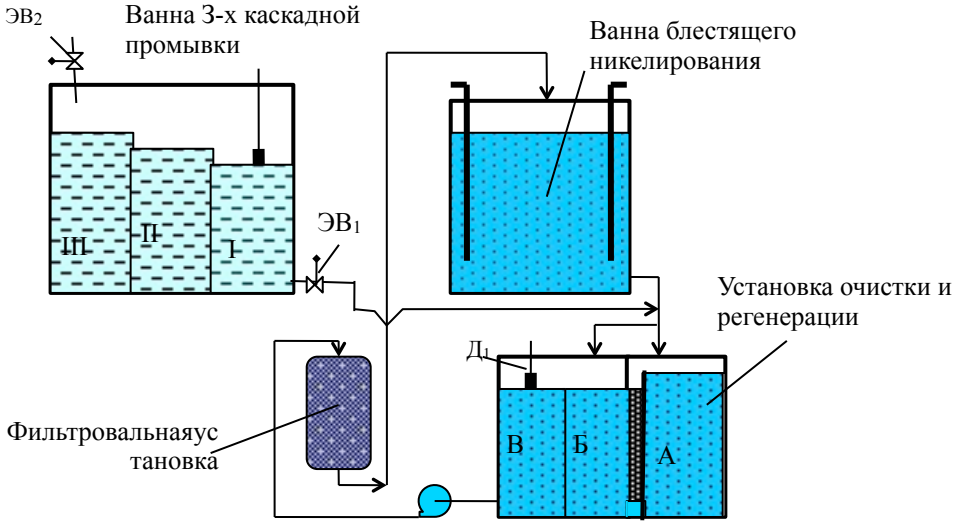


Рис. 1. Схема локальной очистки и регенерация электролита блестящего никелирования.

Установка очистки и регенерации представляет собой ванну с тремя отсеками. Пространство между отсеками А и Б заполнено активированным углем. В отсеке I накапливается концентрат, который по мере испарения электролита никелирования по сигналу от датчика $Д_1$через электромагнитный вентиль $ЭВ_1$ подается в отсек А (для селективной очистки электролита) до тех пор, пока уровень электролита в отсеке В (для осаждения излишков никеля) не достигнет нормы.

Уменьшение уровня концентрата в отсеке I компенсируется подачей обессоленной воды в отсек III через, электромагнитный вентиль $ЭВ_2$ по сигналу от датчика $Д_2$.

При никелировании стальных, медных или латунных изделий электролит при выходе из ванны разделяют на два потока (один проходит через активированный уголь, другой попадает сразу в отсек Б), что продлевает работоспособность активированного угля.

При никелировании изделий из цинковых сплавов весь электролит пропускают через

активированный уголь, так как примеси цинка снижают эффективность селективной очистки.

Металлический никель, полученный при осаждении в отсеке В, используют затем в качестве анода в ванне никелирования.

Изделия, после нанесения на них никелевого покрытия, проходят последовательно три ступени каскадной противоточной промывки. Применение трехступенчатой каскадной промывки резко сокращает расход воды (на 1.м^2 поверхности изделий при одноступенчатой промывке - До 1000 л, двухступенчатой - до 50 л, трехступенчатой - до 8÷10 л) [164].

3.4.4. Регенерация электролитов цинкования

При эксплуатации цианистых ванн цинкования в них накапливается карбонат натрия. Превышение его продельной концентрации (60 г/л) приводит к резкому снижению выхода по току и необходимости снижения рабочих плотностей тока. Поддержание концентрации карбоната натрия на уровне ниже 60 г/л производится за рубежом методом вымораживания.

Кроме того, в ваннах цианистого цинкования накапливается шлам в виде солей сложного состава (для среднего предприятия до 1,5 т/год). Опыт ПО ‘Полюс” г. Воронеж по применению электрохимического окисления не дал положительных результатов. По их просьбе авторами данной работы разработан малоотходный способ обезвоживания подобных шламов с применение перекиси водорода. Щелочные компоненты при этом используются для корректировки ванн электрохимического обезжиривания. Очистка электролитов от ионов меди эффективна с помощью цинковой пыли.

3.4.5. Регенерация электролитов меднения

Регенерацию медьсодержащих растворов можно осуществлять методами цементации и кристаллизации. Очистку электролитов меднения от небольшого количества примесей проводят селективной электролитической проработкой

Загрязнения (ионы меди, свинца) из электролита удаляют в процессе его обработки током низкой плотности (селективная очистка) на гофрированном стальном катоде, что позволяет значительно увеличить площадь последнего.

Процесс ведут при перемешивании и нагреве до 50÷60°С (величина pH .раствора от 2 до 2,5).

Такое снижение pH раствора существенно уменьшает выход по току никеля, не влияя на токи восстановления меди и свинца. Перемешивание увеличивает выход по току меди и свинца.

Очистку электролитов начинают при плотности тока 0,05-0,1 А/ДМ , постепенно повышая ее до 0,5 А/дм^2. Пластину, покрытую осадком с примесями, нельзя оставлять в ванне без тока, так как примеси могут вновь раствориться.

В комплект автоматических и механизированных линий никелирования, выпускаемых Тамбовским заводом гальванического оборудования, входят ванны селективной очистки, которые устанавливают рядом с ваннами никелирования. Для этих целей используют дополнительные катоды с развитой поверхностью. Процессы проводят с использованием периодического тока с раздельным прохождением прямого и обратного импульса.

Из отработанных растворов меднения целесообразно выделить металлическую медь с комбинированным использованием медных и углеволокнистых катодов.

Фирма Aero-DDL Corporation (США) использует очистную систему, в которой сочетаются методы электролиза (концентрированных растворов и элюатов) в результате которого (в качестве конечного продукта) получаются листы восстановленных металлов и

ионного обмена для очистки промывных вод. Производительность системы в день: при очистке сточных вод -113л/мин, при восстановлении чистой меди-13 кг .и меди из соединений - до 3 кг. Обеспечение технологических процессов деионизованной водой на 90% [165].

Известны способы извлечения меди из азотнокислых растворов методом электродиализа.

Очистку от органических примесей проводят фильтрованием через активный уголь.

.

3.4.6. Классификация методов обработки концентрированных растворов и методы извлечения металлов из них

В ряде источников, в частности [164,165], приводятся классификации методов обработки концентрированных растворов электролитов (табл. I)., и основных методы извлечения металлов из них (таблице 2).

Таблица 1[164]

Метод обработки	Растворы электролитов																		
	Цинкосодержащие				Медьсодержащие						Никель-содержащие		Кадмий-содержащие		Олово-содержащие		Серебро-содержащие		Обезжиривающие растворы
	Цианистые	кислые	щелочные	фосфатной обработки	кислые	цианистые	пирофосфатные	хим. меднение	травление азотнокислое	сернокислое	кислые	хим.кислирование	цианистые	кислые	кислые	щелочные	цианистые	роданистые	
I. Физико-химический:																			
- селективный электролитический	Р	Р			Р	Р	Р				Р		Р	Р	Р	Р			
- электролиз: прямой	ОУ	У			У	ОУ	У	У		РУ	УР		ОУ	У					Р
диафрагменный		У			У			У	РУ		У			У					РО
- электрофлотация		УО	УО											УО					
- сорбционный •	-	Р	Р		Р		Р				Р			Р	Р		Р	Р	
- ионообменный	-	УО	УО		УО		У	У			У	У		УО			Р		
- ультрафильтрационный . - химический	- РО	ОР	РО	0	РО	РО	РО	ОУ РУ	О	О	ОУР	РО	РО	О Р	РО	РО	Р	Р	Р ОР
2. Механический																			
	Р		Р	Р							Р	Р	Р						

Условные обозначения: Р - регенерация, У - утилизация, О - очистка.

Таблица 2[165]

Основные методы извлечения металлов.

Метод	Краткое описание	Технические характеристики				Применение
		Концентрация металла		Избирательность	Энергоёмкость	
		На входе системы	На выходе системы			
1	2	3	4	5	6	7
Выпаривание	Осуществляется в выпарных аппаратах (в вакууме при температуре кипения воды 6О-65°С), -применяемых в химической промыш-ленности. Упаренный раствор поступает в ванну покрытия, дистиллят в ванны промывки, нагретая вода (использованная для охлаждения конденсирующих трубок) - в ванны горячей промывки.	В	ОВ	Н	Н	При обработке промышленных сточных вод, содержащих тяжёлые металлы, различных злектролитов (цианистых электоолитов цинкования, кадмирования лужения и других).
Мембранная филь трация (разделение), различные типы филътрации, в том числе обратный осмос, в зависимости от размера пор мембран	Осуществляется посредством фильтрования (под давлением) водного раствора солей через пористые полупроницаемые мембраны (величина	Н	Н	Н	С	Оптимален для обработки стоков ванн никелирования, лужения покрытия сплавами и других, содержащих блескосбразователи. и выравнивающие компоненты, так как эти добавки: вместе с основными компонентами возвращается в ванну покрытия
Электролиз	Процесс электрохимического разделения растворенных в электролите металлов путем осаждения продуктов восстановления на электродах (катоде и аноде)	С	В	С	Н	Используется при регенерации металлов и очистке промывных вод.
1	2	3	4	5	6	7

Электродиализ	Процесс очистки промывной воды посредством разделения растворенных в воде солей электролизом с отделением катодного и анодного пространств ионитовыми. мембранами МК-40 (катионитовая) и МА-40 (анионитовая).	С.	В.	С.	Н.	Используется в гальванических; цехах (при наличии источника постоянного тока) для очистки; промывных вод после хромирования, меднения, химического меднения, пассивирования цинковых и кадмиевых покрытий и других операций
Ионный обмен	Представляет собой обратимую химическую реакцию, при которой происходит обмен ионами между твердым веществом (ионитом) и раствором электролита или между различными электролитами, находящимися в растворе.	Н	С	В	Н	Используется в безотходной технология, в качестве дополнительной обработки стоков после обратного осмоса (гиперфильтрации) или электролиза эффективен при малых концентрациях солей.

Примечание: ОВ – очень высокая; В – высокая, С – средняя, Н –низкая

3.5. Промывка изделий

После каждой из подготовительных и основных технологических операций изделие подвергают промывке в холодной или горячей воде. Промывка изделий после каждой электролитной ванны способствует сохранению химического состава и чистоты раствора, применяемого в последующих по ходу обработки ваннах. Обычно промывку ведут в проточных ваннах. При таком способе промывки расходуется большое количество воды (до 2 $м^3/м^2$ покрытия), и в сточные воды попадает значительное количество электролита.

Уменьшить количество промывных вод и сократить потери металлов можно за счет установки ванн улавливания, применения прогрессивных способов промывки (см.рис 3.5, 3.6).

Также, как и отработанные технологические растворы, промывные воды гальванопроизводств делят на хромсодержащие, циансодержащие и кислотно-щелочные.

Концентрации загрязняющих веществ в промывных водах колеблются в значительных пределах и зависят как от концентрации этих веществ в электролитах, так и от схемы промывки изделий. Так, например, концентрация Cr^{6+} в промывных водах составляет 30÷120 мг/л (pH= 2÷6), концентрация цианидов 5÷100 мг/л (pH=7÷9,5).

Состав и концентрация загрязнений кислотно-щелочных промывных вод во многом зависят от того, после каких операций поступают в данный поток сточные воды. В состав кислотно-щелочных сточных вод попадают такие загрязнения, как *F* , *ПАВ*, органические растворители и другие, которые иногда для наиболее эффективной очистки целесообразно выделять и отдельный поток.

3.5.1. Качество исходной воды для промывки изделий

В процессе нанесения покрытий на поверхности извлекаемых из технологических ванн деталей остаётся тонкий слой адгезированного раствора. Эти остатки раствора выносятся в последующую по ходу техпроцесса ванну, загрязняя её. Со временем концентрация этих загрязнений может превысить допустимую, что может стать причиной брака.

Помимо этого не удалённый с поверхности деталей раствор при сушке образует налёт, который негативно сказывается как на функциональных свойствах покрытия, так и на его долговечности. Именно поэтому для предотвращения загрязнения последующей по ходу процесса технологической ванны и обеспечения чистоты поверхности деталей применяется промывка. Причём в составе промывной воды концентрация вносимых в неё загрязнений не должна превысить предельную.

Согласно источнику [3] в процессе эксплуатации растворов содержание в них примесей колеблется в очень широких пределах, различающихся на 3-4 порядка в зависимости от состава электролита, материала обрабатываемых деталей, условий электролиза, случайных факторов.

Обязательным условием соблюдения техпроцесса, является поддержание концентрации вредных примесей в промывной воде ниже предельной концентрации вредных примесей в растворах и электролитах.

Согласно этому же источнику [3] для наиболее распространенных технологических растворов и электролитов предельные концентрации вредных неорганических примесей в растворах и электролитах приведены в табл. 3.1.

Одним из главных источников загрязнений, причём постоянным во времени, является промывная вода.

Таблица 3.1

Предельные концентрации вредных неорганических примесей в технологических растворах и электролитах

Типы электролитов		Вредные примеси	Предельная концентрация, г/л	Типы электролитов		Вредные примеси	Предельная концентрация, г/л
Электролиты цинкования	щелочной	медь	0,1	Электролиты никелирования		медь	0,01
		свинец	0,03			цинк	0,01
	аммиакатный	железо	3,0			железо	0,05
		медь	0,2			хром	0,001
	Цианистый	медь	0,05			кальций	0,01
		олово	0,05			магний	0,01
		алюминий	0,05			алюминий	0,1
		карбонаты	100			свинец	0,001
	хлоридный	медь	0,08			олово	0,001
		свинец	0,05			мышьяк	0,005
		сурьма	0,05			нитраты	0,005
		олово	0,8			фосфаты	0,005
		мышьяк	0,005			силикаты	0,3
Электролиты кадмирования	аммиакатный	свинец	0,02			сера ($S_2O_4^{2-}$, SO_2, S^{2-})	0,005
		олово	0,02				
		сурьма	0,02	Сернокислый электролит хромирования		железо	3
		мышьяк	0,02			медь	5
		железо	0,5			нитраты	0,1
		никель	0,5	Раствор фосфатирования		сульфаты	2
	Цианистый	свинец	0,05			хлориды	1
		олово	0,05	Электролиты анодирования алюминия и его сплавов	хромовый	алюминий	10
		сурьма	0,05			хлор-ионы	0,2
		серебро	0,05		сернокислый электролит хромирования	алюминий	25
		медь	0,05			медь	.2
		мышьяк	0,005			магний	5
Электролиты меднения	Сернокислый	железо	20			железо	2
		мышьяк + сурьма	0,01			оксиды азота	0,2
	Цианистый	свинец	-		сульфосалициловый	алюминий	2,5
		сурьма	-				
		мышьяк	-		Щавелевокислый	алюминий	20
Электролит серебрения		медь	10				
		железо	3	Растворы химического никелироваеани		сульфат меди	0,01
Цианистый электролит золочения		медь	0,1			хлорид цинка	1,0
		железо	0,1			хлорид кадмия	0,1
Электролит для осаждения		медь	0,1			Хлорид железа	0,1
		олово (IV)	2,0			хлорид свинца	0,1
		цинк	0,3			сульфат натрия	20,0
		кадмий	0,25			роданид калия	0,1
		железо	0,6			цианид калия	0,1

Для защитных покрытий применяется вода различных категорий качества [2] со следующими предельными величинами физико-химических показателей (табл. 3.2):

Таблица 3.2

Показатели воды различных категорий качества, применяемой на производствах защитных покрытий

Показатели качества воды, ингредиенты	Допустимые значения показателей качества и ингредиентов по категориям:				
	1 кат. ГОСТ 9.314-90	вода питьевая СанПиН 2.1.4.1074–01	2 кат. ГОСТ 9.314-90	3 кат. ГОСТ 9.314-90	Дистиллированная вода ГОСТ 6709
1	2	3	4	5	6
Сухой остаток, мг/л	1000	1000	400	5,0	5,0
Мутность, мг/л	2,0	1,5 7,0	1,5 6,0	-	-
Жесткость, мг-экв/л	7,6				
pH	6,0÷9,0	6,0÷9,0	6,5÷8,5	5,4÷6,6	5,4÷6,6
Удельная электрическая проводимость, См/м, (при 20 °С)	$2\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$
Сульфаты, мг/л	500	500	50	0,5	0,5
Хлориды мг/л	350	350	35	0,02	0,02
Нитраты, мг/л	45	45	15	0,2	0,2
Фосфаты, полифосфаты (по PO_4^{3-}), мг/л	30	3,5	3,5	1,0	-
Аммиак и аммонийные соли, мг/л	10	-	5,0	0,02	0,02
Нефтепродукты, мг/л	0,5	0,1	6,3	-	-
ПАВ (анионоактивные), мг/л	5,0	0,5	1,0		
ХПК, мг/л	150	-	50	-	-
Окисляемость перманганатная, мг/л	-	5,0	-	-	0,08
Остаточный хлор (своб./связ.), мг/л	1,7	0,3-0,5 0,8-1,2	1,7	-	-
Ионы тяжелых металлов суммарно, мг/л	15	-	5,0	0,4	-
Железо (Fe), мг/л	0,3	0,3	0,1	0,05	0,05
Медь (Cu, суммарно), мг/л	1,0	1,0	0,3	0,02	0,02
Цинк (Zn), мг/л	5,0	5,0	1,5	0,2	0,2
Кадмий (Cd, суммарно), мг/л	-	0,001	1,0	-	-
Никель (Ni^{i2+}), мг/л	5,0	0,1			-
Хром (Cr^{6+}) мг/л	-	0,05	-	-	-
Хром (Cr^{3+}) мг/л	5,0	0,5	0,5	-	-
Свинец (Pb, суммарно), мг/л	-	0,03	-	-	0,05
Алюминий ($A1^{3+}$), мг/л	-	0,5	-	-	0,05
Кремний (Si), мг/л	-	10,0	-	-	-

Области применения воды в соответствии с [2] приведены в табл 3.3.

Таблица 3.3

Категория воды	Область применения	Дополнительные указания
1	2	3
1	Промывка деталей после операций подготовки поверхности к покрытию, кроме операций, где используется вода категорий 2 и 3.	-
1	2	3
2	Приготовление электролитов и промывка во всех случаях, кроме перечисленных для воды 3-й категории.	Вода, использованная на промывку, может быть применена повторно как вода 1 -и категории
3	Приготовление электролитов и промывка перед обработкой в электролитах, составленных на воде 3-й категории*, а также при специальных требованиях к качеству и внешнему виду, для особо ответственных деталей.	Вода, использованная на промывку, может быть применена повторно как вода I и 2-й категорий

Области применения воды в соответствии с ГОСТ 9.314-90

Принципиальная схема водного хозяйства показана на рис.3.1

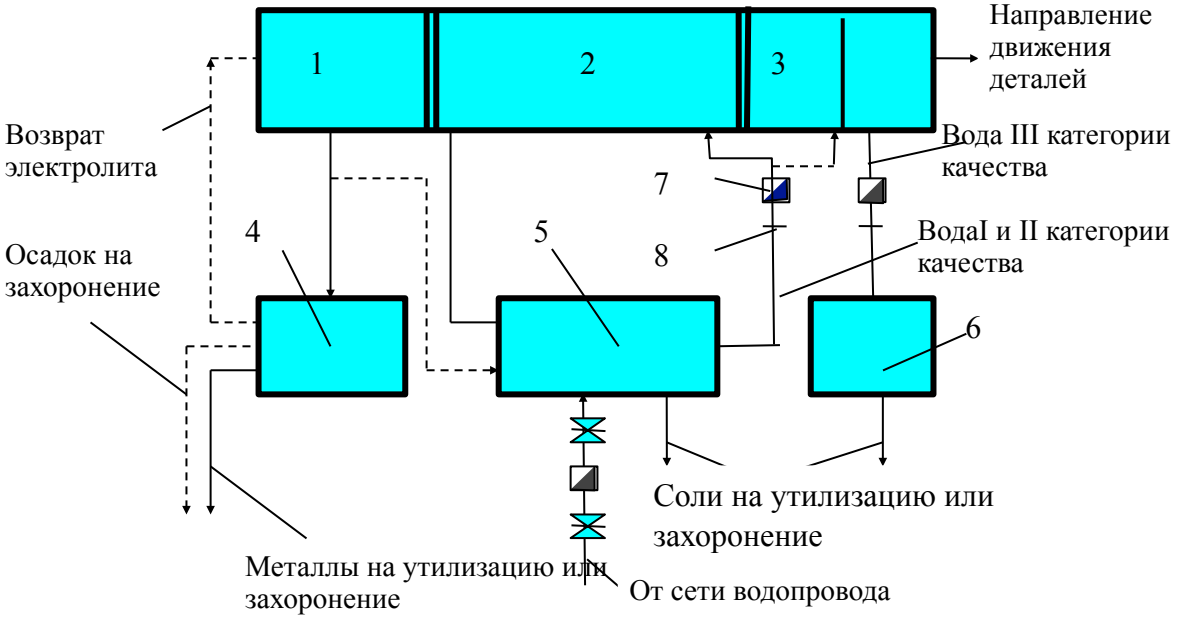
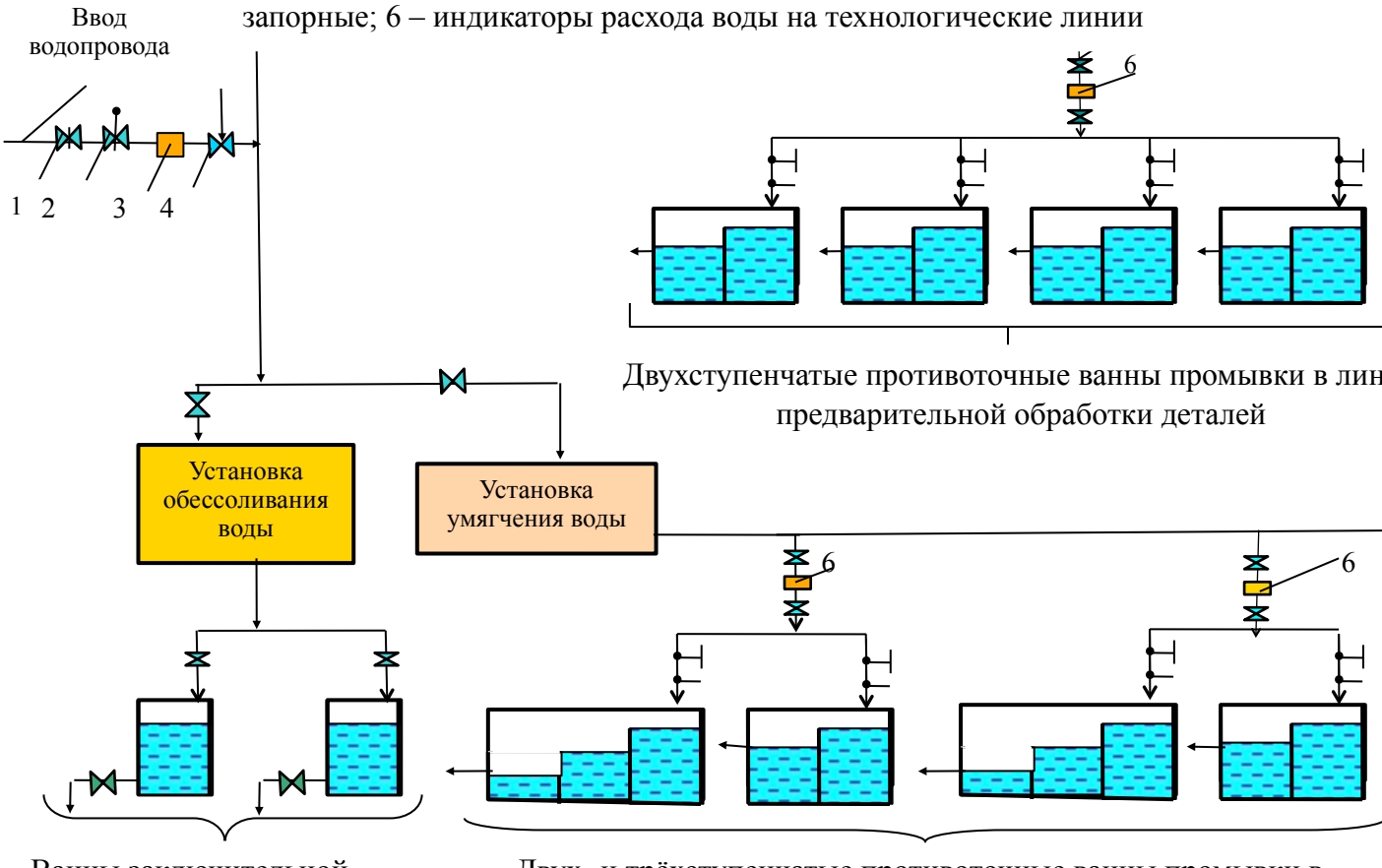


Рис.3.1. Принципиальная схема водного хозяйства гальванического цеха
1- технологические ванны; 2- промывные ванны; 3- ванны окончательной промывки;
4 - регенерационные установки; 5 - очистные сооружения:
6 - сооружения глубокой доочистки; 7 - расходомер, регулирующие расход воды устройство; 8 - шайба.

Условная схема водопотребления в цехе гальванических покрытий с учётом рекомендаций [3] показана на рис 3..2.

Рис. 3.2.. Условная схема водоснабжения в гальваническом цехе
1 – задвижка; 2- электрозадвижка; 3 – счётчик воды; 4 – регулятор давления “после с
запорные; 6 – индикаторы расхода воды на технологические линии



Двухступенчатые противоточные ванны промывки в лин
предварительной обработки деталей

Ванны заключительной
промывки в горячей воде

Двух- и трёхступенчатые противоточные ванны промывки в
технологических линиях окончательно обработки деталей

Ва

На отдельных технологических линиях должны устанавливаться расходомеры, например, ротаметры со шкалой, соответствующей расчетному расходу воды.

Кроме того, на водопроводной сети, питающей технологичёскую линию и на каждом ответвлении к промывочным ванным, должны устанавливаться вентили для эксплуатационных нужд и ограничили расхода, настраиваемые при наладке на расчетный режим.

Ограничителями расхода воды могут быть шайбы, вентили со снятыми штурвалами и опломбированные и другие приспособления.

С целью обеспечения постоянного расхода воды, в случае питания от городской сети целесообразно предусматривать установку регуляторов давления на вводе в цех. В случае подачи воды по замкнутому локальному циклу (водооборот) необходимость в установке регуляторов давления отпадает.

3.5.2. Характеристика систем промывки

По способу удаления адгезированного на поверхности деталей раствора согласно ГОСТ 9.314-90 (см. рис 3.3) различают: погружной, комбинированный аэрозольный и струйный методы промывок.

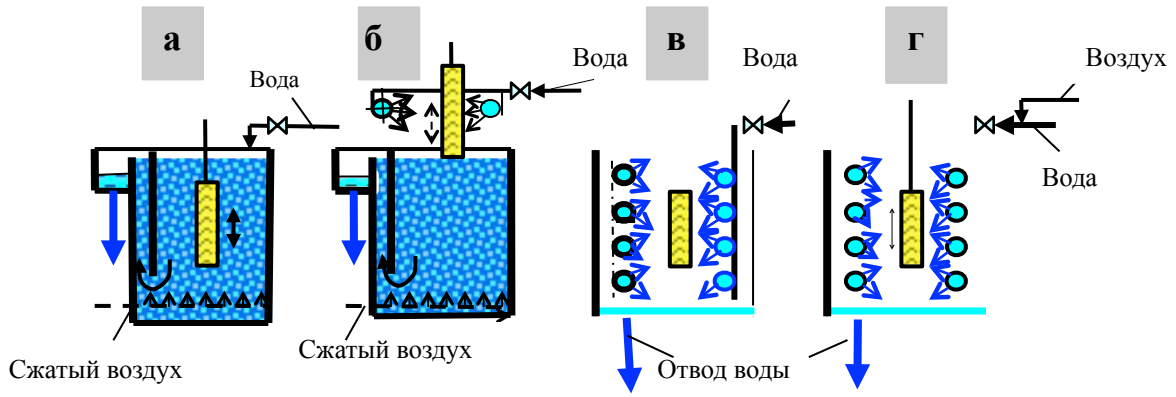


Рис.3.3. Методы промывки
а) погружной метод; б) комбинированный метод;
в) струйный метод; г) аэрозольный метод

Минимальная продолжительность выдержки деталей над зеркалом раствора - 20 сек.

Основной областью применения струйной промывки является производство печатных плат. В гальванических цехах применения струйной промывки носит крайне ограниченный характер.

Комбинированный метод промывки (погружной + струйный) можно применять для изделий сложной конфигурации и для смыва с изделий вязких растворов. Сначала изделия поступают в ванну, заполненную водой, а затем после извлечения из ванны промываются направленными струями воды из душирующих сеток или из отверстий в горизонтальных трубках, расположенных в верхней части ванны промывки. Минимальная продолжительность промывки - 20с. По количеству ступеней различают одноступенчатые промывки и многоступенчатые

Одноступенчатая промывка может применяться в следующих случаях:

-в линии стационарных ванн при малом выносе раствора, низком показателе степени отмывки и небольшой производительности

-для предварительных и заключительных операций по нанесению покрытий на подвесках (декапирование, нейтрализация, осветление и др.).

Температурный режим воды согласно [2] приведён в таблице 3.4

Таблица 3.4

Температурный режим воды согласно ГОСТ 9.314-90

Условные обозначения	Температурный режим воды	Температура, оС	Область применения	Дополнительные указания
Х	Холодная	15-30	Во всех случаях, кроме перечисленных в Т и Г	Допускается использовать воду с температурой ниже 15°С, если это не повлияет на качество промывки
Т	Тёплая	40-60	После операции обезжиривания, хроматирования, травления лёгких сплавов, снятия шлама, анодного окисления перед и после химического оксидирования чёрных и цветных металлов	-
Г	Горячая	Свыше 60	После операции обезжиривания, травления и снятия травильного шлама в щелочных растворах, при наличии на поверхности значительного количества масел или смазок перед одновременным обезжиривание – травлением, перед операциями нанесения покрытий в тёплыхи горячих растворах, перед сушкой	Не применяется после операций хроматирования по цинковому и кадмиевому покрытиям и химического оксидирования по алюминию и алюминиевым сплавам

Примечание: Если после каскадной промывки в одной из ступеней предусматривается тёплая или горячая вода, то в другой ступени температура воды не нормируется.

Помимо одноступенчатых схем применяются и многоступенчатые. Методы промывки приведённые для одноступенчатой схемы, распространяются на все схемы.

Так, одноступенчатая промывка целесообразна в том случае, если расчетный часовой расход воды, определенный для этой промывки, меньше объема воды в промывной ванне, т. е. при $Q<.V.$

Одноступенчатая промывка может применяться в следующих случаях:

-в линии стационарных ванн при малом выносе раствора, низком показателе степени отмывки и небольшой производительности

-для предварительных и заключительных операций по нанесению покрытий на подвесках (декапирование, нейтрализация, осветление и др.).

Двухступенчатая промывка целесообразна при загрузке изделий насыпью в кассетах, а также в большинстве случаев после операций по нанесению покрытий.

*П*ри $Q \geq V$: принимается многоступенчатая противоточная промывка .

При многоступенчатой противоточной промывке рассматривается аналогично возможность применения двухступенчатой или трехступенчатой схемы промывки. Многоступенчатая промывка целесообразна при загрузке изделий насыпью в кассетах, а также в большинстве случаев после операций по нанесению покрытий.

Размер ванн промывки должен соответствовать размерам наибольшей загрузки

Применяемые схемы промывок подразделяются на прямоточные и противоточные (см. рис.3.5.*)*.

При прямоточном способе промывки каждая промывная ванна имеет самостоятельную систему подачи и отведения воды.

Противоточный способ предусматривает подачу воды в ванну конечной промывки, из которой вода самотеком проходит через все остальные ступени промывки и сбрасывается в сток из первой промывной ванны. Вода поступает из ванны в ванну по соединительному трубопроводу, смонтированному между ваннами промывки или переливается через перегородки, разделяющие одну общую ванну промывки на несколько ступеней. При этом перепад уровней между смежными ступенями должен быть одинаковым и составлять не менее 2 см. Все ванны многоступенчатой промывки заполняются приблизительно одинаковым объемом воды.

Вода при промывке изделий должна перемешиваться во всех ступенях промывки. Перемешивание воды необходимо осуществлять воздухом, очищенным от масла. Воздух подается в нижнюю часть, ванны по трубчатой распределительной системе (рис. 3.4). Расход воздуха принимается равным 0,2 л/мин на 1л объема воды в ванне промывки.

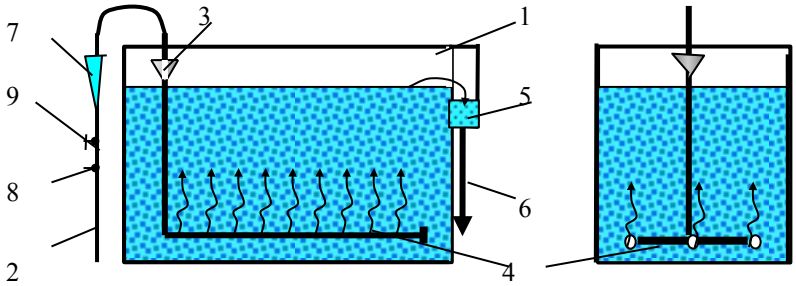
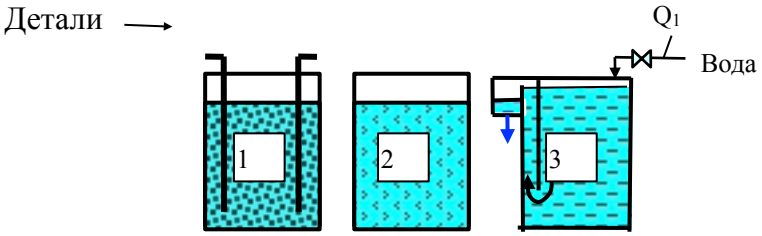


Рис. 3.4. Схема распределительной системы подачи воды:
1- промывная ванна; 2 - трубопровод подачи воды; *3*-инжектор (калиброванная шайба для подсоса воздуха); *4* - распределительная система; 5 - сливной карман; 6 - сток:; 7- рота-метр; 8 - регулирующий вентиль со сброшенным маховиком. 9 - Запорный вентиль

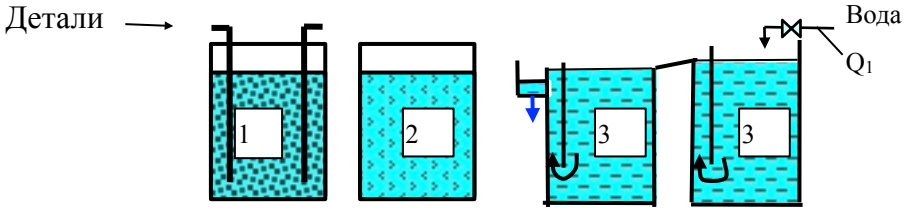
При этом необходимо надежно закреплять изделия на подвесочных приспособлениях. Во время промывки погружным методом с перемешиванием вода должна подаваться в ванну через открытый вентиль, установленный над зеркалом воды ванны.

При подаче воды через трубопровод последний должен быть опущен до дна ванны или врезан в ее стенку; при этом нужно установить на нём выше зеркала воды простейший инжектор для подсоса воздуха. Подсос воздуха необходим для перемешивания промывной воды и предотвращения подсоса воды из промывной ванны в водопроводную магистраль

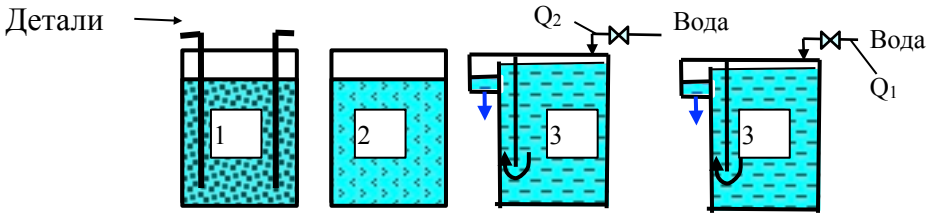
Одноступенчатая с одной ванной улавливания



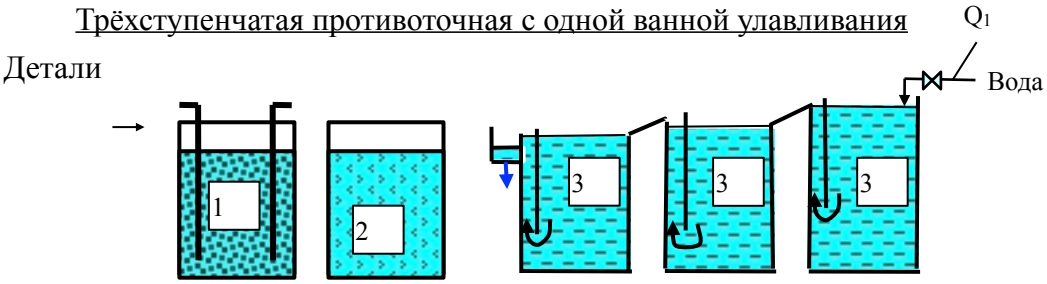
Двухступенчатая противоточная с одной ванной улавливания



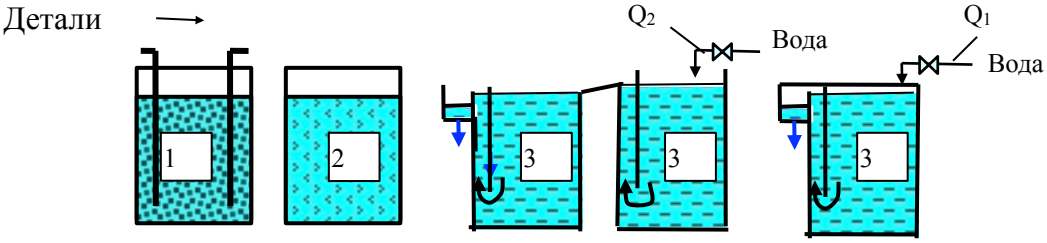
Двухступенчатая прямоточная с одной ванной улавливания



Трёхступенчатая противоточная с одной ванной улавливания



Трёхступенчатая смешанная с одной ванной улавливания



Бессточная

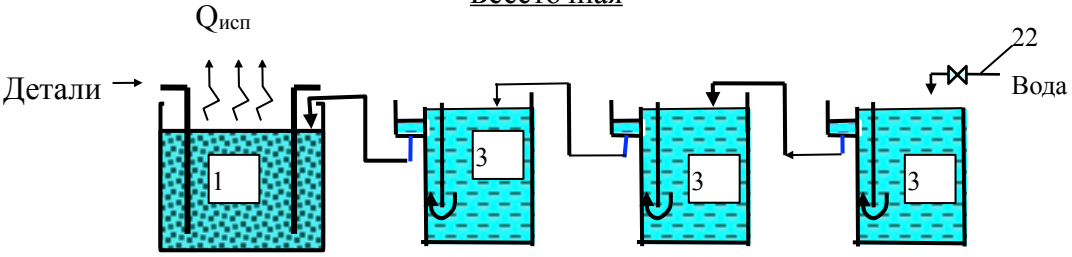


Рис.3.5. Схемы промывок

1 - рабочая ванна; 2 - ванна улавливания; 3 - ванна промывки. $Q_{исп}$ - потери рабочего раствора на испарение, Q_1,Q_2 - расчётный расход воды дм^3/ч

при аварийных случаях. Если (перемешивание воды сжатым воздухом .по каким-либо причинам невозможно, то для улучшения качества промывки рекомендуется -применять распределительную систему подачи воды Запрещается переливать воду через отверстия в перегородке, расположенные ниже уровня воды следующей (по ходу подачи воды) ступени промывки.

Для многоступенчатой схемы может быть применено различное сочетание методов промывки в зависимости от конфигурации деталей, способа их загрузки и методов очистки сточных вод (см. рис.3.5.).

На схемах приведен принцип подачи, переливов в стоке воды, конструктивные решения которых может быть различными. В зависимости от положения перегородки слив производится или со дна или верха ванны.

Для промывки изделий, кроме использования свежей воды из различных источников, можно применять воду повторно после охлаждения компрессоров, установок ТВЧ, закалочных ванн, а также после охлаждения оборудования гальванических цехов, например выпрямителей тока и электролитных ванн. При повторном использовании воды необходимо определить ее качество для того, чтобы не допустить занесения вредных примесей в промывные ванны.

Дополнительными источниками появления вредных примесей в воде промывных ванн могут быть загрязнения из воздушной среды гальванического цеха и продукты коррозии материала промывных ванн.

Для ограничения таких загрязнений целесообразно:

- размещать гальванические участки в изолированном помещении;

- оснащать цехи защитных покрытий совершенной системой вентиляции;

-устанавливать на технологических ваннах автоматически закрывающиеся крышки или специальные устройства для периодического удаления загрязнений с поверхности электролита;

- периодически удалять из технологических ванн упавшие с подвески изделия;

-подбирать соответствующий материал для изготовления ванн промывки (ванны проточной промывки футеровать термостойким пластикатом, а ванны непроточной промывки футеровать соответствующим антикоррозийным покрытием).

Каждая из схем промывки может дополняться ваннами улавливания. После ванн улавливания устанавливаются ванны проточной промывки. Без последующей ванны проточной промывки одна ванна улавливания в качестве самостоятельной схемы промывки не применяется, так как в ней очень быстро накапливается предельная величина выносимых химикатов.

Согласно [2] при работе ванны улавливания совместно с ваннами проточной промывки концентрация отмываемых компонентов в уловителе не ограничивается предельно допустимой концентрацией отмываемого компонента c_n (табл.3.5), а может достигать в несколько сотен раз больших значений, поэтому вода в ванне улавливания меняется значительно реже - продолжительность непроточного режима может составить несколько месяцев и зависит от назначения ванны улавливания.

Согласно того же источника [2] последовательная промывка в нескольких непроточных ваннах может использоваться в качестве самостоятельной схемы, так как продолжительность непроточного периода (время работы между сменой воды) в этом случае значительно увеличивается: при промывке в двух ваннах улавливания-до нескольких суток, при промывке в трёх ваннах улавливания - до нескольких недель, а при промывке в четырёх ваннах улавливания - до нескольких месяцев.

В связи с этим, перевод нескольких проточных ванн в периодически непроточный режим промывки значительно облегчает регулирование расхода воды, так как в этом случае расход воды определяется объёмом ванн улавливания и частотой смены промывной воды. Кроме того, при постоянном протоке промывная вода нерационально расходуется, в то время как детали

обрабатываются в предыдущих ваннах и, что довольно часто происходит, во время производственных перерывов. Работа нескольких ванн промывок в периодически непроточном режиме за счёт исключения нерационального использования воды позволяет дополнительно сократить расход воды на 20-30%.

При конечных промывных операциях рассматриваемые схемы могут включать струйные промывки.

3.5.3. Интенсификация промывки.

Наиболее эффективно процесс промывки происходит при перемешивании воды в промывных ваннах. Перемешивание воды может осуществляться одним из следующих способов:

- вручную;
- гидравлическим перемешиванием насосами, различного типа мешалками и т.д.;
- механическим движением подвески с изделиями в ванне промывки
- сжатым воздухом.

Наиболее простым и экономичным способом является перемешивание воды сжатым воздухом

Очень часто технологи цехов покрытий и печатных плат пользуясь некомпетентностью энергетических служб, необоснованно завышают расходы воды на промывочные операции, мотивируя плохой отмываемостью покрываемых деталей. Причём перерасход воды против установленных нормативами может достигать порядка и более. Да это и понятно. За потребляемую воду отвечают энергетические службы, а не основные цеха.

Именно поэтому, индикатором обоснованности завышенного потребления воды на технологические нужды для энергетических служб могут служить представленные в табл. 3.5 [2] допустимые концентрации отмываемого вещества (компонента предыдущего технологического раствора) в промывной воде в последней по ходу движения деталей ступени промывка для большинства встречающихся на практике случаев .

Таблица 3.5.

Наименование компонента или иона электролита	Наименование операции, перед которой производится промывка	Наименование электролита, перед которым производится промывка	Предельно допустимая концентрация отмываемого вещества в последней ступени промывки. Сд, принимаемого по таблице, мг/л
Общая щёлочность в пересчёте на едкий натр	-	Щелочной	800
		Кислый или цианистый	100
	Анодное окисление алюминия и его сплавов	-	50
Кислота в пересчёте на серную		Щелочной	100
		Кислый	50
		Цианистый	10
	Наполнение и пропитка покрытий, сушка	-	10
$CN_{общ}.Sn^{2+}.Sn^{4+}.Zn^{2+}, Cr^{6+},Pd^{2+}$	Межоперационная промывка, сушка	-	10
Cu^{+}, Cu^{2+}	Никелирование	-	2

Cu^+, Cu^{2+}	сушка		10
Fe^{2+}	Сушка	Сушка	0,030
Ni^{2+}	Меднение	-	20
	Хромирование		10
Ag, Au, Pt, Rh	Соли драгоценных металлов	Сушка	0,001

Если концентрация лимитированных компонентов в сбрасываемых из промывочных ванн в промышленную канализацию стоках значительно ниже приведённых в табл. 3.5., энергетические службы должны предъявлять соответствующие штрафные санкции за необоснованно потребляемую воду.

3.5.4. Расчёт расхода воды на промывку

Одним из главных факторов, определяющих расход воды, является удельный вынос раствора q (дм^3/м^2) из ванны поверхностью деталей, который зависит от сложности профиля детали, состояния поверхности и времени стекания раствора.

Кроме того, расход воды на промывку зависит от требуемого качества промывки, которое определяется кратностью разбавления вынесенных с поверхностью деталей компонентов растворов

$$K = \frac{\tilde{N}_0}{\tilde{N}_n}$$

где C_0 - концентрация отмываемого компонента в технологической ванне, C_n - предельно допустимая концентрация отмываемого компонента в последней (по ходу движения деталей) ступени промывки (табл. 3.5.).

В общем виде расход воды на промывку определяется по формуле:

$$Q = n \times q \times F \sqrt[N]{\alpha \times K} \qquad (1)$$

где Q - расход воды на промывку, л/ч; n - количество промывных ванн с самостоятельной подачей воды; q — удельный вынос (унос) раствора, л/м^2; F - площадь обрабатываемой поверхности в единицу времени (производительность линии или технологической ванны), м^2/ч; α - коэффициент, учитывающий наличие ванн улавливания: 0,4 при одной, 0,15 при двух и 0,06 при трёх ваннах улавливания; K — кратность разбавления; N - количество ступеней проточной промывки.

При расчёте по формуле (1) за одну ванну принимается не только одинарная ванна промывки, но и каскадная ванна вне зависимости от количества каскадов (ступеней, ёмкостей и т.п.), так как в неё на все каскады имеется только один ввод воды.

.Ванны улавливания устанавливают, если суточное уменьшение объема электролита составляет не менее 20 % объема ванны улавливания. После хромирования и покрытия драгоценными металлами ванны улавливания предусматриваются обязательно.

Согласно [2] предписывается:

1. При использовании схемы промывкок с ваннами улавливания изделие вначале промывают в непроточной ванне улавливания, а затем в промывной

При использовании схемы промывки с одной ванной' улавливания концентрацию основного компонента (иона) в ваннах промывки определяют по формулам:

в ванне 1-й промывки для всех систем

$$C_{1ï} = \tilde{N}_0 \frac{qF}{Q_1}(1 - e^{\frac{-qFt}{V}}) \qquad (1)$$

в ванне 2-й промывки при противоточных схемах и трехступенчатой смешанной

$$C_{2ï} = \tilde{N}_0 \frac{(qF)^2}{Q^2_1}(1 - e^{\frac{-qFt}{V}}) \qquad (2)$$

в ванне 2-й промывки при прямоточной схема

$$. C_{2ï} = \tilde{N}_0 \frac{(qF)^2}{mQ^2_1}(1 - e^{\frac{-qFt}{V}}) \quad (3)$$

в ванне третьей промывки при противоточной схеме

$$C_{3ï} = \tilde{N}_0 \frac{(qF)^3}{Q^3_1}(1 - e^{\frac{-qFt}{V}}) \qquad (4)$$

в ванне 3-ей промывки при смешанной схеме

$$C_{3ï} = \tilde{N}_0 \frac{(qF)^3}{mQ^3_1}(1 - e^{\frac{-qFt}{V}}) \qquad (5)$$

где

q-удельный вынос электролита (раствора) из ванн поверхностью деталей и подвески в зависимости от метода отработки и принятой продолжительности отекания раствора с деталей, л/м^2;

F-промываемая поверхность деталей и подвески, м^2/ч

Q_1, Q_2 -расход промывной воды л/ч, $m = \frac{Q_2}{Q_1}$;

V-объем ванны улавливания и промывки, л ;

e -основание натурального логарифма;

t - продолжительность работы со- времени заполнения ванны улавливания чистой водой, ч.

2. Удельный вынос электролита при обработке деталей на подвесках составляет 0,2 дм^3/м^2 при продолжительности стекания электролита не менее 6 с, при обработке деталей насыпью в колоколах и барабанах – 0,4 дм^3/м^2, в корзинах и сетках – 0,6 дм^3/м^2 при продолжительности стекания не менее 15 с. В технически обоснованных случаях при наличии экспериментальных данных для конкретных деталей допускается изменить удельный вынос электролита.

3. Для получения необходимого качества промывки изделий концентрация основного компонента (иона) в ванне последней промывки $c_{кп}$ должна быть не более допустимого значения $c_{д,}$, принимаемго по таблице 3.5. т.е. $c_{кп} \leq c_{д.}$ При промывке после покрытия драгоценными металлами концентрация металла в последней ванне улавливания должна быть не более допустимой. Расход промывной воды при $c_{кп}=c_{д.}$ вычисляют по формулам:

при одноступенчатой промывке

$$Q_1 = qFk(1 - e^{\frac{-qFt}{V}}) \qquad (6)$$

при двухступенчатой противоточной

$$Q_1 = qF\sqrt{k(1-e^{\frac{-qFt}{V}})} \qquad (7)$$

при двухступенчатой прямоточной

$$Q_1 = qF\sqrt{\frac{k}{m}(1-e^{\frac{-qFt}{V}})} \qquad (8)$$

при трехступенчатой противоточной

$$Q_1 = qF^3\sqrt{k(1-e^{\frac{-qFt}{V}})} \qquad (9)$$

при трехступенчатой смешанной

$$Q_1 = qF^3\sqrt{\frac{k}{m}(1-e^{\frac{-qFt}{V}})} \qquad (10)$$

где $K=\frac{\tilde{N}_0}{\tilde{N}_n}$ - критерий окончательной промывки.

4.В тех случаях, когда критерий промывки менее 1500 допускается применять схемы без ванн улавливания, а расход промывной воды определять по формуле:

$$Q_1 = qF\sqrt[N]{k^0} \qquad (11)$$

где N - число ступеней промывки.

5. При работе с горячими ваннами можно применять противоточные бессточные схемы промывок, учитывая потери рабочего раствора $Q_{исп}$, л/ч на тепловое испарение и унос выделяющимися газами. Число ступеней для таких схем вычисляют по формуле

$$N = \frac{\lg K^0}{\lg \frac{Q_{èñï}}{qF}} \qquad (12)$$

Величину $Q_{исп.}$ необходимо определять опытным путем. Продолжительность работы ванны улавливания t , F, определяют из расчета достижения концентрации основного компонента в ванне улавливания, равного $0,4\ Co$

6. Продолжительность цикла работы t можно определить по формуле:

$$t = 0.5\frac{V}{qF} \qquad (13)$$

7.Ванну улавливания следует опорожнять при достижении в ней концентрации основного улавливаемого компонента в количестве $0,4\ Co$.

8.Объем воды $W_{ц,}$ ($дм^3$) на промывку для одного цикла вычисляют по формулам:

при одноступенчатой промывке

$$W_{ö} = 0.11K \times V \qquad (14)$$

при двухступенчатой противоточной

$$W_{ö} = 0.24V\sqrt{K} \qquad (15)$$

при трехступенчатой противоточной

$$W_{ö} = 0.3V\sqrt[3]{k} \qquad (16)$$

при двухступенчатой прямоточной

$$W_{ö} = 0{,}24(1+m)V\sqrt{\frac{k}{m}} \qquad (17)$$

при трехступенчатой смешанной

$$W_{ö} = 0{,}3(1+m)V\sqrt[3]{\frac{K^0}{m}} \qquad (18)$$

Источник [3] для конкретных, наиболее часто встречающихся схем промывки рекомендует использовать упрощённые формулы, представленные в табл. 3.7.

Таблица 3.7. Формулы расчёта расхода воды для часто встречающихся схем промывки

Схема промывки	Формула расчёта	№ формулы
1	2	3
Т У	$Q = V_B : T_{CB}$	(2)
Т У У	$Q = \sum V_B : T_{CB}$	(3)
1	2	3
Т У У У	$Q = \sum V_B : T_{CB}$	(4)
Т П	$Q = qFK$	(5)
Т П П	$Q = 2qF\sqrt{K}$	(6)
Т П П П	$Q = 3qF\sqrt[3]{K}$	(7)
Т 2КП	$Q = qF\sqrt{K}$	(8)
Т 3КП	$Q = qF\sqrt{K}$	(9)
Т 2КП П	$Q = 2qF\sqrt[3]{K}$	(10)
Т П 2КП	$Q = 2qF\sqrt[3]{K}$	(11)
Т У П	$Q = 0{,}4qFK$	(12)
Т У П П	$Q = 2qF\sqrt{0.4K}$	(13)
Т У 2 КП	$Q = qF\sqrt{0.4K}$	(14)

где: *Т* - технологическая ванна, *У* - ванна улавливания, *П* -одинарная ванна промывки, *2КП* - двухкаскадная ванна промывки, *3КП* - трехкаскадная ванна промывки, V_B - объем ванны промывки, $T_{сб}$ - время между сливами промывной воды

Расчётное значение расхода воды на промывку является минимальным значением, ниже которого не будет обеспечиваться необходимое качество промывки.

3.5.5. Мероприятия по сокращению расхода воды

Для создания рациональных систем промывки в первую очередь необходимо руководствоваться положениями [2]. Именно эти положения в технологической части основного производства, как правило, не выполняются

Технологи основного производства несоблюдение этих положений мотивируют ограниченными ресурсами площадей, дополнительными затратами на создание оборотных циклов внутри линий и цехов защитных покрытий и печатных плат и выполняют их только под жёстким давлением экологов.

По их мнению, реализация этих дорогостоящих технических решений на качество покрытий не влияет, а лишь создаёт проблемы, связанные с их эксплуатацией, и приводит только к повышению себестоимости выпускаемой продукции.

Такая сложившаяся практика экономии технологами основного производства «своих» нескольких квадратных метров площадей для установки дополнительных технологических ванн, оборачивается строительством большой площади многоэтажных общезаводских очистных сооружений.

И таким негативным подходам активно способствует недостаточная информированность экспертирующих организаций и специалистов энергетических служб предприятий. При рассмотрении проектных предложений экологическая экспертиза, должна обращать внимание не только на эффективность общезаводских очистных сооружений, но и обязательно отслеживать игнорирование тех положений [2], которые дают чёткие рекомендации по вопросам экономии воды и выносу токсичных химикатов со сточными водами в основном производстве. О сущности части этих положений сказано выше

Система промывки считается рациональной в том случае, если она обеспечивает достижение требуемого качества промывки с наименьшими капитальными и эксплуатационными затратами при безопасных условиях труда и без экологического ущерба окружающей среде.

Чем больше ванн (ступеней) промывки, тем меньше требуемый расход воды

Использование многоступенчатых схем промывки позволяет значительно сократить расход воды Так после хромирования (К-18000) при одноступенчатой промывке изделия на промывку 1 м^2 покрытия расходуется 5400 дм^3/м^2 при двухступенчатой 40 дм^3/м^2, при Установка одной ванны улавливания позволяет уменьшить расход воды при одноступенчатой схеме промывки в 4 раза, при двухступенчатой в два раза и при трёхступенчатой - на 60% [3].

При переходе от трёхступенчатой к четырёхступенчатой промывке достигается сокращение водопотребления лишь на 30-50%.. То есть увеличение более 2-х ступеней промывок значительного сокращения воды не даёт.

Значительному перерасходу воды кроме подбора соответствующих ванн промывки можно предложить ряд мероприятий, осуществление которых не требует значительных дополнительных капитальных затрат, но которые существенно рационализируют имеющиеся в цехе системы промывки. К таким мероприятиям относятся правильная организация каскадных промывок, технологических ванн, подпитка технологических ванн водой из ванн улавливания, создание локальных систем водоснабжения,использование охлаждающей воды,

интенсификация промывки [1,2,3,4,5] о чём будет сказано ниже.

Сокращение выноса раствора. Для расчетов удельных расходов воды на промывку следует принимать оптимальную величину удельного выноса раствора ($q_{уд}$) с учетом выноса раствора не только изделиями но и, приспособлениями и при характерном времени стекания раствора с изделий.

Удельный вынос раствора электролита снижается с увеличением продолжительности стекания раствора над технологической ванной, при применении специальных устройств для обдувки или стряхивания растворам изделий а также использование для подвесочного оборудования высококачественной изоляции с гладкой водоотталкивающей поверхностью и т.п.

Продолжительность стекания можно увеличить, если обеспечить следующее:

- установить над стационарными ваннами выносные штанги для выдерживания подвесок, поднятых из технологических ванн над зеркалом ванны;

- медленно выносить подвеску из технологической ванны при более быстром переносе ее в следующую ванну;

- осуществить выбор оптимальных конструкций подвесок и барабанов и устройств между технологическими и промывными ваннами козырьков, обеспечивающих стекание упавших капель растворов обратно в технологическую ванну;

- выдерживание деталей над поверхностью ванны оптимального промежутка времени.

а также применения обдува, встряхивания и т.п. Только увеличение времени выдержки деталей над ваннами с 4 до 16с сокращает вынос раствора и расход воды на промывку в 3 раза.;

- выравнивание водосливов(см. рис 3.10, 3.13);

-существенное снижение количества «уносимого» деталями электролита можно достигнуть, если в состав электролитов ввести поверхностно-активные вещества, которые уменьшают величину поверхностного натяжения растворов, Подобным действием обладает, например, хлорамин, введение которого в ванну хромирования снижает величину поверхностного натяжения электролита с 740 до 310 мкН/см. В результате этого количество хромсодержащих соединений, уносимых в промывную воду, снижается на 40-45%.[4].

Удельный вынос раствора снижается при специальной обработке подвесочного оборудования, тогда предусматривается обдувка или стряхивание подвесок с изделиями над технологическими ваннами.

Наряду с указанными мероприятиями для снижения выноса раствора могут применяться и другие, не требующие, как правило, значительных затрат. К числу таких мероприятий относятся:

- установка между технологическими и промывными ваннами желобов из антикоррозийного материала с наклоном в сторону технологической ванны, после, которой следует промывка (см. рис. 3.6.3);

- правильное подвешивание изделий, обеспечивающих минимальный вынос. Плоские изделия следует по возможности подвешивать вертикально, причем наименьшая сторона их должна располагаться по вертикальной оси. Изделия сложной конфигурации должны подвешиваться так, чтобы обеспечивался хороший сток. Для этого нужно по возможности сделать дополнительные технологические отверстия в чашеобразных углублениях, вынутые изделия располагать отверстиями к зеркалу технологической ванны.

Пути уменьшения потребности в «свежей» воде на технологические нужды и выноса токсичных химикатов показаны на рис. 3.6.1

Подпитка технологических ванн из ванн улавливания осуществляется по мере уменьшения объёма электролита в технологических ваннах вследствие испарения воды из нагретых электролитов. В табл. 3.8. представлены ориентировочные значения скоростей испарения воды из ванн в зависимости от температуры раствора. Эти данные можно

использовать для расчётов водного баланса отдельных операций, так как ошибки в расчётах, возникающие из-за игнорирования влияния состава раствора на скорость испарения воды, на практике легко устранимы регулировкой скорости подачи воды, обеспечивающей поддержание постоянного уровня раствора в ванне. Ориентировочные значения скоростей испарения воды из ванн при различных температурах раствора приведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8.

Температура раствора, °С	30	40	50	60	70	80	90
Скорость испарения воды с 1 м^2 зеркала раствора, л/ч	0,39	1,05	2,1	3,91	5,87	8,32	13,5

Подпитка осуществляется с помощью простейшего воздушного эрлифта, действие которого основано на захвате и подъёме воды сжатым воздухом

Снижение расход воды с уменьшением величины критерия промывки. Как приведено выше критерий промывки или показатель степени отмывки изделий k_0 показывает, во сколько раз следует понизить концентрацию раствора, выносимого на поверхности изделий из технологической ванны (ванны улавливания) после завершения промывной операции

$$k_0 = \frac{C_0}{C_i}$$

Снизить критерий промывки можно путем установки ванн улавливания. Применение этих ванн обусловливается технико-экономическим расчетом. Кроме своего прямого назначения эти ванны являются еще и ваннами промывки. Поэтому благодаря их применению можно уменьшить величину критерия; промывки k_o, а следовательно, и расход воды. Критерий промывки .можно также уменьшить и в тех случаях, когда промывка осуществляется между двумя технологическими ваннами с идентичными составами растворов, например между химическим и электрохимическим обезжириванием, травлением и декапированием и др.

Для информации специалистов в области очистки сточных вод ,на мой взгляд, необходимо остановиться и на других весьма важных положениях [2]., таких как организация локальных схем водоснабжения.

Локальная система водоснабжения предусматривает очистку промывной воды после одной из технологической операции и возврат её на промывку после этой же операции. Локальные системы, как правило, размещаются рядом или встраиваются в технологическую цепочку (см. рис. 3.7)

Смешанная система водоснабжения предусматривает очистку промывной воды на локальных установках от каждой технологической операции со сбросом очищенных на этих установках вод на централизованные сооружения доочистки и последующим возвратом на промывку.

Расход воды можно уменьшить при многократном использовании воды на гальванической линии. Примеры таких схем приводит [2], (рис 3.7, 3.8 3.9)

Допускается вместо финишной промывки (постоянно) циркулирующей обессоленной водой использовать финишную промывку непроточной водой III категории с периодической её заменой по мере возрастания удельной электрической проводимости воды до 10^{-2}см/м. Такую воду целесообразно направлять в систему оборотного воды или в систему каскадной проточной промывки.

Опыт внедрения технического решения в соответствии с этой методикой на ПО «Балтийский завод» позволил снизить водопотребление на линиях АЛГ цинкования и кадмирования в 5-6 раз по сравнению с техническими решениями данными

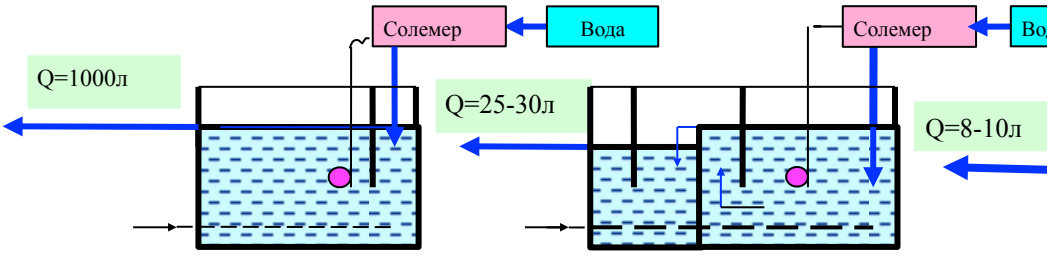


Рис. 3.6.1. Уменьшение потребности в воде на 1 м2 покрытий

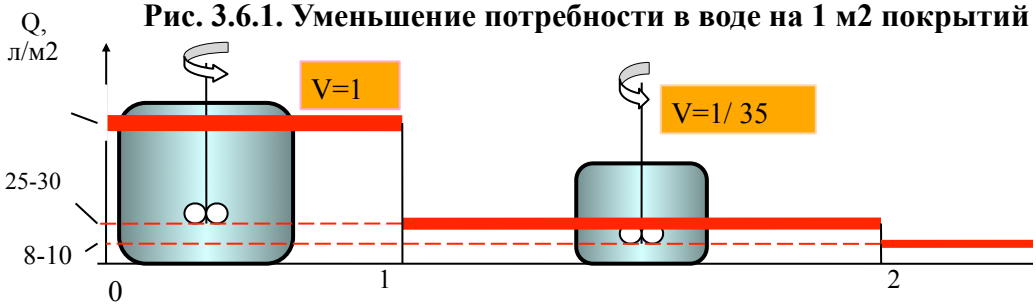


Рис. 3.6. 2 Кратность уменьшения объёма ёмкостной апп

сооружениях сооружениях

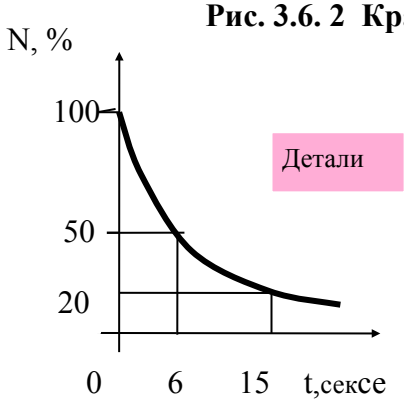
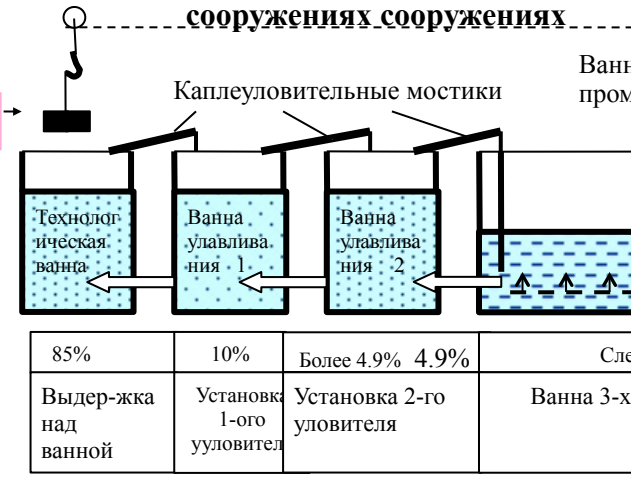


Рис.3. Количество электролитов, уносимых с деталями в воду (N)



85%	10%	Более 4.9% 4.9%	Сле
Выдер-жка над ванной	Установка 1-ого ууловител	Установка 2-го уловителя	Ванна 3-х

Рис. 3.6. 3. Пути уменьшения выноса химикатов со сточ

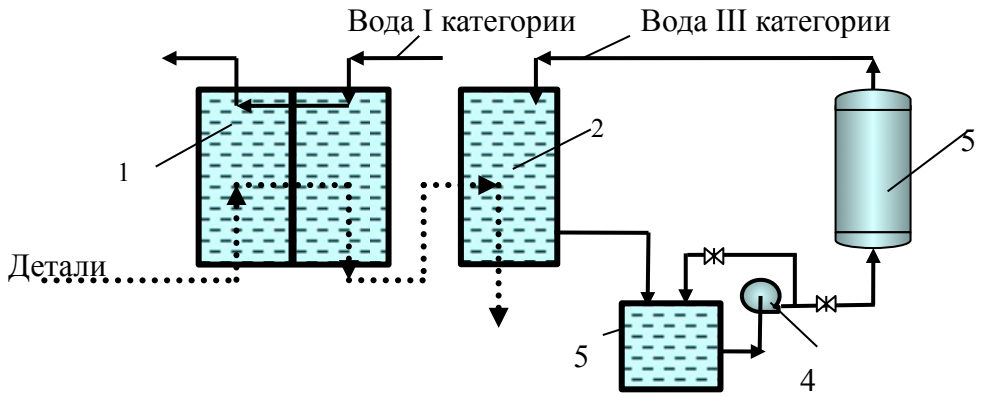


Рис. 3.7. Схема финишной промывки

1 – ванны промывной воды I категории; 2 – ванна финишной промывки водой не хуже III категории качества; 3 – ёмкость для сбора воды;

завода изготовителя.

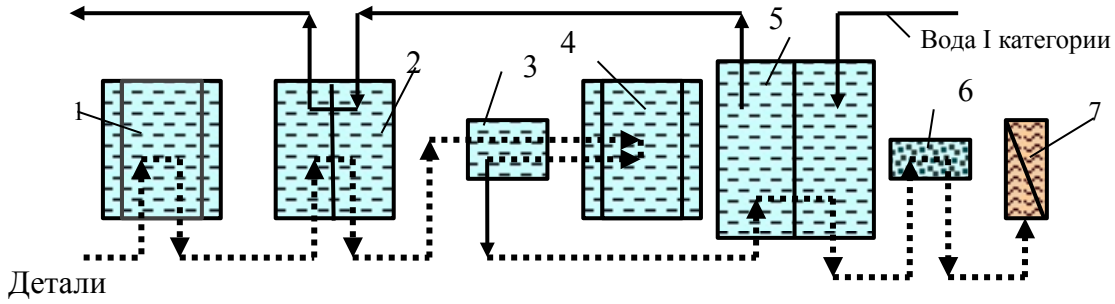


Рис.3.8. Схема промывки деталей, покрываемых металлами, не способными к контактному выделению

1 – ванна активации; 2,5 – ванны промывки; 3 – ванны улавливания; 4 – ванна нанесения покрытий; 6 – обдув сжатым воздухом или центрифугирование; 7-сушка(термосушка)

Примечание: промывку деталей покрываемых металлами, способными к контактному выделению на деталях, рекомендуется проводить по схеме промывки деталей, покрываемых драгметаллами

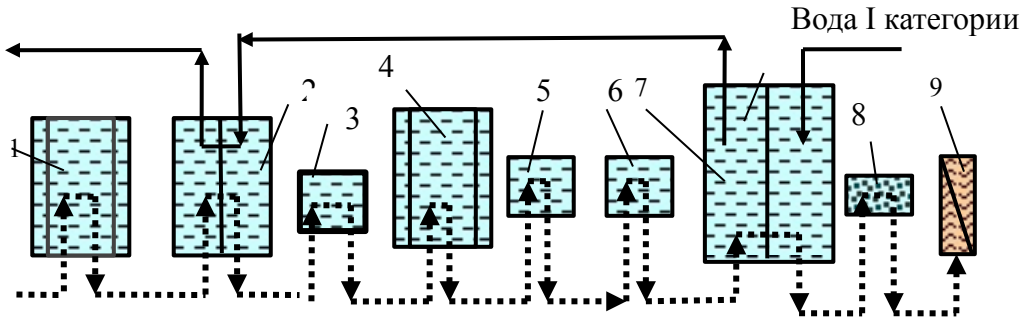


Рис. Схема 3.9. промывки деталей, покрываемых драгметаллами.

1 – ванна активации; 2,7 – ванны промывки; 3 – ванны финишной промывки водой

III категории (непроточная или циркулирующая); 4 – ванна нанесения покрытий; 5,6 ванны-уловители с водой III категории; 8 – обдув сжатым

Характерной ошибкой при установке технологических ванн является то. что

гидравлически не выравнивается переливная кромка водослива (см.рис.3.10). Это приводит к образованию застойных зон и ухудшению отмывки деталей. Как правило, этот недостаток технологи устраняют многократным перерасходом воды.

На многих предприятиях конструкция ванн каскадной промывки (см. рис.3.10, 3.11) выполнена неверно. Вода во вторую промывную ванну подаётся сверху, затем в вернем уровне переливается в первую, откуда в верхнем уровне сливается в переливной карман и далее в канализацию.

Этот недостаток легко устраняется с помощью установки дополнительных перегородок . (см. рис.3.14, 3.13, 3.14)

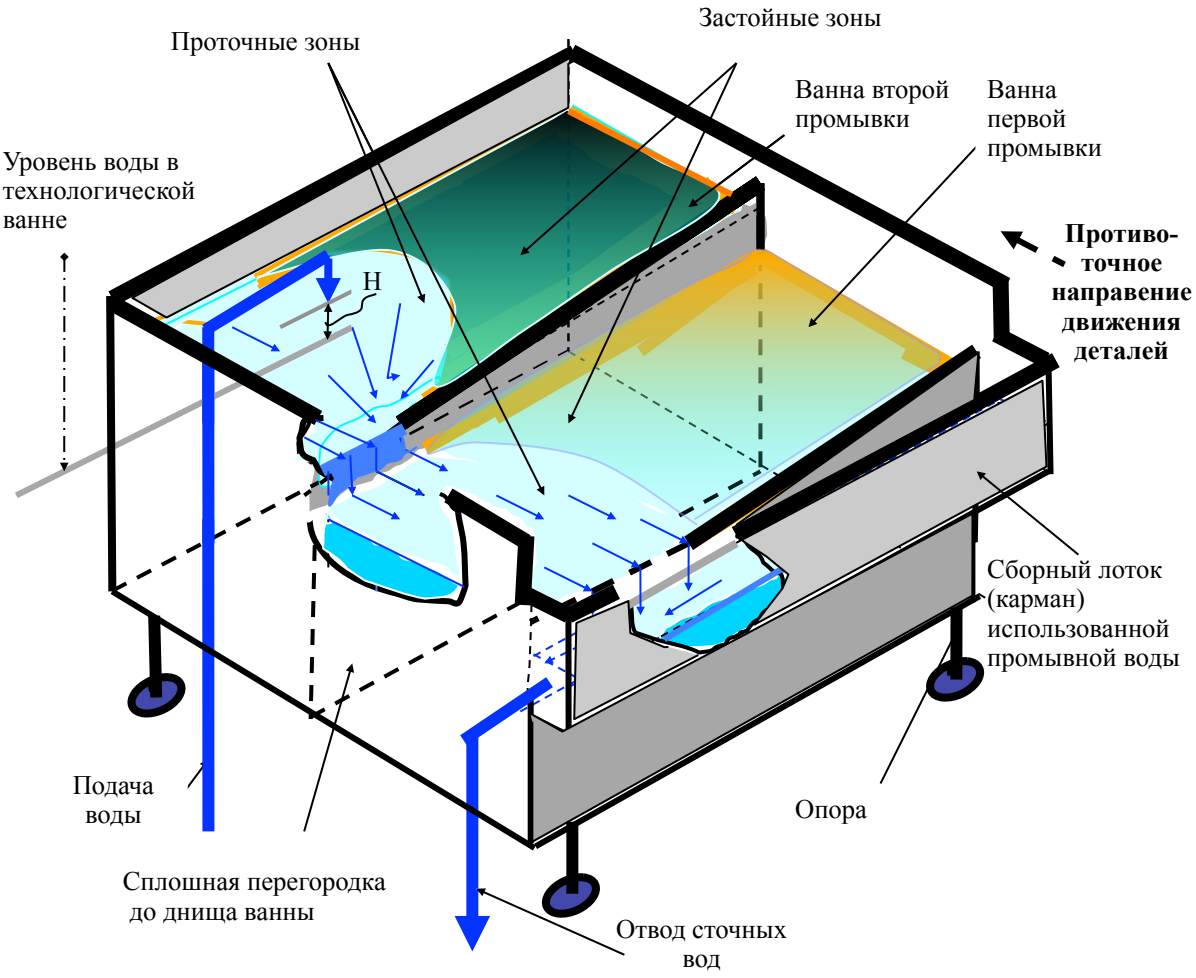


Рис. 3.10. Ванны с неправильно организованными двухкаскадными противоточными промывками

1. Вода в ванну второй промывки подаётся в верхнем уровне и отводится в ванну первой промывки то же в верхнем уровне. Детали находятся в грязной застойной зоне

2. Вода з ванны первой промывки отводится в сборный лоток в верхнем уровне. Детали находятся в грязной застойной зоне.

3. В ваннах первой и второй промывок барботаж либо отсутствует, либо не функционирует. Барботажное устройство на рисунке условно не показано.

4. Гидравлически не выравнены (перекошены) переливные кромки водосливов ванн, либо не горизонтально установлены сами ванны.

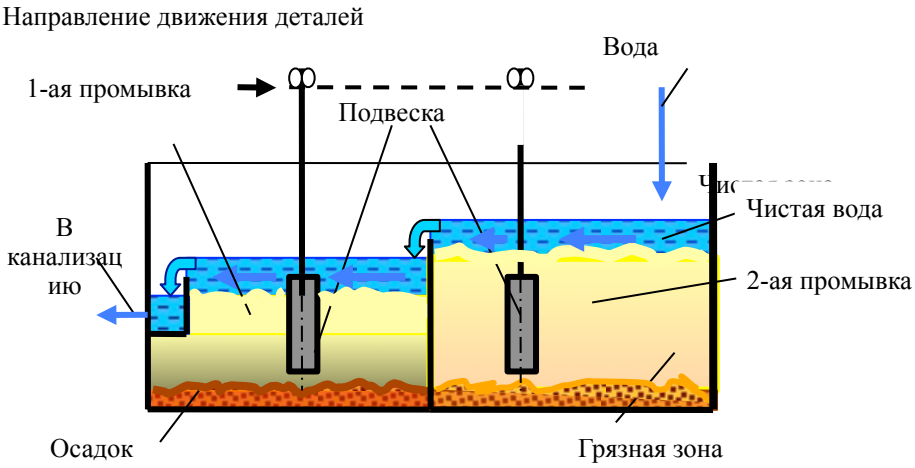


Рис.3.11. Характерные ошибки при организации двухкаскадных противоточных промывок

1.Подача воды без донного водораспределителя; 2.Отсутствие барботажа и полупогружных досок; 3.Неправильная организация каскадных промывок;
4 - перекошенный водослив; 5 - Отсутствие солемеров

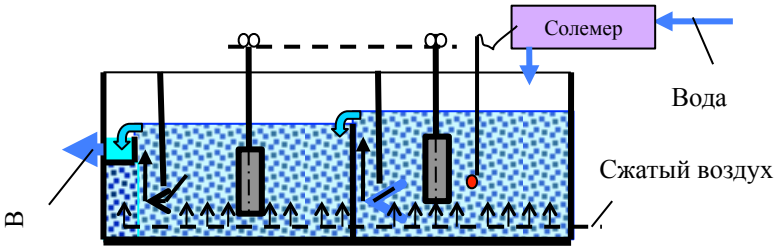


Рис.3.13. Вариант рационального исполнения ванны двухкаскадной противоточной промывки

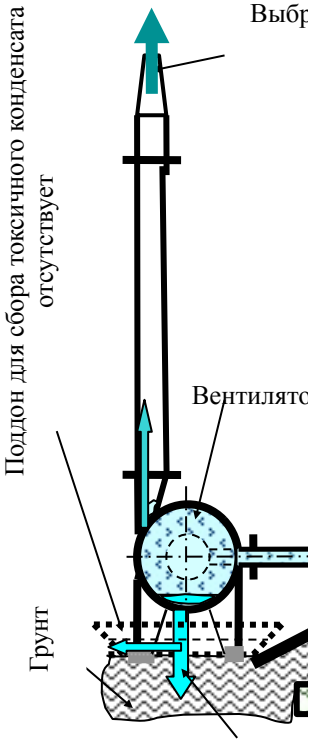


Рис 3.12. Причи
аэрозо

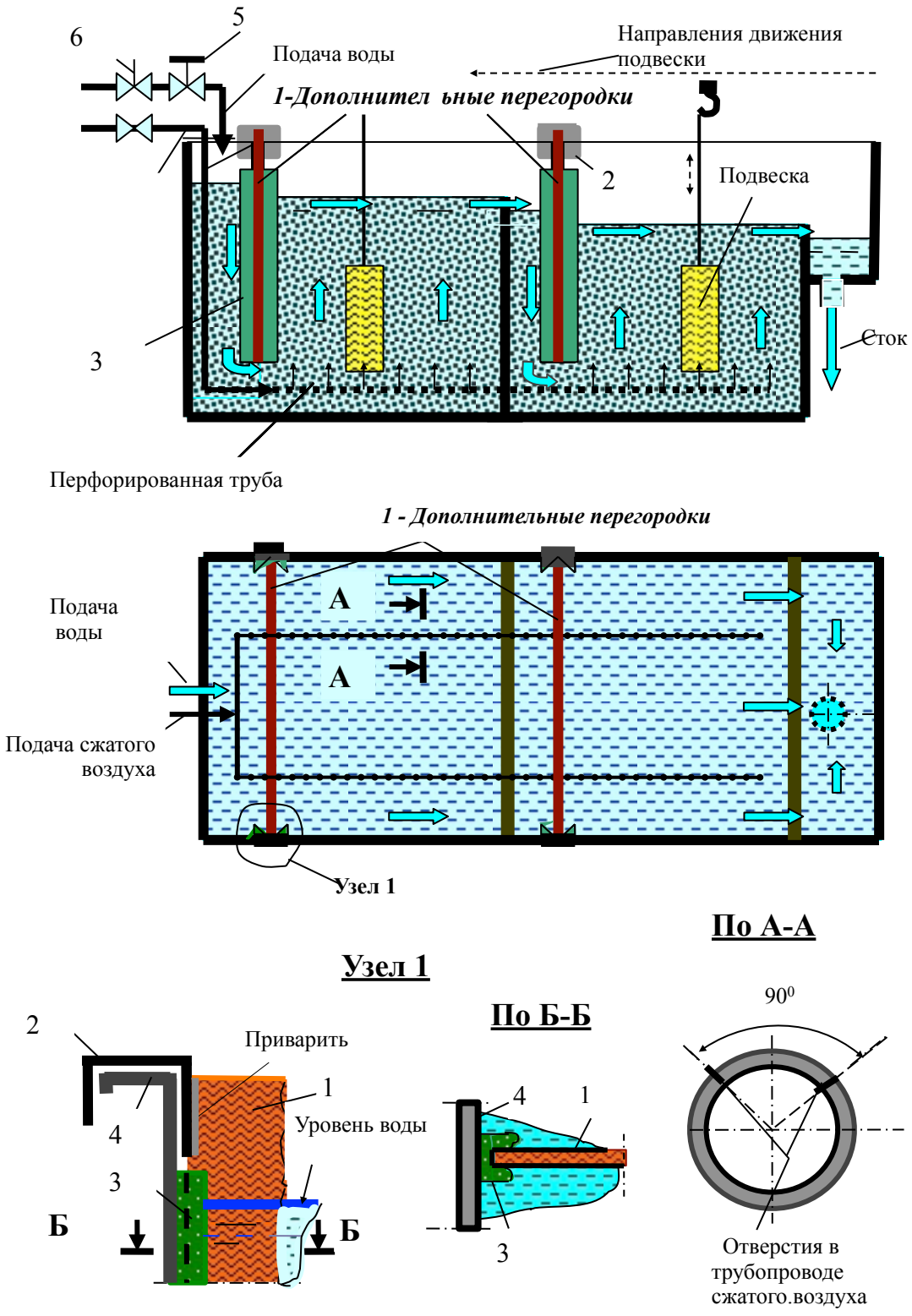


Рис. 3.14. Способ совершенствования ванны двухступенчатой промывки

1 - устанавливаемая перегородка; 2 - хомут для крепления перегородки на стенке ванны;3 - уплотнительная пластина из пористой химстойкой резины; 4 – корпус ванны; 5 – тарировочный вентиль со сброшенным маховиком;

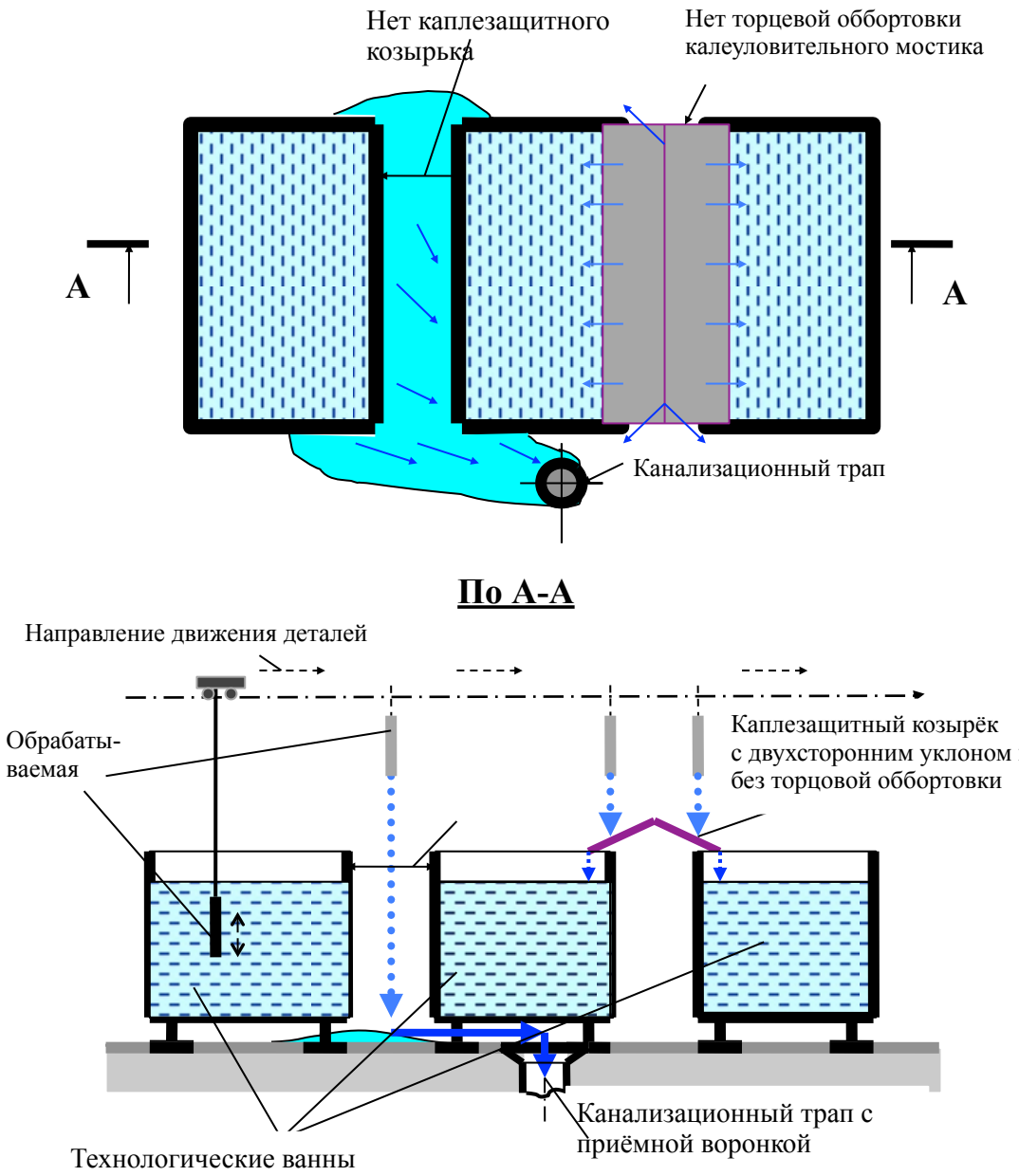


Рис. 3.15.. Характерные ошибки для междуванных пространств гальванических линий

1. Отсутствуют каплезащитные козырьки между технологи- ческими ваннами. Раствор стекает при переносе деталей на пол и при мытье полов попадает в трапы канализации.
2. Каплезащитные козырьки имеют уклоны в разные ванны и не имеют торцовой оббортовки.
3. Каплезащитные мостики должны иметь один уклон и только в сторону ванны предыдущей обработки. Во избежание стекания растворов с каплеуловительных мостиков на пол, последниедолжны иметь торцовую оббортовку.

Если в одной гальванической линии промываются изделия разных размеров, то габариты промывных ванн должны рассчитываться под максимальные размеры изделий. При промывке изделий меньших размеров следует устанавливать дополнительную ванну для создания многоступенчатой противоточной промывки (рис. 3.16).

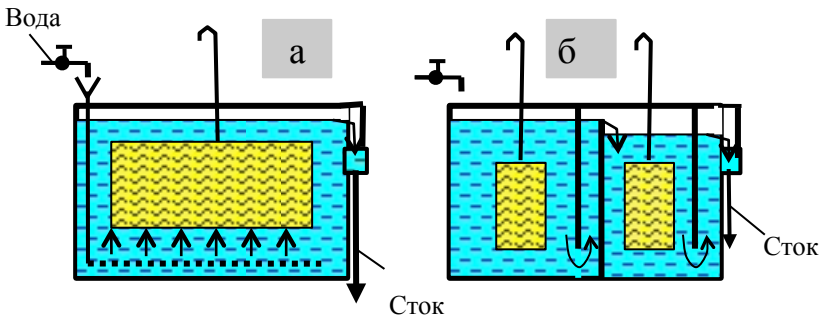


Рис. 3.16. Пример переоборудования одинарной ванны в ванну двухкаскадной промывки
а- ванна для промывки крупных изделий; б –переоборудованная

Внедрение рационального оборотного водопользования позволит в десятки раз сократить потребление свежей воды и обеспечит внедрение комплекса (участка) по регенерации химикатов и цветных металлов. Всё это даёт резкое снижение сброса загрязнений на очистные сооружения и поступающих на обезвреживание объёмов сточных вод

3.6. Концентрация раствора в сточных водах и её влияние на эффективность очистки

Сокращение расходов воды вызывает увеличение концентрации растворов в стоках промывных вод.

Расчетная характеристика стока позволяет правильно выбрать способ их очистки, тип и объем очистных сооружений.

При сокращении объема стока и соответственном увеличении концентрации раствора в промывной ванне (что обусловливается созданием рациональной системы водоиспользования) в большинстве случаев эффективность очистки стоков повышается.

Например, при реагентном методе очистки снижаются капиталовложении на строительство очистных сооружений за счет уменьшения количества стока и сокращаются эксплуатационные расходы на очистку стоков в связи с увеличением концентрации растворов в стоках за счет уменьшения количества реагентов, расходуемых на обезвреживание.

3.7. Регенерация металлов из промывных вод.

В отечественной литературе широко описываются следующие методы регенерации металлов из промывных вод: реагентный, электрохимический, метод обратного осмоса, ионообменный. Они, по мнению авторов, обеспечивают возможность создания внутренних регенерационных систем в составе гальванических линий.

Одним из эффективных методов извлечения меди, никеля, цинка, серебра, золота, свинца является электрохимический метод с применением углеволокнистых материалов. Развитая поверхность электродов из углеволокнистых матриалов обеспечивает эффективное выделение в металлическом виде основных металлов, применяемых в гальванотехнике из разбавленных растворов. ЛНПО «Авангад», НПО «Технология» и Белорусским технологическим институтом разрабатываются и внедряются установки для извлечения металлов. Отличительной особенностью установок ЛНПО «Авангард» является их простота.

За короткий промежуток времени ванна-улавливания переоборудуется в ванну улавливания-электролизёр. Технология извлечения металлов из промывных вод отработана

для большинства электролитов приведенных в ГОСТ 9.305.84.. Остаточные концентрации металла в промывной воде составляет 5÷20мг/л.

Для извлечения никеля из промывных вод НПО «Технология» (Кишинёв) и НИИТОН (г. Нижний Новгород) в своё время были разработаны технологии и оборудование, основанные на применении ионообменного метода и обратного осмоса. Однако, как показали наблюдения, данные технологии не находят внедрения по причине непонимания авторами самой технологии нанесения никелевых покрытий. Получение концентрата из промывных вод не позволяет вернуть его в технологическую ванну по причине высокой скорости растворения никелевых анодов, которые компенсируют потерю ионов никеля, несмотря на добавку в ванну пассивирующей добавки. В результате этого использовать концентрат на предприятии невозможно.

3.8. Автоматизация промывных операций

Автоматизация промывных операций целесообразна:

- при колебании давления в водопроводной сети более 20%;
- при частом изменении загрузки (как по площади изделий, так и по конфигурации);
- при установке непроточных .ванн;
- при длительном процессе установления допустимых концентраций растворов в воде промывных ванн.

Автоматизация промывочных операций должна осуществляться при помощи приборов, позволяющих регулировать расход воды по реле времени: посредством датчиков в зависимости от электропроводности промывной воды; посредством датчиков, установленных в общей электросхеме автоматов. для регулирования расходов воды вручную на стояке, подводящему воду к промывной ванне .

Как говорилось выше (см. рис.3.5.5.9), простейшим типом ограничителя расхода воды может служить вентиль со снятым штурвалом. Он позволяет поддерживать максимальный расчетный расход воды. Регулирование расхода воды производится вентилем-регулятором при изменении рабочей программы гальванической линии. Контроль за расходом воды производится визуально по ротаметру для отдельных промывных операции и по водомеру для общецехового контроля воды.

4. ВОДОПОТРЕБЛЕНИЕ И СТОКООБРАЗОВАНИЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ (ППП)

Способы изготовления печатных плат делят на субтрактивные, использующие методы травления фольгированного диэлектрика, и аддитивные, применяющие методы нанесения токопроводящего покрытия на нефольгированный диэлектрик. Субтрактивные методы являются наиболее освоенными и распространенными. Более прогрессивные аддитивные методы, кроме улучшения качества печатных плат, уменьшают количество загрязнений, поступающих в сточные воды.

Вода используется для приготовления технологических растворов и промывки печатных плат.

4.1. Подготовительные и технологические операции

Химическая очистка сквозных отверстий печатных плат предназначена для удаления наволакиваемого во время сверления эпоксидного связующего материала и слоя деформированного диэлектрика со стенок отверстий. Для этой цели используют

концентрированную серную или хромовую кислоту, а также смесь концентрированных серной и плавиковой кислот. Отработанные растворы, насыщенные смолой, сбрасываются в промывные воды, которые в больших концентрациях содержат Cr^{6+}, F, H_2SO_4

Обезжиривание и очистка поверхности плат производится с помощью растворов, содержащих Na_2CO_3, Na_3PO_4 эмульгаторы и диспергирующие агенты, растворители масел, пептизаторы, смачиватели и т. д.

Подтравливание фольги производится для придания ей шероховатости. В состав раствора входят серная кислота, персульфат аммония, персульфат натрия, другие окислители. Декапирование производят растворами соляной или серной кислоты. Использованные растворы и промывные воды содержат стравленную медь.

В процессах проявления изображения рисунка СПФ и последующего удаления фоторезиста используют органические растворители: метилхлороформ и хлористый метилен.

Растворители дистиллируются, кубовые остатки захоранивают или сжигают вместе с другими отходами производства. Промывная вода загрязняется органическими растворителями и остатками фоторезиста.

Для травления печатных плат применяют растворы на основе хлорного железа, хромового ангидрида и серной кислоты, кислотные и щелочные растворы хлорной меди, содержащие соли аммоний, аммиак. Наличие иона аммония и других комплексообразователей приводит к возникновению трудноразлагаемых соединений. Сточные воды после промывки плат содержат соответствующие загрязнения.

Процесс химического меднения основан на восстановлении ионов двухвалентной меди из ее комплексных солей. Основными компонентами раствора химического меднения являются соли меди, никеля, щелочь, комплексообразователь (тартраты, трилон Б, глицерин и другие), формалин, сода, стабилизатор. Из-за неполного восстановления ионов двухвалентной меди происходит образование одновалентной меди в виде Cu_2O Промывная вода содержит все исходные компоненты.

Сенсибилизацию обычно ведут в слабых кислотных растворах двухлористого олова ($SnCl_2$), которые в отработанном виде содержат небольшое количество меди.

Соответственно промывная вода после этой операции содержит меньше загрязнений и ионов тяжелых металлов, чем сточные воды после других операций.

Для активирования применяют слабокислые растворы, содержащие хлористый палладий. Промывная вода после этой операции содержит соединения олова (окись и хлорокись), ионы хлорида, а также в небольших количествах ионы палладия, кислоту, смачивающие агенты, сульфиды, цианиды.

Подготовка к гальваническому меднению заключается в декапировании (подтравливании) поверхности платы для удаления окислов (в случае применения сеткографии) или тонкого слоя меди, в которой диффундировали остатки связки фоторезиста (при фотохимическом методе). Отработанные растворы содержат медь, небольшое количество аммиачных соединений, а также анионы

Для гальванического меднения ППП широко применяют сернокислый, борфтористоводородный и пирофосфатный электролиты. Сернокислые электролиты содержат выравнивающие и блескообразующие органические добавки. Промывные воды содержат ионы Cu^{2+}, SO_4^{2-}, следы добавок. Промывные воды после меднения плат в борфтористоводородном электролите загрязнены BF_4^-, Cu^{2+} и небольшим количеством F^- , $B0_3^-$. В промывных водах процесса пирофосфатного меднения может дополнительно находиться аммиак.

Перед гальваническим лужением платы орошают разбавленным раствором фторозамещенной борной кислоты, в котором после их пользования имеется небольшое количество ионов меди. Ванна для нанесения оловянно-свинцового покрытия содержит фторбораты (олова и свинца), фторозамещенную борную кислоту, борную кислоту и некоторые добавки. Те же вещества, а также ионы F^- будут находиться в промывной воде.

Удаление оловянной или олово-свинцовой маски ведут в кислотном или щелочном электролите методом анодного травления или путем погружения в состав, содержащий сильный окислитель (например, H_2O_2). Технологические ванны насыщаются оловом,

свинцом, медью. Промывная вода содержит те же металлы в небольших количествах.

Гальваническому никелированию и золочению подвергают те контакты плат, которые должны быть особенно стойки к износу и коррозии. Электролиты сульфатного, сульфато-хлоридного и сульфаминового никелирования загрязняют промывную воду никелем, анионами солей и небольшим количеством добавок. Промывная вода после золочения содержит цианиды, органические кислоты, ноны металлов (никеля, кобальта, кадмия и серебра).

4.2. Методы обработки отработанных технологических растворов (ОТР) производств печатных плат

Технология производства печатных плат существует несколько десятилетий. В процессе её развития появились серьезные экологические и технологические трудности, связанные с накоплением большого количества жидких и твердых отходов. Следует отметить, что до настоящего времени они практически не паспортизованы. Основное внимание сосредоточено в настоящее время только на вопросы, связанные с накоплением и переработкой отработанных травильных растворов. Из-за отсутствия надежного оборудования по их регенерации и низкой технологической дисциплины они сбрасываются на очистные сооружения. В результате, кроме потери ценных химикатов и цветных металлов, нарушается режим их работы. Это объясняется тем, что медь, связанная в этих растворах в устойчивые комплексы, транзитом проходит через весь технологический цикл очистки сточных вод.

В настоящее время в цехах по производству печатных плат используется большая номенклатура травильных растворов, однако эффективные методы регенерации практически отсутствуют.

Имеющиеся рекомендации и в этой области, предусматривают решение отдельных вопросов, а не всей проблемы комплексно: от самой технологии к переработке, регенерации отходов и очистки сточных вод.

4.2.1. Регенерация растворов хлорного железа.

При массовом выпуске печатных плат (ПП) для бытовой техники травильные растворы на базе хлорного железа находят широкое применение. Возврат хлорного железа в производство после травления меди связан с необходимостью проведения трех стадий обработки: выделения меди из раствора, удаления гидроокисей железа и окисление хлористого железа до хлорного.

Первая стадия хорошо освоена на многих предприятиях: в ванну с отработанным раствором загружается винипластовая корзина с железной стружкой, раствор подогревается до 50°С. После охлаждения меди на скрапе, последний промывают и собирают порошкообразную медь. Оставшийся раствор после выделения меди нейтрализуется известковым молоком, образующийся осадок обезвоживается и захоранивается.

Для электрохимической регенерации отработанных растворов хлорного железа предложено и опробовано много видов оборудования, однако их низкая надежность в работе

не позволила осуществить широкое внедрение.

Кроме того, полученный осадок меди в виде шлама из-за большого количества примесей не находит применения на предприятиях цветной металлургии.

По мнению специалистов, из-за высоких скоростей травления и дешевизны, травильные растворы на основе хлорного железа будут применяться в промышленности. Поэтому необходимо продолжать усилия по нахождение оптимального варианта их регенерации.

4.2.2. Регенерация травильных растворов на основе хлорной меди

Самые простые методы регенерации травильных растворов на основе хлорной меди является окисление одновалентной меди с помощью окислителей (кислородом, хлором, перекисью водорода, гипохлоритом и хлоритом). Общим недостатком данного метода является вопрос утилизации избыточного раствора хлорной меди. Использование его для производства ядохимикатов и пестицидов не решает данную проблему.

Электрохимические методы регенерации данных растворов перспективны т.к. обеспечивает помимо регенерации раствора утилизацию стравленной меди. Для этой цели в были созданы и эксплуатируется большое количество установок. Центрами их разработки и изготовления для радиопромышленности своё время были ОКБА "Титан" (г. Хмельницкий), НПО "Импульс" (г.Нижний Новгород), ЛНПО "Авангард" (г. Санкт-Петербург) и другие. Опыт эксплуатации данного оборудования показывает необходимость его совершенствования в области стабильности и надежности в работе. Разнообразие типов установок не позволяет проектным организациям и производственникам свободно ориентироваться в их выборе.

4.2.3. Регенерация медно-аммиачных травильных растворов

Медь из медно-аммиачных растворов можно выделить различными способами , как в виде солей, так и в металлическом состоянии. Химические методы регенерации не нашли широкого применения, ввиду того, что они в основном, преследует одну цель - обезвреживание донных шламов. С точки зрения автоматизации и непрерывного ведения процесса травления в цикле с регенерацией более удобен электрохимический метод. Он позволяет добиться снижения содержания меди до технологических параметров исходного травильного раствора с некоторой корректировкой по аммиаку.

Как и для регенерации кислых травильных растворов имеется целый набор установок регенерации щелочных растворов, работающих совместно с травильными машинами. Выпуск подобных установок показывает, что большинство из них требует доработки в технологическом и конструктивном плане.

4.2.4. Перспективные травильные растворы на основе перекиси водорода

При использовании перекиси водорода для травления меди в кислой среде происходят следующие реакции:

$$Cu + H_2O + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2H_2O \qquad (1)$$

$$Cu + Cu^{2+} \rightarrow 2Cu^+ \qquad (2)$$

$$2Cu^+ + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Cu^{2+} + 2H_2O \qquad (3)$$

В свежеприготовленных растворах, свободных от меди преобладает реакция (1). По мере накопления меди значительную роль начинает играть реакция (3). В зависимости от типа кислоты, создавшей среду для травления, растворы с H_2O_2 делятся на сернокислотные и солянокислые. Сернокислотные представляют интерес со следующих позиций. Это, во-первых, возможность применять для плат, защищённых сплавом олово-свинец или

блестящим оловом; во-вторых, дешевизна серной кислоты; и, в-третьих, (главное) относительная лёгкость извлечения меди из отработанных растворов. В сернокислой среде легко получается чистая соль медного купороса, которую можно применить для приготовления растворов гальванического и химического меднения. Однако при использовании перекиси водорода в травильных растворах возникает ряд проблем, решение которых обеспечит широкое внедрение данных травильных растворов.

Одной из существенных является саморазложение перекиси водорода в сернокислой среде в присутствии ионов тяжёлых металлов и в первую очередь ионов меди, что приводит к резкому снижению скорости травления. Для предотвращения этого явления предлагаются различные добавки, играющие роль стабилизатора перекиси водорода. К ним относятся различные органические вещества: насыщенные спирты, фенол, тиосульфат натрия, фосфорная кислота и т.д

4.2.5. Регенерация химикатов и меди из отработанных растворов химического меднения

Основными компонентами растворов химического меднения являются соли меди, щёлочь и комплексообразователь (тартраты, глицерин, ЭДТА и др.), формальдегид, сода и стабилизатор

Сброс отработанных растворов химического медения также: усложняет работу очистных сооружений. Поэтому необходимость в их регенерации становиться актуальной. Отдельные разработки в этой области не систематизированы, носят не комплексный характер и требуют проведения НИР и ОКР. Имеющийся опыт выделения трилона "Б"_не гарантирует получение качественного товарного продукта.

4.2.6. Регенерация электролитов гальвано-химических процессов при изготовлении печатных плат.

Для нанесения гальванопокрытий на ПП (меднение, олово-свинец и т.д.) широко применяются сернокислые и борфтористоводородные электролиты. Для их регенерации используют те же методы, что и для электролитов в гальванотехнике. Экономия потребления свежей воды достигается теми же методами, что изложены в главе 3 (каскадные противоточные промывки, рациональное водопотребление и т. д.)

Для уменьшения концентрации тяжёлых металлов в промывной воде необходимо устанавливать ванны улавливания, хорошо зарекомендовавшие в работе на гальванохимических линиях ПП на заводе «Калугаприбор».

4.2.7. Промывка печатных плат

Как было сказано ранее, в процессах промывки печатных плат после каждой технологической операции в промывные воды попадают все исходные компоненты растворов и в большинстве случаев ионы меди. Состав загрязнений определяется технологией производства печатных плат, а их концентрация – организацией систем промывки.

К основным группам промывных вод можно отнести: циан-, хром-, фтор-, органосодержащие-, кислотно-щелочные и сточные воды, содержащие комплексные соединения (аммиакаты, тартраты, трилонаты и др.). На многих предприятиях большую часть промывных вод объединяют в единый кислотно-щелочной поток, выделяя для локальной очистки хромовые и цианистые стоки. Всевозможные сочетания загрязняющих

компонентов затрудняют очистку объединённого потока промывных вод на очистных сооружениях.

4.2.8. Регенерация и утилизация жидких и твёрдых отходов, образующихся в производствах печатных плат, микроэлектроники и полупроводников

До последнего времени сведения о регенерации и утилизации отходов производств печатных плат микроэлектроники и полупроводников в силу режимности указанных производств носили отраслевой характер и в открытой печати освещались крайне ограничено.

Из открытых публикаций [164÷166] известно, что в полупроводниковом и микроэлектронном производстве в большом количестве образуются десятки наименований газообразных, парообразных, жидких, пастообразных и твердых отходов, относящихся к разным классам токсичности.

До настоящего времени подавляющее бльшинство отработанных растворов подготовки поверхности ПП, подтравливания фольги, проявления резиста и т.п. без всякой регенерации сбрасывается на очистные сооружения. Такое положение недопустимо в силу того, что они содержат много токсичных веществ, очистка от которых на действующих очистных сооружениях (последние предназначены только для очистки сточных вод от тяжелых металлов), практически невозможна.

В процессе изготовления ПП образуются и твёрдые отходы фольгированных материалов (обрезка, брак и т.п.). Отсутствие технических решений по регенерации из них меди, переработке пластиков приводит к вывозу данных отходов на свалки.

В воздушный бассейн в составе токсичных отходов выбрасываются неорганические кислоты (серная, соляная, плавиковая, фосфорная), углеводороды, окислы металлов, аммиак и щелочи, фосфин и т.д.

Для решения экологических задач на данных операциях производства печатных плат необходимо создание новых технологий и оборудования регенерации и обезвреживания.

При переработке неутилизируемых промышленных отходов от указанных ранее производств применяются различные методы.

Термические методы. Для термического обезвреживания отходов применяются огневые и в последнее время плазменные методы, переработки.

Метод огневого обезвреживания. Метод переработки жидких, твердых, пастообразных и газообразных отходов наиболее универсален, надежен и эффективен по сравнению с другими термическими методами. Сущность его заключается в сжигании горючих отходов или огневой обработке негорючих отходов высокотемпературными (более 1000°С) продуктами сгорания топлива. Токсичные компоненты подвергаются окислению, термическому разложению и другим химическим превращениям с образованием безвредных газов (CO_2, H_2O, N_2) и твердых остатков (окислов металлов, солей).

Отходы заливаются в емкость для исходного раствора, многократно прокачиваются через дезинтегратор, создавая устойчивую смесь, суспензию или эмульсию, а затем насосом (а) подаются в камеру сгорания футерованной печи (см.рис. 4.I). Из печи дымовые газы через дымосос и дымовую трубу выбрасываются в атмосферу.

Органическая часть отходов, распыливаемых в высокотемпературный поток сгоревшей топливовоздушной смеси, окисляется до устойчивых соединений CO_2.H_2O, образующиеся кислые газы нейтрализуются щелочью. Щелочь через дезинтегратор или через форсунки

циклонного реактора может быть введена в смесь отходов [166].

Для обезвреживания отработанных растворителей, не содержащих галогены, используется установка "Вихрь" (рис. 4.2) [167,168], В отличие от установок "Вихрь-1", ранее серийно выпускавшихся Костромским заводом "Луч" для предприятий электронной промышленности, модернизированная установка снабжена системой мокрой очистки и охлаждения дымовых газов. Печь выполнена в виде, металлического цилиндра, округленного кожухом охлаждения, на общей раме смонтированы топка, вентиляторный агрегат, воздуховоды, пульт управления.

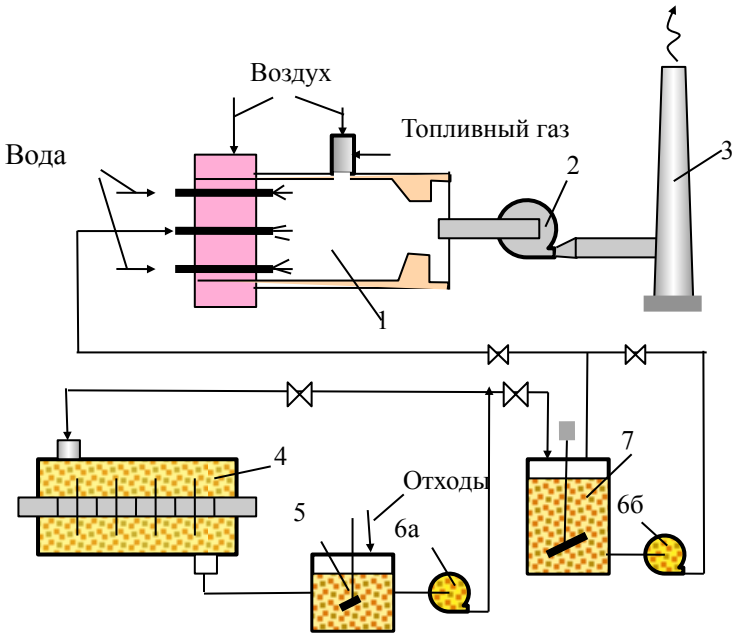


Рис. 4.I. Технологическая схема установки обезвреживания галогенсодержащих отработанных растворителей конструкции ПО "Техэнергожилпром" [I].

1 – футерованная печь (циклотронный реактор); 2 – дымосос; 3 – дымовая труба;
4 - дезинтегратор; 5 – емкость исходного раствора; 6а, 6б – насосы;

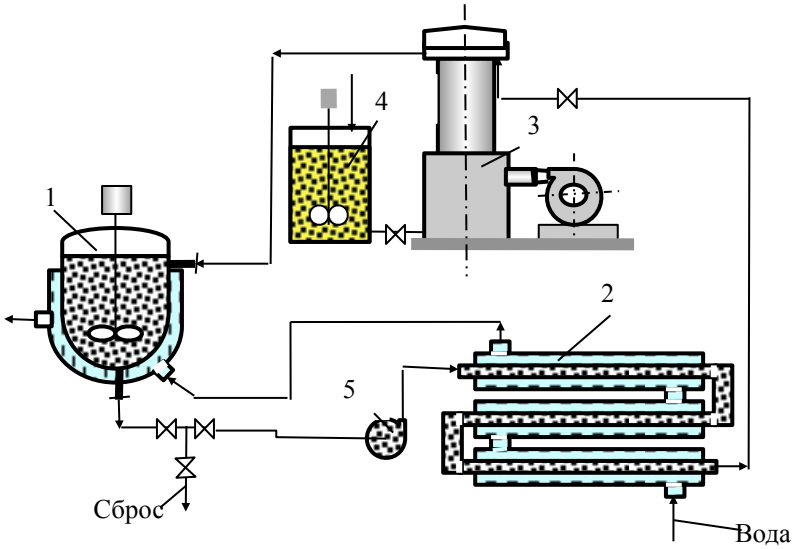


Рис. 4.2. Схема обработки отходов с помощью установки "Вихрь".

1 - ёмкость щелочного раствора ($Ca(OH)_2$, NaOH. Na_2CO_3);
2 – теплообменник; 3 – установка «Вихрь»; 4 – ёмкость для жидких отходов; 5 – насос.

Над топкой расположена камера дожигания и устройство для очистки дымовых газов. В процессе работы растворители из бака, для жидких отходов самотеком поступают в топку "Вихрь" и тонким слоем разливаются по футерованному днищу. Слой поджигается при помощи электрозапальника, после чего включается подача первичного и вторичного воздуха. Потоки первичного воздуха при помощи специальных закрылков приводятся во вращательное движение, закручивая и частично распыливая вскипающий придонный слой растворителя. Продукты газификации воспламеняются в надслоевом пространстве и окончательно обезвреживаются в футерованной огнеупорном . кирпичом камере дожигания.

Для очистки отходящих газов в верхней части установки находится пенный аппарат проточного типа, в который подается вода или раствор щелочи. Состав сжигаемых продуктов, в основном, не содержит токсичных примесей типа галогенсодержащих соединений, поэтому очистка водой в большинстве случаев оказывается достаточной. Вода или реагент могут использоваться как в проточной системе, так и в замкнутом цикле. В случае, показанном на схеме (рис. 2), необходим охлаждающий теплообменник [166].

Плазмохимический метод обработки жидких и газообразных отходов. Этот метод реализуется плазмохимической ликвидацией особо опасных высокотоксичных отходов или плазмохимической переработкой отходов с целью получения товарных продуктов [169].

При температурах выше 3700^0C, получаемых за счет энергии электрической дуги, в плазмотроне молекулы кислорода и веществ, составляющих отходы, расцепляются на атомы, радикалы, электроны и положительные ионы. В остывающей плазме протекают реакции с образованием простых соединений CO_2 H_2O, HCl, HF, P_4O_{10} и др. Степень-разложения полихлорбифенилов, метилбролида, фенилртутьацетата, хлор- и фосфорсодержащих соединений достигает 99,9998 %. Испытания показала, что эффективность уничтожения хлорсодержащих компонентов превысила 99,99995 %. Отходящие из плазмохимического реактора газы перед выбросом в атмосферу необходимо очищать от кислот и ангидридов известными способами.

. Сложная в реализации, требующая высоких затрат энергия, плазмохимическая технология применяется только для ликвидации тех отходов, огневое обезвреживание которых не удовлетворяет экологическим требованиям. Высокая степень разложения

указанных веществ монет быть достигнута и при огневом обезвреживании отходов в окислительной среде

Принципиальная схема плазменной установки для переработки жидких хлорорганических отходов представлена на рис. 4.3

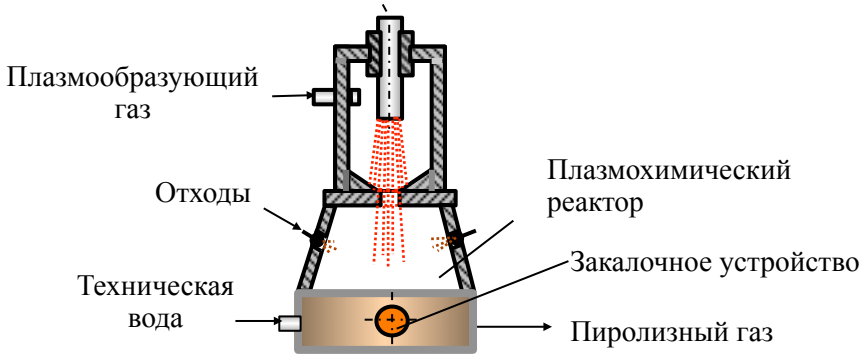
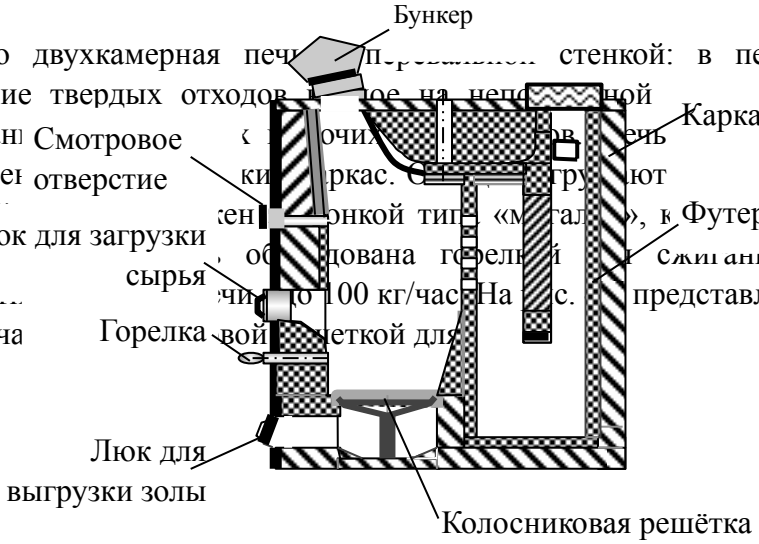


Рис.4.3. Схема плазменной установки для переработки жидких хлорорганических отходов

Плазмообразующий газ (водород, азотоводородная смесь и др.) нагревается электрической дугой в плазмотроне до 3700-4700°С. Низкотемпературная плазма из сопла плазмотрона поступает в плазмохимический реактор, в который через форсунки впрыскиваются хлорорганические отходы. При смешении с плазмой отходы испаряются, химически разлагаются (пиролиз) с получением олефиновых углеводородов, хлорводорода и технического углерода (сажи). Пиролизный газ подвергают скоростной закалке в закалочном устройстве, а затем охлаждают, очищают от сажи, осуществляют селективную очистку от гомологов ацетилена и углеводородов C_3 и C_4. Очищенный газ направляют на синтез хлорорганических продуктов. Экономический эффект этого замкнутого и безотходного процесса заключается в снижении себестоимости получаемых продуктов за счет использования неутилизируемых отходов[166].

Твердые производственные отходы (бумажные мешки, хлопчатобумажная ткань, протирочная вата, х/б перчатки, ткань Петрянова, фильтры и фильтровальная бумага, ветошь, фартуки, бахилы, нарукавники и другие отходы, пропитанные органическими веществами) можно сжигать в печи, изображенной на рис. 4.4 [174].



Это двухкамерная печь с перевальной стенкой: в первой камере осуществляется сжигание твердых отходов в кипящем слое на неподвижной решетке, во второй - дожигание газообразных продуктов. Печь выложена из шамотным кирпичом и заключена в металлический каркас. Отходы загружают в бункер, расположенный на стенке печи с воронкой типа «мегафон», и периодически закрывает, его по обеспечена горелкой для сжигания дополнительного топлива. Производительность печи до 100 кг/час. На рис. представлена схема печи с неподвижной ступенчатой колосниковой решеткой для

Рис.4. 4. Схема двухкамерной печи для сжигания твёрдых производственных отходов

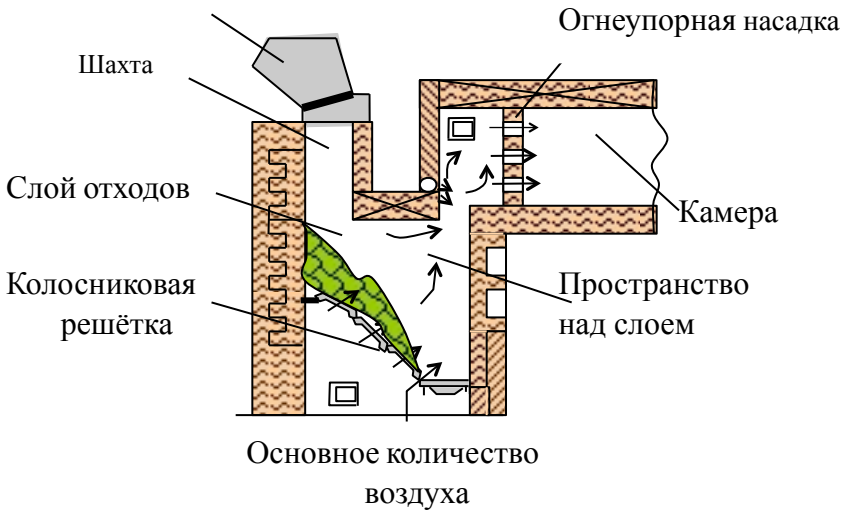


Рис.4.5. Схема печи с неподвижной ступенчатой колосниковой решёткой для сжигания твёрдых производственных отходов

сжигания производственных твердых отходов. Отходы из бункера через шахту подают на наклонную или ступенчатую колосниковую решетку. Слой отходов под действием собственного веса медленно сползает по решетке к месту выгрузки золы. Органические составляющие отходов сгорают частично в слое, а частично в пространстве над слоем, куда дополнительно через сопло подается вторичный воздух. Основное количество воздуха поступает под решетку. Несгоревшие органические вещества вместе с дымовыми газами проходят через огнеупорную насадку, предназначенную для турбулизации газового потока, и дожигаются в камере. Золу удаляют из печи вручную. Агрегатная нагрузка печи до 300 кг/час [166].

Сжигание не является оптимальным методом обезвреживания отработанных растворителей, более рационально регенерировать и использовать их повторно, (табл.4.I).

На рис.4.6 показана принципиальная схема установки безотходной регенерации трихлорэтилена с обезвреживанием кубового остатка, которая изготовлена и успешно эксплуатируется на заводе "Транзистор" в г. Минске [170].

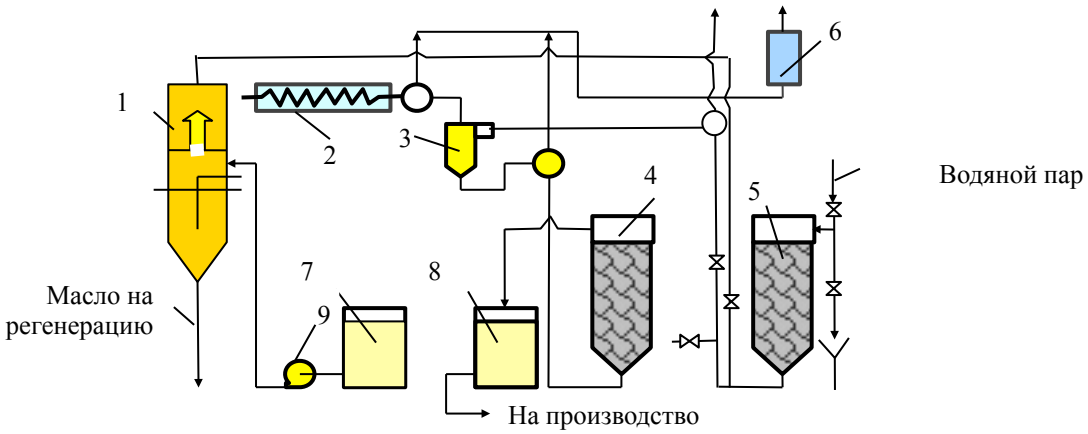


Рис.4.6. Схема установки безотходной регененерации трихлорэтилена

1 – регенератор; 2 – водяной холодильник; 3 – флорентин;
4 – осушитель-нейтрализатор; 5 – адсорбер; 6 – патрон; 7 –сборник 1;
8 – сборник 2; 9 – насос.

Загрязненный трихлорэтилен с участков обезжиривания поступает в сборник I. Если

кислотность растворителя превышает $2\text{-}10^3$ % (в пересчете на *HCl*), в него для нейтрализации добавляется расчетное количество 2%-ного водного раствора моноэтаноламина, что предотвращает разложение трихлорэтилена в процессе регенерации и коррозию аппаратуры.

Из сборника I трихлорэтилен насосом подается в регенератор, где осуществляется двухступенчатая дистилляция. На первой ступени при подводе тепла к раствору от теплообменника - змеевика отгоняется до 80 % трихлорэтилена. Чтобы исключить термическое разложение трихлорэтилена, температура в кубе регенератора, определяемая параметрами пара и размером поверхности нагрева змеевика, не должна превышать110°С.

На второй ступени остаток растворителя отгоняется водяным паром, который через барботёр подается в нижнюю часть аппарата. Удельный расход пара составляет 3÷4 кг на I кг отогнанного растворителя. При этом из смеси удается извлечь практически весь трихлорэтилен. Пары растворителя и воды скапливаются в конденсаторе, расположенном в верхней

части аппарата. Сепарирующее устройство позволяет достигать требуемой чистоты растворителя. Конденсат из регенератора проходит через водяной холодильник и поступает во флоретин, в котором трихлорэтилен отделяется от воды и направляется в осушитель-нейтрализатор, заполненный цеолитом и активной окисью алюминия. Кислотность регенерированного растворителя не превышает 1.10^{-4} %, содержание масел не более I мг/л, влажность 5.10^{-4} %.

Очищенный трихлорэтилен собирается в сборнике 2, из которого направляется на операцию обезжиривания. Вода из флоретина подается на адсорбционную очистку в адсорбер, адсорбентом в котором служит активный уголь. Содержание трихлорэтилена в очищенной воде не превышает 0,3 мг/л. При превышения этого показателя активный уголь регенерируется водяным паром. Из регенератора после четырех-пяти операций сливают смесь масел, в которой содержание хлор-иона не превышает $2\text{-}10^{-2}$ %. Собранная масса отправляется на специализированные предприятия для регенерации.

Стабильность растворителя (стойкость к раскислению) - основное качество, определяющее возможность его повторного использования. Заводы-изготовители поставляют потребителям трихлорэтилен, стабилизированный триэтиламином и фенолом.

Установлено, что при регенерации трихлорэтилена стабилизатор распределяется между дистиллятом и кубовым остатком.

Для предотвращения загрязнения воздуха парами трихлорэтилена установка регенерации сообщается с окружающей средой через патрон, заполненный активным углем АР-Б.

Надежный контроль и регулировка температуры теплоносителя, систематический анализ свойств загрязненного и регенерированного растворителя обеспечивают устойчивую и эффективную работу регенерационной установки [166]. Примером установки для регенерации ценных металлических отходов может служить установка, разработанная институтом ЦНИИОЛОВО (г. Новосибирск) и внедренная на предприятиях "Мезон", (г. Ленинград), "Лаконд" (г. Новая Ладога, Ленинградская обл.) и др. [171]. Установка предназначена для регенерации олова и его сплавов из технологических отходов производства, образующихся при пайке, облуживаннии корпусов, контактировании секций металлизации бумаги и т.д.

В отходах припоев, наряду с основными металлами (свинцом и оловом), содержатся и их окислы (в виде окиси и двуокиси), а также различные примеси: железо, цинк, медь, сурьма, висмут, никель, алюминий.

Для осуществления регенераций и рафинирования оловосодержащих отходов применяются электрохимическое восстановление окислов в расплаве солей и электрохимическая очистка методом катодно-анодного рафинирования. В качестве

солевого расплава используются смеси солей хлора ($ZnCl_2$ - 55 %, KCl- 33 %, $NaCl$ - 12 %), при наличии меди в смеси солей добавляется $CaC1_2$.

Использование данного солевого расплава позволяет эффективно проводить низкотемпературное восстановление окислов олова. При этом за счет реакции обмена можно извлекать из регенерируемого сплава примеси (рис.4.7).

Таблица 4.1 [167]

Очищаемый растворитель	Содержащиеся примеси	Методы очистки и регенерации	Эффект очистки
Алифатические спирты	Углеводороды, Эфиры Высокомолекулярные соединения, красители, ода	Экстрактивная крис-таллизация из воды; противоточная экстра-кция (обработка смесью воды и хлор-углеводорода в соотношении 1:1); ректификация. Адсорбция на активированной глине при 20^0С с после-дующей дистилляцией. Экстрактивная дисти-лляция в присутствии 15-50% этиленгликоля или пропиленгликоля.	Выход 60%, данные по качеству отсутствуют
Метиловый спирт отрабо-танный	5%- раствор питательного агента	Двухстадийная дистилляция.	
Этиловый спирт реактивный	Вода (1%) Вода (1%)	Осушка оксидом кальция, дистилляция азеотропным (бензолом или углеводородами С6-С12) Ректификация на колонке с активированным углём	Выход 83-85%
Изопропиловый спирт отработанный	Низкомолекулярные полимеры	Выпаривание (до25-50%) с добавлением полибен-зольного масла для экстракции загрязнений с последующей очисткой спиртом)	
Бензол отработанный	Масла, углеводороды, механические загрязнения	Двухступенчатая дистиляция	Данные по качеству продуктов отсутствуют
Толуол реактивный	Углеводороды	Обработка серной кислотой	То же
Толуол	Масла, углеводороды, механические загрязнения	Двухступенчатая дистиляция	То же
Ксилолы	Углеводороды, тиофен, 15-20% этилбензола	Двухступенчатая кристаллизация, экстракция, ректификация	Степень чистоты очищенного растворителя 90%
Алифатические амиды	Вода, органические кислоты, амины	Азеотропная дистилляция с водой, ректификация, нейтрализация щелочами. Дистилляция.	Выход 70%
Диметилформамид реактивный	Вода (25%), Муравьиная кислота	Обработка едким калием, дистилляция над оксидом кальция, бикарбонатом натрия.	Удовлетворитель-ная степень очистки
Трихлорэтилен отработанный	Полимеры	Дистилляция с паром	Степень извлече-ния очищенного растворителя 80-89%

Сравнительные характеристика методов очистки и регенерацииорганических растворителей

Оловосодержащие отходы и соли расплавляют в тигельной печи с нихромовыми нагревателями. После расплавления составляющих электролита проводится процесс электрохимического восстановления окислов олова с помощью графитовых электродов,

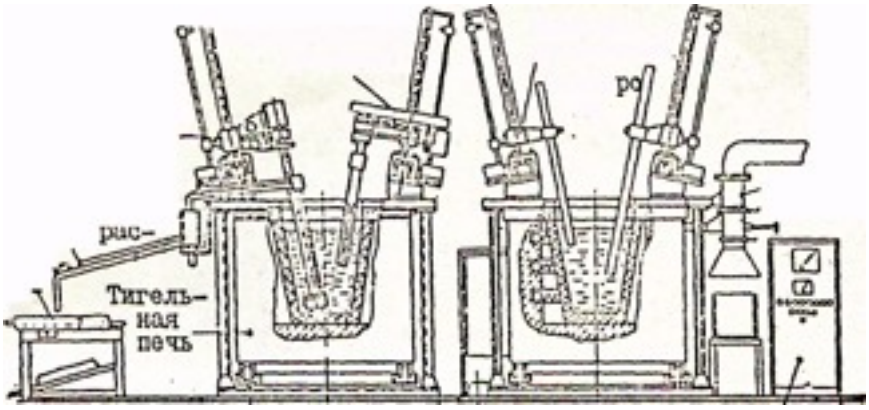


Рис.4.7. Установка для восстановления окислов олова

подключенных к источнику постоянного тока при работающей мешалке. Катод погружается в электролит на глубину 400 мм, анод - на глубину 200 мм. Сила тока поддерживается регулированием либо напряжения выпрямителя, либо глубины погружения электродов. Заданная температура расплава поддерживается и регулируется автоматически. Управление механизмами, перевод их в рабочее и исходное положение осуществляется также с пульта управления.

Исходные параметры проведения процесса регенерации: плотность тока 1,0-1,5 А/дм^2 ; температура расплава - 400°С; продолжительность процесса - 1,5 час.

Определение содержания примесей (цинка, сурьмы, меди, висмута и т.д.) в регенерируемом припое производится атомноадсорбционным методом. При проведении электрохимических процессов в атмосферу может выделяться газообразными хлор в концентрациях, оказывающих вредное воздействие на обслуживающий персонал и металлоконструкции. Взрывоопасных смесей при этом не образуется. Для очистки газов от хлора установка комплектуется мокрым скруббером, заполненным поглотительным раствором и фильтром тонкой очистки на основе ткани ФПП.

Поглотительный раствор приготавливается на основе раствора каустической или кальцинированной соды. Концентрация соды в растворе составляет 150 г/л. При этом проводятся замеры вредных веществ (аэрозолей, свинца и хлора) в воздухе рабочей зоны и вентиляционных выбросах в атмосферу.

Процесс регенерации и рафинирования оловосодержащих отходов обеспечивает выход по чистому металлу до 99,1 % и содержание примесей по ГОСТ 2I930-76.

. Регенерация растворителей может производиться методом, основанным на поглощении СВЧ-излучения растворителем, в результате чего электромагнитная энергия преобразуется в тепловую, растворитель нагревается, испаряется и конденсируется, и, таким образом, отделяется от загрязнений.

Перспективность применения энергии электромагнитного поля СВЧ-излучения для очистки растворителей от примесей обусловлена тем, что этот способ нагрева по сравнению с традиционным индуктивным нагревом (путем подвода тепла от греющей стенки) не вызывает зарастания греющей поверхности продуктами, остающимися в кубовом остатке. Энергия СВЧ-излучения проникает в сосуд с выпариваемой средой, поглощается ею, и разогревает ее по объему, что снимает проблему зарастания стенок.

В качестве сырья для процесса регенерации растворителя используются технологические отработанные растворы, полученные в процессе обработки деталей и изделий (табл. 2).

Таблица 4.2[166]

Характеристика отработанных растворителей.

Наименование растворителя	Внешний вид	Содержание примесей, %	Примечание
Трихлорэтилен	Светложёлтый	Жиры, масла (1)	Продукт полу-чен в результате операции обез-жиривания
Кубовые остатки трихлорэтилена	Коричневый	Жиры, масла, вода (≤10)	Продукт полу-чен в результате операции дисти-ляции трихлор-этилена
Ацетон	Красно-бурая.мутная жидкость	Фоторезисты ФП-383, ФП-РН-7, AZ-350, лаки, эмали, красители (≤30)	Продукт получ-ен в результате операции сня-тия защитного покрытия
Фреон-113	Серый, мутный, после фильрации.	Мастика, лаки, жиры, эмали, полимеры(≤30)	То же
Спиртово-бензино-вая смесь	Жёлто-коричневая мутная жидкость	Жиры, канифоль (≤30)	То же
Метилхлороформ	Синезелёный	Плёночный фоторе-зист СПФ-2 (≤10)	То же
Алифатические спирты (изопро-пиловый и др.)	Желтоватый	Жиры, масла, (≤10)	Продукт полу-чен в результате операции обез-жиривания

В установке регенерации загрязненный растворитель поступает в сборник, откуда с помощью погружного насоса непрерывно прокачивается через емкость аппарата. Таким образом, раствор постоянно циркулирует между аппаратом и сборником. При включении СВЧ генератора растворитель нагревается, испаряется в верхней части аппарата и собирается в сборник дистиллята. Контроль очистки осуществляется по результатам физико-химических параметров (вязкости, температуры кипения, плотности) раствора. Кубовый остаток через сливной патрубок отправляется на сжигание.Режим работы установки - периодический. Производительность 10-15 л/час, расход воды на охлаждение 0,2 м /час, эффективность очистки 95-98 %$_9$ выход очищенного раствора 70-90 %$_t$ потребляемая мощность 2 кВт.

В настоящее время в мировой и отечественной практике наметилась тенденция перехода к централизованному обезвреживанию промышленных отходов на специализированных полигонах и предприятиях и утилизации образующихся полезных вторичных продуктов, в том числе тепла, образующегося в процессе сжигания [172]. Такие специализированные полигоны и предприятия целесообразно проектировать и строить для группы предприятий одной или нескольких отраслей промышленности, на которых образуются близкие по составу отходы. Совместное советско-итальянское предприятие "Прима" для предприятий электронной промышленности г. Зеленограда разработало комплексное техническое предложение по технологической схеме цеха сжигания промышленных отходов (рис. 4.8).

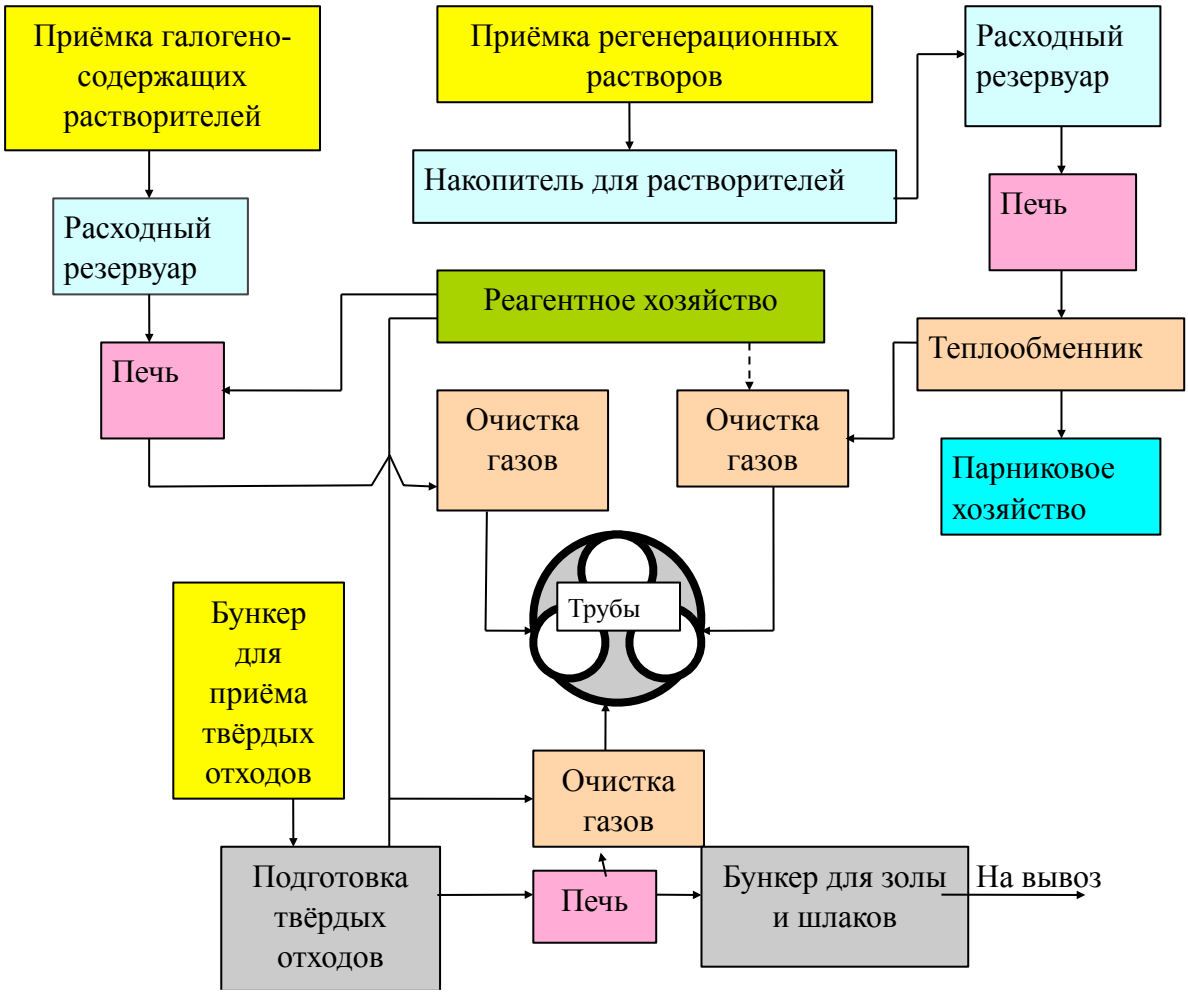


Рис 4..8. Технологическая схема цеха сжигания промышленных отходов предприятия электронной промышленности г. Зеленограда [166]

В дальнейшем, предполагается создать участок по регенерации растворителей [173]

Цех располагается в крытом помещении размером 43х36м^2 Бытовые и вспомогательные помещения расположены в пристройке размером 6х48 м^2. Каждая из трех линий сжигания имеет собственную дымовую трубу. Эти трубы заключены в общий наружный: кожух (выполненный также в виде трубы), к которому подключены воздуховоды системы вентиляции. Таким образом, вентиляционные выбросы удаляются в общей точке с дымовыми газами.

Так как обработке подлежит относительно небольшое количество отходов, а заказчик намерен использовать тепло, было принято решение о накапливании в течение теплого времени года (май-октябрь) не содержащих галогены растворителей, с тем, чтобы использовать их в холодное время года (ноябрь-апрель) для, непрерывного сжигания в качестве топлива для обогревания теплиц. Галогенсодержащие отходы сжигаются без утилизации тепла в циклонной печи по мере поступления.

Твердые отходы привозятся автотранспортом предприятия в контейнерах или на самосвалах и разгружаются в заглубленный в землю бункер. Крупногабаритные древесные отходы подлежат распиловке. С помощью грейфера отходы загружаются в приемный бункер печи и сжигаются на колосниках. Отходящие газы направляются на очистку. Сжигание отходов осуществляется круглосуточно по мере накопления приемного бункера. Зола и шлак, образующиеся при сжигании, при помощи наклонного скребкового конвейера загружаются в металлический бункер емкостью 5 м и, по мере накопления, вывозятся автотранспортом на

городскую свалку.

Отработанные растворители, не содержащие галогены и другие токсичные примеси, привозятся на участок приемки в стеклянной, пластмассовой и металлической таре и сливаются в приемные резервуары. Затем они перекачиваются насосом или передавливаются инертным газом в ёмкости накопители. В этих ёмкостях они накапливаются в течение теплого времен;: года (май-октябрь). Из накопителей отходы заливаются в расходную емкость и самотеком направляются на сжигание в холодное (ноябрь-апрель) время года с утилизацией тепла для обогрева теплиц. Дымовые газы идут на нагрев воды в теплообменниках.

Отработанные галогенсодержащие растворители доставляются на участок приема жидких отходов в стеклянной, пластмассовой и металлической таре, сливаются в отдельный резервуар, перекачиваются насосом или передавливаются инертным газом (азотом) в отдельную емкость-накопитель, а затем в расходную емкость. Из расходной емкости, отходы насосом подаются для смешения с реагентами и на распыление в форсунку горизонтальной циклонной печи, в которой они сжигаются по мере поступления. Воздух .-.необходимый для сжигания отходов, для разбавления, и "закалки" продуктов сжигания подается от воздуходувки; отходящие газы направляются на реагентную очистку. Учитывая относительно небольшое количество таких отходов, неравномерность их поступления, сжигание отходов осуществляется без утилизации. Схема циклонной печи аналогична изображенной на рис. 4.9.

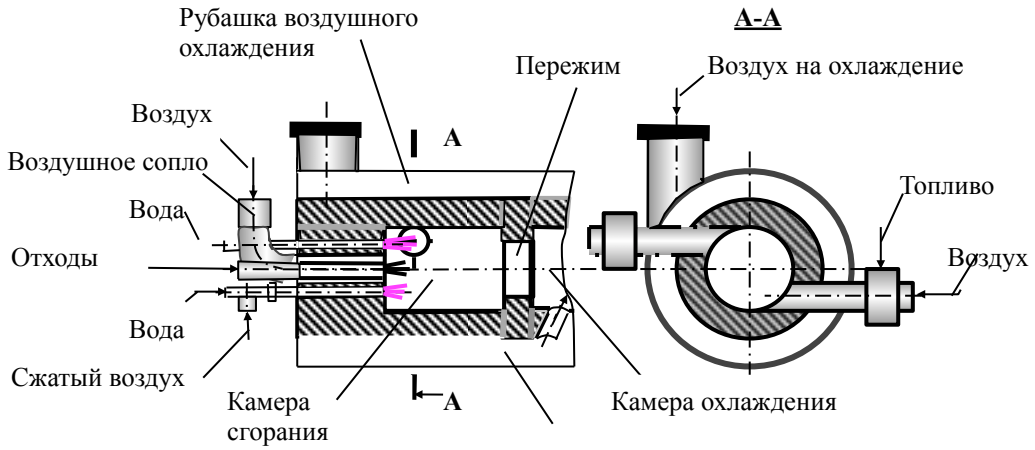


Рис. 4.9. Схема циклонной печи

В процессе термического обезвреживания жидких и твердых отходов применяются щелочные реагенты. Они могут доставляться к цеху сжигания отходов, как в твердом, так и в жидком виде. Суспензия известкового молока, необходимая для полусухой очистки газов, образующихся при сжигании твердых отходов, доставляется к цеху в цистернах и сливается в бак, заглубленный в землю и оборудованный перемешивающим устройством. Затем с помощью насоса-дозатора реагент подается на распыление в полусухой скруббер.

Раствор щелочи, доставленный таким образом и слитый в индивидуальный бак, смешивается с отходами и насосом подается в систему из двух емкостей, оборудованных мешалками. После этого осуществляется впрыск щелочи и отходов в форсунку циклонной печи. Часть щелочи впрыскивается в суженную часть расположенного последовательно за печью скруббера Вентури [166].

4.2.9. Выводы и предложения

В результате развития производства печатных плат технологические операции

претерпевают постоянные изменения, всё более совершенствуясь и усложняясь. При этом операции травления в общем цикле производства относятся к экологически неблагоприятным. Это связано в первую очередь с тем, что отсутствовал подход к технологии травления и экологии. Требования экологии просто не учитывались.

Вследствие этого составы известных травителей сильно усложнились, возникло множество ничем не обоснованных новых рецептур, что усложняет, если не исключает вообще, регенерацию отработанных травильных растворов. Для регенерации травильных растворов на основе хлорной меди целесообразно примененять электрохимический метод.

Систематизация и обобщение опыта эксплуатации установок регенерации травильных растворов позволяет на основе независимой экспертизы рекомендовать ряд установок для предприятий и устранить имеющийся у них недостатки.

В СНГ отсутствуют законченные разработки в области регенерации отработанных растворов химического меднения, подготовки поверхности печатных плат, подтравливания и проявления фоторезистора, а также твердых отходов.

Для гальванохимических процессов при изготовлении ПП есть возможность широко применять разработки по экологичным, ресурсосберегающим технологиям, применяемых в гальваническом производстве.

5. ВОДОПОТРЕБЛЕНИЕ И СТОКООБРАЗОВАНИЕ В ОКРАСОЧНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ.

Получение лакокрасочных покрытий - это технологический комплекс операций, включающий в себя подготовку поверхности изделий, нанесение лакокрасочных материалов и их отверждение.

Стокообразующими являются первые две операции. Качество этих операций во многом определяет надежность и долговечность покрытия. Эффективное решение экологических проблем, создаваемых в основном производстве, невозможно без детального его изучения, как известно, рубль, вложенный в совершенствование процессов основного производства, на порядок уменьшает затраты на защиту окружающей среды. В отдельных случаях расходы на строительство и эксплуатацию очистных сооружений при использовании несовершенных в экологическом отношении технологий основного производства становятся сопоставимы и даже более чем капиталовложения в указанное производство.

5.1. Общие сведения о лакокрасочных материалах.

Лакокрасочные материалы (ЛКМ) представляют собой многокомпонентные системы (жидкие составы), которые после нанесения их на поверхность (подложку) тонким слоем и высыхания образует пленки, прочно сцеплённые с поверхностью.

Образование пленок (покрытий) обусловлено наличием в составе ЛКМ и пленкообразующих веществ. Кроме пленкообразующих веществ в состав ЛКМ в зависимости от технических требований к ним могут входить:

- пластификаторы,;
- сиккативы;
- отвердители;

Плёнкообразующие вещества. В качестве пленкообразующих преимущественно используются синтетическкие смолы:

- поликондксационные - алкидные, алкидно - стирольные, алкидно-акриловые, мочевино- и меламино - формальдегидные, фенолформальдегидные, эпоксидные, полиуретановые и кремнийорганические;
- полимеризационные, перхлорвиниловые, полиакриловые, поливинилбутирольные,

сополимерно - винилхлоридные, винилацетатные и др.

Вторая груша пленкообразующих веществ - растительные масла, представляющие собой сложные химические соединения глицерина и одноосновных жирных кислот. Они подразделяются на:

- не высыхающие масла (касторовое, получаемое из семян клещевины). Для изготовления олиф и лаков используются после специальной обработки;
- высыхающие масла (льняное, тутовое). Пленки высыхают за 7 - 20 суток;
- полувысыхающие масла (соевое, хлопковое, подсолнечное и др.). Третья группа - эфиры целлюлозы, главным образом нитроцеллюлозы.

От природы пленкообразующих зависят основные свойства покрытий: адгезия, эластичность, твердость, атмосферо - и светостойкость и др. для изготовления ЛКМ используют различные органические растворители. Они представляют собой летучие жидкости, способные растворять пленкообразующие. Применяют не один растворитель, а смесь равных. При этом смесь подбирают так, чтобы отдельные растворители улетучивались постепенно, благодаря чему нанесенный на окрашиваемую поверхность ЛКМ подсыхает не сразу, а в течение определенного времени сохраняет способность растекаться, что способствует образованию ровного и гладкого покрытия, растворители делят на активные растворители и разбавители. Активные - способны растворять данное пленкообразующее. Растворители разбавители такой способностью не обладают.

Наиболее распространенными растворителями являются: ацетон, толуол, ксилол, сольвент, уайт-спирит, бутилацетат, этилцеллозольв, этиловый спирт.

Сиккативы - применяют для ускорения высыхания лакокрасочных материалов на основе растительных масел, глифталевых, пентафталевых, фенольно-масляных и некоторых других смол. Наибольшая скорость высыхания этих материалов достигается при введении в них определенного количеств сиккатива, избыток сиккатива замедляет высыхание и способствует более быстрому старению покрытий. Сиккативы различают по металлу, входящему в их состав свинцовые (ПФ-2), марганцевые (ПФ-3), кобальтовые (ПФ-4, ПФ-5 и др.), по типу кислот, используемых при изготовлении (нафтеновые смоляные, жирные и др.), а также по способу их изготовления (осажденные, плавленные).

Пигменты - представляют собой цветные порошкообразные вещества, не растворяющиеся в растворителе или связующем и способные образовывать с пленкообразующими защитные или защитно-декоративные покрытия. Их вводят в состав покрытий для придания нужного цвета, укрывистости, повышения атмосферостойкости. Кроме того, неорганические пигменты повышают твердость, прочность покрытия, улучшают адгезию, уменьшают водопроницаемость.

В основном применяют синтетические пигменты: белила титановые , цинковые, крон свинцовый, железооксидные и др.

Наполнители - это порошкообразные неорганические вещества, обладающие слабыми красящими свойствами. Они дешевле пигментов, их вводят в состав ЛКМ для удешевления и улучшения свойств покрытий. Наиболее широко используют следующие наполнители: тальк, микроасбест.

Отвердители ЛКМ. Характеристики наиболее применяемых отвердителей приведены в табл. 5.1

Таблица 5.1.

Наименование	Характеристика
1	2
Отвердитель №1.	Раствор гексаметилендиамина в этиловом спирте Применяется для отверждения эпоксидных лаков, эмалей и шпатлевок,

Характеристики наиболее применяемых отвердителей

5.2. Подготовительные операции

Качество лакокрасочного покрытия существенно зависит от тщательности подготовки поверхности конструкций и изделий к окрашиванию.

Цель подготовки - удаление с поверхности любых загрязнений и наслоений, мешающих непосредственному контакту покрытия с металлом. К ним относятся окислы (окалина, ржавчина), масляные, жировые и механические загрязнения, имеющиеся на поверхности старые покрытия.

При подготовке поверхности, наряду с очисткой, при необходимости, одновременно проводят ее выравнивание, снятие заусенец, удаление облоя и литников, сглаживание сварных швов, острых кромок и т. д. Нередко, также выполняют операции по направленному изменению природы поверхности металла (гидрофобизация или гидрофилизация), степени ее шероховатости, а также дополнительной защите металла, например, путем нанесения неорганических покрытий (фосфатирование, оксидирование, сульфохромирование др.).

Число подготовительных операций, способы и условия их проведения зависят от вида металла, состояния поверхности, требований к эксплуатационным свойствам покрытий. Любая подготовка поверхности связана с удорожанием покрытий, поэтому при выборе того или иного способа наряду с качеством очистки следует учитывать затраты на ее проведение и на последующее обезвреживание стоков.

Применяют следующие способы подготовки поверхности:

– механические (шлифование, кранцевание, галтовка, пневмо- и гидрообразивная обработка);

– термические (огневая зачистка, воздушно-электродуговая зачистка);

– химические (обезжиривание, травление).

В процессе подготовки поверхности образуются сточные воды, содержащие различные загрязнения: кислоты, щелочи, эмульгированные масла, соединения хрома и др.

Количество стоков и концентрация загрязнений в них колеблется в широких пределах.

Так, например, содержание щелочных солей в отработанных растворах щелочного обезжиривания составляет 5÷40 г/л, масел 8÷10 г/л. Растворы, сливаемые из ванн

хроматирования, содержат до 8÷10 г/л хрома (VI) и 15÷20 г/л хрома(III), а из ванн пассивирования до 1 г/л хрома (VI). Много кислых загрязнений и солей имеются в стоке ванн травления, фосфатирования и промывки. Эти сточные воды перед сбросом в канализацию должны быть подвергнуты очистке до допустимых норм.

5.3. Нанесение окрасочных материалов

Лакокрасочные материалы наносят на поверхность изделий различными методами: пневматическим распылением, распылением под высоким давлением, распылением в электрическом поле, аэрозольным распылением, электроосаждением, струйным обливом, окунанием, наливом, валками, в барабанах, кистью и шпателем. Около 70% выпускаемых лакокрасочных материалов наносят пневматическим распылением. Именно этот метод наиболее опасен в экологическом отношении.

Установка пневматического распыления состоит из краско-нагнетательного бака с редуктором и перемешивающим устройством, шлангов для подачи сжатого воздуха и краски, краскораспылителя.

Мелкие изделия загружают в окрасочную камеру и выгружают из неё через один и тот же рабочий проем (мелкосерийное производство, тупиковая окрасочная камера периодического действия), или же изделия проходят через камеру на подвесном конвейере (крупносерийное производство, проходная камера непрерывного действия).

При нанесении лакокрасочных материалов методом пневматического распыления образуется от 20% до 40% (а в отдельных случаях и более) красочного тумана. Очистка воздуха от красочного тумана происходит в гидрофильтре, находящемся на задней стенке корпуса окрасочной камера. Воздух в смеси с парами растворителя и частицами лакокрасочного материала из окрасочной камеры засасывается в гидрофильтр в результате разрежения, создаваемого вентилятором. Поток воздуха с красочным туманом соприкасается с экраном, по которому сплошным слоем течёт вода, подаваемая насосом, через верхнюю распре- делительную трубу. Частицы краски вместе с водой попадают в ванну. Поток воздуха с более мелкими частицами лакокрасочного материала первоначально промывается, проходя сначала через сплошную водяную завесу под экраном, а затем через водяные завесы, образуемые наклонными щитами за экраном.

По мере загрязнения окрасочной камеры воду из ванны сливают, очищают камеру и ванну заполняет чистой водой.

6. МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ И ПЕЧАТНЫХПЛАТ

В настоящее время наметившийся значительный рост продукции гальванопроизводств, производств печатных плат и окрасочных производств, изменения в номенклатуре продукции и технологии производства вызывают серьезные осложнения в очистке сточных вод и обработке ОТР. Специфичными условиями для таких производств являются следующие:

- многокомпонентность ОТР и промывных вод;
- относительно большие расходы промывных вод;
- низкие значения ПДК на сброс большинства из загрязняющих компонентов сточных вод.

На действующих предприятиях рассматриваемого профиля существует три подхода к очистке сточных вод:

- простейшая локальная обработка (нейтрализация, отстаивание) наиболее загрязненных

потоков с последующим сбросом сточных вод в городскую канализационную сеть;

- усреднение, реагентная обработка и осветление смеси всех видов сточных вод перед сбросом в горканализацию;

- раздельно-совместная обработка сточных вод от производств гальванопокрытий, окраски изделий, печатных плат.

Очистные сооружения на большинстве предприятий запроектированы по схеме очистки гальваностоков, включающей раздельное обезвреживание хром- и циансодержащих сточных вод, объединение их с потоком кислотно-щелочных сточных вод, нейтрализацию, отстаивание и сброс в канализацию. Эта технология очистки не учитывает особенностей производства печатных плат (наличие в сточных водах органических веществ и комплексообразователей), что не позволяет осуществлять эффективное выделение загрязнений.

Как правило, на предприятиях не существует изначально разделения систем отвода ОТР и промывных вод. Вследствие этого ОТР дозируют в соответствующие потоки промывных вод для совместной очистки. Кислые и щелочные ОТР иногда используют для корректировки pH среды. Часто ОТР и концентрированные растворы, образующиеся после промывки ванн, при замене ОТР, залпово сбрасываются в промывные воды, что серьезно нарушает работу очистных сооружений.

Как известно, современные производства защитных покрытий и печатных плат используют большое количество технологических процессов. Разнообразие этих процессов продиктовано широким ассортиментом применяемых изделий и защитных покрытий.

Для реализации процессов разработан широкий спектр технологических растворов разнообразной рецептуры (согласно [6] более 300), который и обуславливает многообразие загрязнений**,** сбрасываемый со сточными водами.

Именно по этой причине невозможно создать единую универсальную методику очистки сточных вод гальванических производств, обеспечивающую решение экологической проблемы.

В каждом конкретном случае приходиться прибегать к сочетанию различных методов и схем очистки. При этом, как правило, необходимо предусматривать такие технические решения , которые при их реализации позволяют обеспечить минимальный экологическую ущерб наносимый окружающей среде при минимальных капитальных затратах.

6.1Системы канализования промышленных сточных вод

По содержанию загрязнений сточные воды цехов защитных покрытий и печатных плат принято делить на:

- щелочные - от обезжиривания изделий и других операций;

- кислотные - от предварительного травления изделий, кислого меднения, никелирования, кислого цинкования и других операций;

- кислотно-щелочные, содержащие комплексные соединения тяжёлых металлов

- стоки, содержащие ионогенные и неионогенные ПАВ;

- циансодержащие - от процессов цианистого меднения, цианистого цинкования и других операций;

- хромсодержащие - от процессов хромирования, пассивации, травления в хромке и других операций;

- фторсодержащие - от процессов травления, оловянирования и других операций;

- краскосодержащие – от покрасочных отделений

В случае необходимости утилизации ценных компонентов сточные могут быть дополнительно разбиты на отдельные потоки. Например, медьсодержащие,

никельсодержащие, органосодержащие и др.

2. По режиму сброса и по концентрации все сточные воды можно разделить на две группы:

- постоянно поступающие промывные сточные воды, образующиеся при промывке изделий;

- периодически поступающие, отработанные концентрированные электролиты

Отработанные электролиты должны регенерироваться и возвращаться в производство. Проект регенерации электролитов разрабатывается в технологической части проекта.

Каждый случай направления отработанных электролитов на обезвреживание должен быть обоснован. Например, в. случае комплексного выделения и утилизации компонентов из промывных сточных вод и отработанных растворов.

3. Объем сточных вод определяется в технологической части проекта

и содержит расходы воды на промывные операции и уборку помещений

В том случае, если отработанные электролиты поступают на очистные сооружения, в задании на проектирование должны быть указаны состав, режим сброса, количество сбрасываемых электролитов и их полный химический состав.

Каждый вид стоков, как правило, канализуется по отдельным трубопроводам. При необходимости объединения сточных вод и канализования по одному трубопроводу следует учитывать возможность их смешивания, не допуская образования токсичных веществ.

4. Сети канализации могут прокладываться открыто, в лотках, по конструкциям здания или в подпольных химзащищенных каналах.

Трубы и арматура должны быть в коррозионно-стойком исполнении. Рекомендуется применять трубопроводы из полимерных материалов, стекла, фторопласта и др.

Возможно также применение, труб, футерованных полиэтиленом или гуммированных, а при соответствующем обосновании -- из нержавеющей стали или титана.

6.2. Очистка сточных вод. Подготовка воды.

Основной задачей, которую необходимо решать при проектировании очистных сооружений производственных сточных вод от цехов гальванопокрытий, является сведение к минимуму экологического ущерба, наносимого этими сточными водами.

В идеальном случае - это отсутствие сброса сточных, вод от указанных производств за счет создания водооборотных систем, а также полная утилизация и возврат в производство веществ, выделяемых из сточных вод в результате очистки.

В каждом конкретном случае необходимо прибегать к сочетанию различных методов и схем очистки. При этом, как правило, необходимо предусматривать возможность, которая позволит выбрать методы и схемы, обеспечивающие наибольшую степень решения проблемы при меньших капитальных затратах.

Основные существующие методы очистки: реагентный, ионообменный, электрохимический, озонирование, гальванокоагуляция, гиперфильтрация (обратный осмос), биохимический, сорбционный. Схемы очистки могут быть периодическими, непрерывными, смешанными.

Выбор схемы определяется методом очистки и объемом сточных вод. Схемы очистки для части стоков, предназначенных на сброс в канализацию, должны приниматься периодическими или смешанными.

В случае необходимости для выравнивания расходов и концентраций загрязнений необходимо предусматривать емкостное оборудование для усреднения промывных стоков. Время усреднения согласно [6] принимается в зависимости от метода очистки стоков, но не менее 2 ч.

В случаях использования или отдельной обработки отработанных электролитов следует предусматривать также емкостное оборудование для их сбора. При этом объем оборудования рассчитывается исходя из графика сброса отработанных электролитов, принимаемых на очистные сооружения, но не менее чем на удвоенный максимальный объем наиболее крупной технологической ванны.

В случае необходимости совместной очистки промывных сточных вод с отработанными электролитами для последних предусматривается обязательное дозирование в промывные воды.

Оборудование для приема и очистки сточных вод должно приниматься по возможности заводского изготовления химически стойкое или химзащищенное в зависимости от состава сточных вод, принятых методов и схем очистки.

Ниже представлены принципиальные технологические схемы очистки сточных и промывных вод, отработанных растворов и электролитов

6.2.1. Реагентные методы очистки сточных вод.

Реагентные технологии очистки сточных вод отраслей приборо и машиностроения до настоящего времени являются наиболее распространёнными (более 80%). Эти способы применяются практически во всех схемах, основанных на физико-химических методах очистки сточных вод или в виде отдельных технических решений в других методах для предварительного обезвреживания и очистки хромсодержащих стоков с большим содержанием фосфатов, высококонцентрированных фторсодержащих стоков и других.

Традиционно сточные воды производств защитных покрытий и печатных плат разделяют на следующие потоки; циансодержащие, хромсодержащие, фторсодержащие и кислотнощелочные.

Для обеспечения эффективной очистки предварительно производиться обработка отдельно цианистых- хром- и фторсодержащих сточных вод, после чего их нейтрализуют совместно с кислотно-щелочными стоками. Затем идёт стадия осаждения гидроксидов металлов, и других нерастворимых соединений, а при необходимости и доочистка на механических и сорбционных фильтрах,

На рис.6.1 представлена принципиальная схема реагентной очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

При объемах сточных вод до 30 $м^3$/ч обычно рекомендуется периодическая схема очистки, а при больших - смешанная или непрерывная.

Осаждение образующихся в процессе реагентной обработки нерастворимых соединений осуществляется в отстойниках (предпочтительно в тонкослойных полочных, можно в вертикальных с нисходяще-восходящим движением воды,).

Как показали многочисленные обследования очистных сооружений вопрос первичного осветления сточных вод в проектах прорабатывается недостаточно. Треть проектов выполнена с одним отстойником, в большей части проектов не решены вопросы рационального выпуска осадков, практически все отстойники приняты без элементов, улучшающих их гидравлику. В результате на действующих очистных сооружениях эффект осветления недопустимо низок. Между тем, освобождение стоков от твёрдой фазы(осадка) является важной частью всего процесса очистки. Аппаратурное оформление гравитационного процесса зависит от расхода воды, исходной концентрации взвеси иеё дисперсности.

При высоких концентрациях хлопьевидной взвеси (5-10г/л) целесообразно применять отстойники декантаторы периодического действия с достаточно «развитой» иловой частью

на 4-8 часовый приток сточных вод. 3-х секционный блок обеспечивает все фазы процесса: наполнение, отстаивание, удаление осадка. Эксплуатация декантаторов достаточно проста, эффект осветления достигает 90% и более. Сравнительно низкая влажность осадка (менее 90%) упрощает его обезвоживание. Поскольку удаление осадка из отстойников производиться после декантации осветлённой части жидкости, следует применять известные приёмы разрушения структуры осадка перед выпуском для облегчения этой операции.

Отстойники периодического действия могут с успехом применяться и при более низкой концентрации взвеси, особенно в схемах с дискретно действующими реакторами. Некоторое увеличение площади, занимаемой отстойниками, полностью окупается качественными показателями на линии доочистки и узле обезвоживания осадка.

Отстойники непрерывного действия следует применять в проточных схемах с незначительными колебаниями величины расхода и при концентрации взвеси в стоке менее 5г/л.

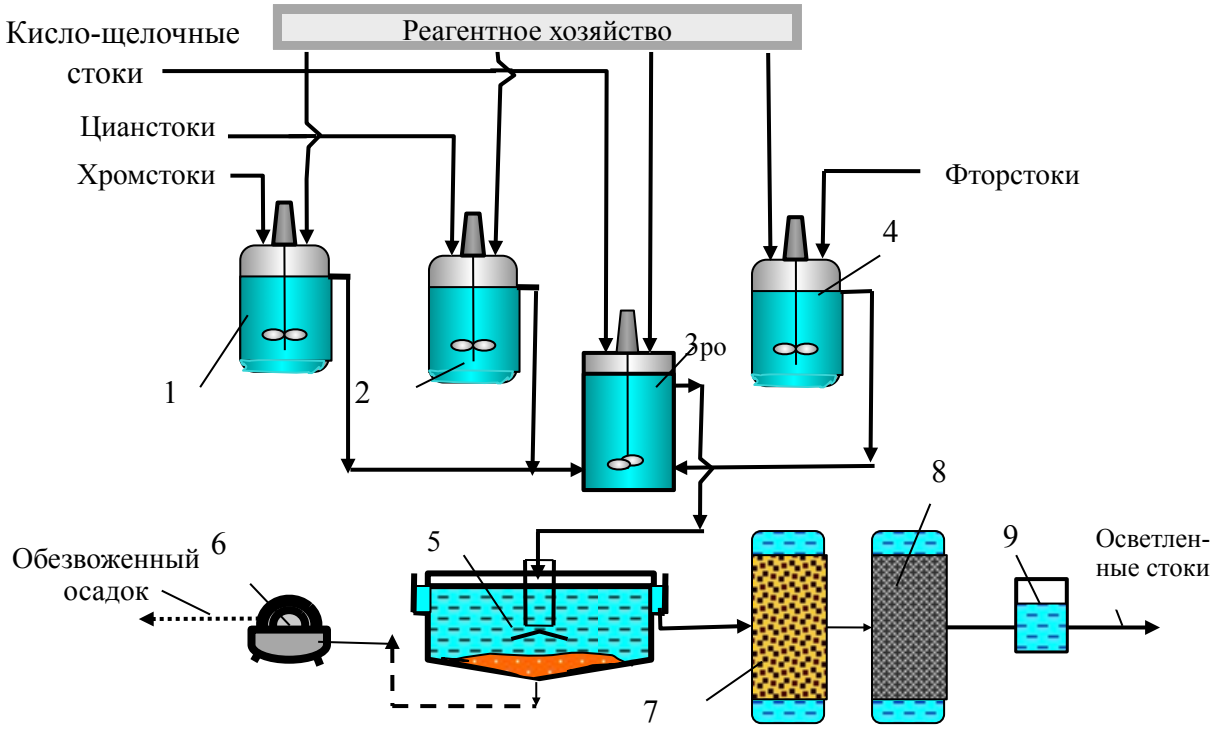


Рис. 6.1. Принципиальная схема обработки стоков реагентным методом

1- линия обработки стоков, содержащих Cr^{6+}; 2- линия бработки стоков, содержащих CN^{-}; 3- линия нейтрализации всех видов стоков; 4 - линия обработки стоков, содержащих фториды; 5 - блок осветления стоков; 6 – участок обезвоживания осадка; 7 – механические фильтры;

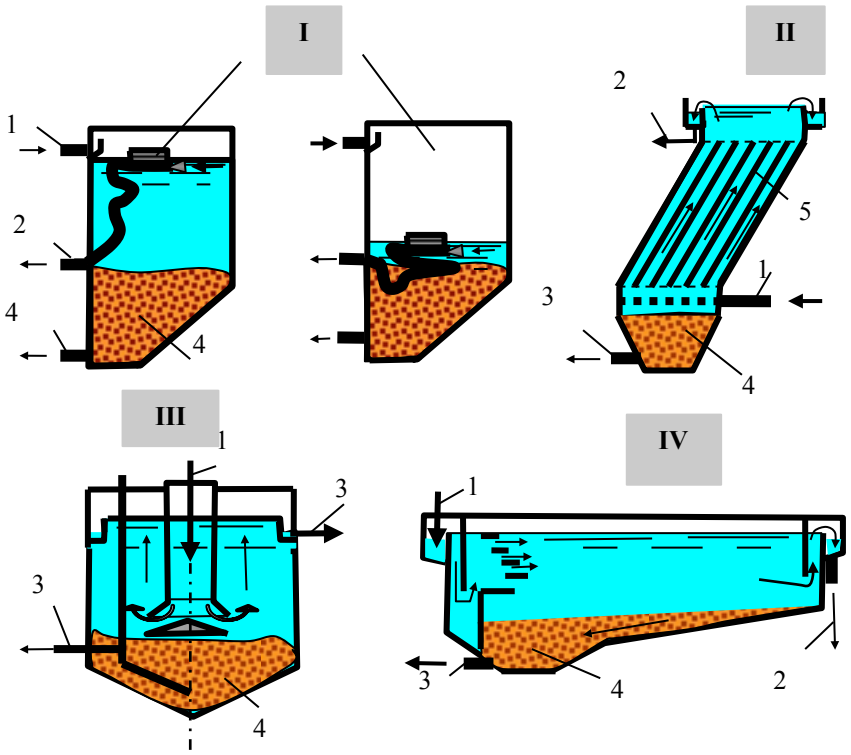
Количество отстойников определяется по расчёту, но не менее двух. В последнем случае один отстойник должен пропускать не менее 70% максимального часового расхода.

Выбор типа отстойника (рис.6.1.1) диктуется условиями компоновки сооружений, конструктивными, климатическими и др.

Во всех случаях необходимо отдавать предпочтение конструкциям с усовершенствованным распределением потоков на входе и на выходе из отстойников, предусматривать достаточный объём иловой камеры и надёжность систем удаления осадка.

Существенно облегчает эксплуатацию узла и самих отстойников выносной осадкоуплотнитель.

Тонкослойные отстойники в первую очередь используются для осветления жидкостей с монодисперсными, компактными частицами гидравлической крупностью от 0,7 см/сек. Эти отстойники весьма чувствительны к колебаниям расходов, требуют своевременного удаления осадка. Игнорирование этих особенностей в проектах привело к отрицательным результатам при эксплуатации. Тем не менее, оборудование отстойников полочными вставками всегда даёт повышение эффективности осветления на 20-30%, в том числе из счёт улучшения распределения потока. Величина межполочного пространства принимается конструктивно, но не более 200мм по вертикали. Длина пути от 1.5 до 2-х метров. Угол наклона 50-60^0. Направление сползания осадка попутное, встречное, поперечное, Отстойники выполняются многосекционными, каждая секция имеет свою осадочную часть.



I. – отстойники- декантаторы; II – полочный отстойник; III – вертикальные отстойники; IV – горизонтальные отстойники

1 – подвод воды; 2 – отвод осветлённой воды; 3 – отвод осадка; 4 – осадок; 5 –

Соотношение объёмов отстойной и осадочной части не менее 1:3. Объём осадочной части принимается равным 1-2 суточному объёму осадка. Конусная часть осадконакопителя выполняется с углом наклона 45-55%. При наличии отдельно стоящего илоуплотителя объём осадочной части может быть снижен на 1/3.

Частота «продувок» при этом увеличивается вдвое, чтобы избежать «зависания» осадка в межполочном пространстве. При конструировании полочных отстойников особое внимание необходимо уделять равномерному выпуску и отводу осветлённой воды.

Это достигается устройством распределительных решёток, зернистых гасителей струй, перфорированных труб с отражательными щитками у отверстий ,

Следует иметь ввиду очень малую продолжительность пребывания воды в межполочном пространстве. При этом исключается формирование несозревших хлопьев в агрегаты с достаточной гидравлической крупностью.

Повышение процессов осветления в отстойниках любой конструкции обеспечивается целенаправленной подготовкой взвеси. Существует ряд технологических приёмов

управления гидравлической крупностью хлопьев и прочностью их структуры:

- обеспечение оптимального градиента скоростей в зоне хлопьеобразования камеры реакции и времени, достаточного для созревания хлопьев;

- предотвращение разрушения хлопьев на пути к осветлителю за счёт исключения перекачки насосами;

- установка дополнительного специального хлопьеобразователя с механическим или гидравлическим перемешивание;

- введением флокулянтов перед осветлителями.

Наилучший результат даёт совмещение двух последних приёмов в зернистом хлопьеобразователе. Такая камера размещается непосредственно у впуска в отстойник. В качестве зернистой контактной среды целесообразно использовать плавающую загрузку из вспененного полистирола крупностью 30-50мм, высота слоя 0,5м. Для предотвращения всплывания загрузки, устанавливается металлическая решётка с антикоррозионным покрытием. При увеличении высоты слоя до 1м скорость повышается до 40м/час. Камера размещается в центральной трубе вертикального отстойника, а в горизонтальных – непосредственно в отстойной части. В силу особой геометрии тонкослойных отстойников в них несложно найти зону для размещения камеры хлопьеобразования.

Как будет показано в главе 11 отстойники с нисходяще-восходящим движением воды (рис.11.17.) имеют ряд преимуществ, связанных с самосмывом осадка в нисходящем модуле, дополнительным освобождением потока от части взвеси при перемене направления движения. Снижением скорости потока в восходящем модуле. Некоторое увеличение площади отстойника компенсируется снижением высоты отстойной и осадочной части.

Подбор проточных отстойников при проектировании линии сооружений для обработки сточных вод целесообразно вести по величине допустимой удельной нагрузки в $м^3$/час на 1 $м^2$ площади зеркала сооружений, исходя из характера осветляемой жидкости (минуя рутинный расчёт, рекомендуемый [5].

Такой подход в большей мере отвечает ориентации на максимальный часовой расход. Исключается весьма приблизительный показатель, особенно для тонкослойных отстойников – продолжительность отстаивания.

Удельные нагрузки $м^3$/час на $м^2$ для отстойников разного назначения и типа представлены в таблице 6.1

Таблица 6.1

Вспомогательная таблица для сопоставления отстойников разного назначения и типа**.**

Место отстойника в схеме или характер осветляемой системы.	Тип отстойника					
	Гори-зонталь-ный.	Горизон-тальный с полочной вставкой	Верти-кальный	Верти-кальный с полочной вставкой	Полоч-ный одно-поточ-чный	Полоч. 2-х по-точный
I. Общий сток гальванического производства	1,0	1,2	1,5	2,0	3,5	3,0
2. Общий сток гальваники и печатных плат	0,7	1,0	1,2	2,0	3,0	2,5
3. 0бщий сток производства печатных плат	0,5	0,7	1,0	1,5	2,5	2,0
4. Фторсодержащие промывные сточные воды	-	-	2,0	3,0	6,0	4,0

5. Стоки, содержащие механические загрязнения	-	-	2,0	-	6,0	4,0
6. Сток 1-3 с предварительным хлопьеобразованием	1.5	2,0	2,0	2,5	4,0	3,1
7, Сток 1-3 с предварительным хлопъеобразованием и флокуляцией.	2,0	3,0	3,0	4,0	6,0	5,0
Индекс остаточного загрязнения (отношение величины остаточной концентрации взвеси к лучшему варианту).	5	3	6	4	2	I

Для ускорения осветления нейтрализованных сточных вод рекомендуется добавлять к ним синтетический флокулянт - полиакриламид (в виде 0,1 %-ного раствора) в количестве 2÷5 г на 1 м^3 сточных вод в зависимости от содержания ионов металлов (чем меньше суммарная концентрация ионов металлов, тем больше доза флокулянта). Добавление полиакриламида к сточным водам рекомендуется проводить перед их поступлением в отстойник (после их выхода из камеры реакции).

Влажность осадка после отстойников 98÷99,5%. Для снижения влажности осадка рекомендуется дополнительное отстаивание в шламоуплотнителе в течение 3-7 суток. Влажность осадка после шламоуплотнителя 95÷97%. Осадок из шламоуплотнителя подается на узел обезвоживания (вакуум-фильтрация, фильтр-прессование, центрифугирование). Влажность осадка после вакуум-фильтра типа БОУ и БсхОУ составляет 80÷85%, после центрифуги типа ОГШ - 72÷79%, после фильтр-пресса типа ФПАКМ - 65-70%.

После отстаивания вне зависимости от того, куда направляется сток – в канализацию, или на доочистку, рекомендуется фильтрование на фильтрах с кварцевой загрузкой или двухслойной (кварц + антрацит) загрузкой. Скорость фильтрования принимается 8 м/ч. При сбросе отфильтрованного стока необходимо вводить дополнительные дозы серной кислоты, для обеспечения допустимых значений pH. [6].

6.2.1.1. Реагентная очистка циансодержащих сточных воды.

При реагентной обработке циансодержащих сточных вод производится окисление цианидов до цианатов с последующим их гидролизом.

Циансодержащие сточные вода гальванических производств, могут содержать в себе как простые цианиды: *NaCN; KCH; CuCN; $Fe(CN)_2$* и другие, так и комплексные: *$[Cu(CN)_3]^{2-}$, $[Cu(CN)_2]^-$ $[Zn(CN)_4]^{2-}$,$[Cd(CN)_4]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$* ; и другие.

Количество цианидов в сточных водах гальванических цехов варьируется в широких пределах: при наличии ванн улавливания - 2-30 мг/л, без ванн улавливания - до 150÷300 мг/л.

Для обезвреживания циансодержащих сточных вод применяются следующие реагенты:

- хлорсодержащие - хлорная известь *$CaOCl_2$*; гипохлорит кальция *$Ca(OCl\}_2$* ; гипохлорит натрия *NaOCl*; жидкий хлор *Cl_2;*

- кислородсодержащие - *0_2*; присутствие катализатора - активного угля; перекись

водорода H_2O_2; перманганат калия $KMnO_4$; озон – O_3.

Доза реагентов рассчитывается на основании химических реакций:

а) окисление гипохлоритом простых растворимых цианидов

$$CN^- + OCl^- \rightarrow CNO^- + Cl^- \quad (1)$$

б) окисление комплексных растворимых цианидов меди и цинка

$$[Cu(CN)_3]^{2-} + 7OCl^- + 2OH^- + H_2O \rightarrow 6CNO^- + 7Cl^- + 2Cu(OH)_2\downarrow, \quad (2)$$

$$[Zn(CN)_4]^{2-} + 4OCl^- + 2OH^- \rightarrow 4CNO^- + 4Cl^- + Zn(OH)_2\downarrow, \quad (3)$$

в) окисление жидким хлором простых цианидов (в щелочной среде)

$$CN^- + Cl_2 + 2OH^- \rightarrow CNO^- + 2Cl^- + H_2O$$

Реакции (1,2,3) протекают практически мгновенно при значении_pH более 12, но скорость их быстро падает при снижении pH (критическое значение pH=10,5).

При любом значении pH. сначала образуется хлористый циан *CNC1*, который так же опасен, как и цианистоводородная кислота. Начиная со значения pH=10,5 хлористый циан быстро гидролизуется по реакции

$$CNC1 + 2NaOH \rightarrow NaCI + NaCN + H_2O$$

Для устранения побочных реакций образования токсичного хлорциана по реакциям:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HOC1,\ 2CN + CI_2 \xrightarrow{HCl} 2CICN$$

Выделяемую *HC1* необходимо нейтрализовать постоянным добавлением щелочи.

Наличие в обработанной воде 2÷3 мг/л остаточного активного хлора является гарантией полноты окисления цианидов. Рекомендуемые дозы реагентов для окисления цианидов

Реагент	Теоретическая доза, мг/мг	Рекомендуемая доза, мг/мг	Время окисления, мин.	Примечание
1	2	3	4	5
Гипохлорит кальция	2,73 (Для соединений,содержащих медь – 3-18)	3,1÷3,5	5÷20	Доза может быть увеличена до 7 мг/л при нейтрализации соединений, содержащих медь
Хлорная известь	2,73	10÷5	5÷20	-
Гипохлорит натрия	2,73 (для соединений, содержащих медь -3,18)	3,1÷3,5	5÷20	Гипохлорит натрия хранить в сухом помещении. Объём приготовленного раствора не более, чем на одну смену
Хлор-газ	2,73	3,5	15÷20	Потери газообразного хлора составляют 5-10% фактического расхода. Полное завершение реакции гарантируется при наличии 2-3 мг/л остаточного хлора.
Озон	1,72÷1,85	2-÷2,1	15	Для промывных сточных вод.
				Отработанные электролиты при pH=11-12. При меньших значениях pH доза озона увеличивается в 3-4 раза.

приведены в таблице 6.2

Таблица 6.2.

Процесс обезвреживания цианидов предусматривает усреднение сточных вод, смешение с реагентами, контакт, контроль отсутствия цианидов в очищенной воде. После окисления цианидов дальнейшая обработка стоков осуществляется совместно с кислотно-щелочными сточными водами.

При обезвреживании цианидов на активном угле перед вводом реагентов следует проводить предварительное осветление на фильтрах с кварцевой загрузкой.

Окисление цианидов (контакт) при применении хлорсодержащих реагентов, перекиси

водорода или перманганата калия, как правило, следует проводить в реакторах периодического действия.

6.2.1.2. Железо-сульфатный метод обезвреживания цианистых стоков

Метод основан на переводе токсичных ионов циана в малотоксичные комплексные ионы $[Fe(CN)_6]^{4-}$ в слабощелочной среде.

При pH=7 и без подогрева образуется значительное количество токсичного осадка простого цианида железа:

$$2NaCN + FeSO_4 \rightarrow Fe(CN)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

При дополнительном введении в обрабатываемый сток $FeSO_4$ цианид железа взаимодействует с непрореагированными цианидами с образованием нетоксичной берлинской лазури:

$$2Fe(CN)_2 + 2NaCN + FeSO_4 \rightarrow Fe_2[Fe(CN)_6] + Na_2SO_4$$

Расход $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ составляет 5,36 мг на каждый 1 мг циана. Однако, для того, чтобы реакция протекала в нужном направлении, необходимо увеличить количество вводимого $FeSO_4$ в 4 и более раз. При этом остаточная концентрация циана 2 мг/л.

Количество образующегося осадка при обработке стоков железным купоросом составляет 20÷25 % от первоначального объёма стока. Осадок может обладать токсичными свойствами из-за наличия в нем захваченной части сточной воды с остаточными цианидами.

Этот метод мало распространен. Используется в случаях обработки отработанных растворов и электролитов. Можно обезвреживать циансодержащие шламы, тару и отходы производства. Остаточная концентрация цианидов (эффект очистки) не достигает ПДК и находится в пределах от 0,5 до 20 мг/л. Время очистки 2 часа.

6.2.1.3. Реагентная очистка сточных вод от шестивалентного хрома

В процессах нанесения защитных или декоративных хромовых покрытий, химической обработки (травление, пассивирование), при электрохимическом анодировании, при электрополировке стальных изделий в качестве ингредиентов технологических растворов используются соединения шестивалентного хрома - хромовая кислота и ее соли.

Очистка сточных вод от хрома производиться в два этапа: на первом осуществляется восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного, на втором

- осаждение трехвалентного хрома в виде гидроксида.

В качестве реагентов-восстановителей для перевода хрома из шестивалентного в трёхвалентный используются натриевые соли сернистой кислоты бисульфит натрия $(NaHSO_3)$, сульфит натрия (Na_2SO_3), метабисульфит натрия $(Na_2S_2O_5)$, дитионит натрия $(Na_2S_2O_4)$ а также соли двухвалентного железа $FeSO_4$ и $FeCl_2$.

Восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} происходит по реакциям:

бисульфитом натрия $NaHSO_3$

$$2H_2Cr_2O_7 + 3NaHSO_3 + 3\,HCl \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3NaCl + 5H_2O,$$

метабисульфитом натрия $Na_2S_2O_5$

$$2H_2Cr_2O_7 + 3Na_2S_2O_5 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 5H_2O$$

железным купоросом $FeSO_4$

$$Na_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 7H_2O + Na_2SO_4$$

бисульфитом аммония NH_4HSO_3

$$Na_2Cr_2O_7 + 6NH_4HSO_3 + 5H_2SO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2SO_4 + 2Na_2SO_4 + 8H_2O.$$

В случае нейтрализация обработанного потока хромсодержащих сточных вод совместно с кислотно-щелочными стоками, использование в качестве восстановителя бисульфита аммония, нежелательно. Как известно, в этих стоках помимо ионов хрома(III) присутствуют и ионы тяжёлых металлов, такие как медь, цинк, никель и др.

Применение этого реагента может привести к образованию устойчивых растворимых аммиакатных комплексов тяжёлых металлов *($[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Cr(NH_3)_6]^{+}$, $[Pb(NH_3)_8]^{2+}$ и др.)*, которые в осветлителях не задерживаются и транзитом сбрасываются в канализацию

Стехиометрические дозы реагентов-восстановителей рассчитываются на основании химических реакций. Фактические дозы зависят от концентрации хрома и pH среды.

Наибольшая скорость реакций восстановления достигается в кислой среде при pH=2÷3,5, что обычно требует дополнительного подкисления сточных вод водными растворами кислот.

На графиках рис. 6.2, 6.3 приведены удельные расходы, бисульфита и сульфита натрия в зависимости от величины pH для восстановления одной весовой части шестивалентного хрома при обработке сточных вод с различной исходной концентрацией Cr^{6+} и различной величиной pH. При применении в качестве восстановителя гидросульфита натрия $Na_2S_2O_4$ и пиросульфита натрия $Na_2S_2O_5$ удельные дозы принимаются в 1,8 раза меньше, чем сульфита натрия.

В случае применения железного купороса $FeSO_4$ для восстановления 1мг *Cr(VI)* до *Cr(III)* требуется до 16 мг $FeSO_4$, причём получается большое количество осадка, плохо отдающего влагу. Плохая фильтруемость осадка должна учитываться при использовании вакуум-фильтров. Более предпочтительны для таких целей пресс-фильтры.

При проведение процесса восстановления хрома (VI) необходимо поддерживать в реакционном объёме оптимальную дозу реагент-восстановителя Так по данным [3] . передозирование рагента- восстановителя даже на 10% приводит к образованию комплексных солей трехвалентного хрома и серной кислоты, которые не полностью разрушаются при последующей нейтрализации сточных вод.

Ряд авторов, в частности НПО Литстанкпроект (подробно в гл 6.2.1.5), в качестве реагентов-восстановителей предлагает использовать отходы металлического железа (в виде стальной стружки, скрапа и т.п.), из которых электрохимическим путём получают реагент – фери - ферогидрозоль. При смешении его со сточными водами происходит восстановление шестивалентного хрома и соосаждение также других тяжёлых металлов. По утверждению авторов для реализации этого метода не требуется затрат щелочных реагентов.

Известны и другие методы использования обезжиренной с стружки для восстановления хрома (VI). Подкисленные до pH=2 сточные воды фильтруют через находящийся в реакторе слой железной стружки при постоянном барботировании воздухом.

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:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^{+} \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$H_2Cr_2O_7^{2-} + 3Fe(OH)_2 + 4H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3 + 3Fe(OH)_3\downarrow + 2OH^{-}$$

Недостатком использования сульфата железа, а также железосодержащих суспензией в качестве реагентов-восстановителей по сравнению с солями сернистой кислоты является более чем 4-кратное увеличение объема образующихся при последующей нейтрализации осадков, поскольку на 1 массовую часть осадка гидроокиси 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)

Традиционно очистка стоков от хрома предусматривает следующие стадии: усреднение, восстановление шестивалентного хрома до трёхвалентного, нейтрализацию и отстаивание в осветлителях.

Нейтрализация хромсодержащих стоков и их осветление, как правило, производится совместно с другими стоками, но может осуществляться и самостоятельно.

При этом процесс идёт по реакции $Cr^{3+} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow$.

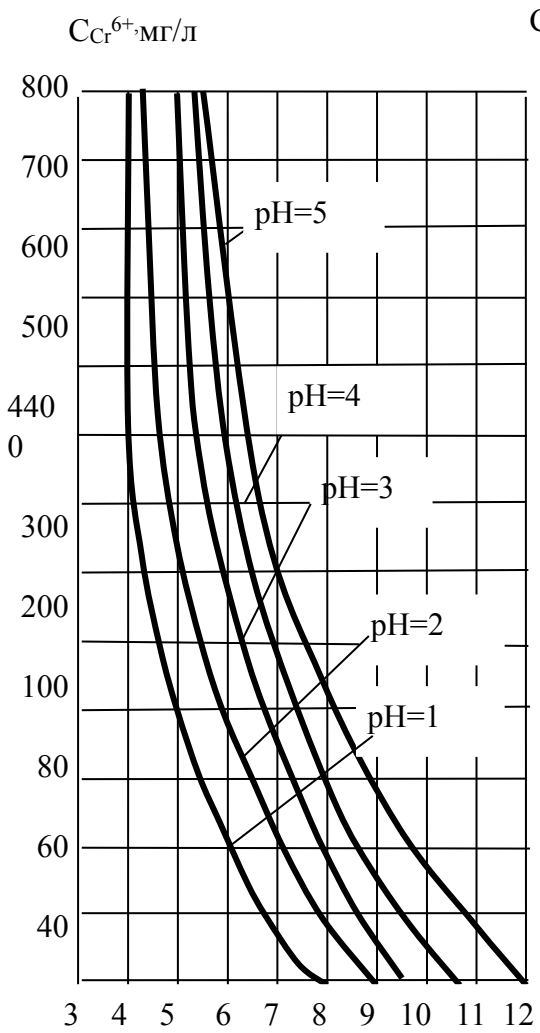


Рис. 6.2. Удельная доза бисульфита натрия, мг/л

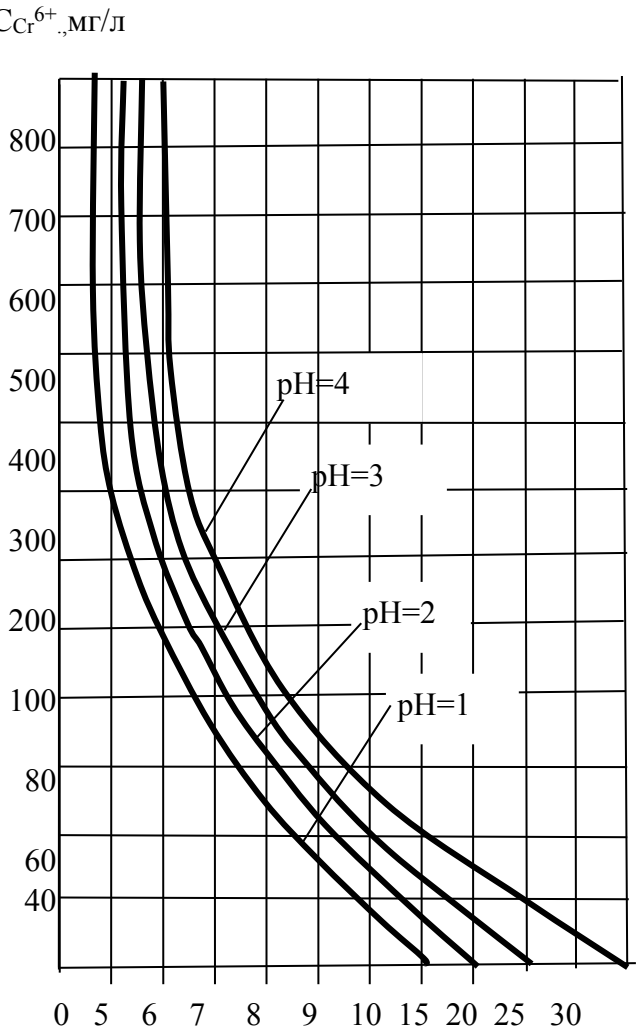


Рис. 6.3. Удельная доза сульфита натрия, мг/л

Для нейтрализации обычно используют известковое молоко, в более редких случаях - соду и едкий натр. Более высокий эффект осветления достигается при обработке известковым молоком. Использование дорогостоящих соды и едкого натра, ряд авторов объясняют сложностями утилизации гальваношламов в металлургической промышленности. Оптимальная величина pH для осаждения $Cr(OH)_3$ составляет 8,5÷9.

При выходе за эти пределы растворимость $Cr(OH)_3$ увеличивается и, как следствие, ухудшается полнота извлечения гидроокиси хрома из сточных вод.

При pH>12 амфотерная гидроокись Cr^{3+} в избытке едкой щелочи образует растворимые хромиты:

$Cr(OH)_3 + 3NaOH \rightarrow Na[Cr(OH)_6]$, или $Cr(OH)_3 + 3OH^- \rightarrow [Cr(OH)_6]^{3-}$.

Реагентная обработка хромсодержащих стоков в зависимости от объема обрабатываемых стоков может осуществляться на установках проточного и периодического действия. Иногда хромсодержащие сточные воды нейтрализуют отдельно от сточных вод других видов.

Согласно нормативных документов [6] необходимое время контакта, для перевода шестивалентного хрома в трёхвалентный составляет 30 мин., время контакта с известью – не менее 15 мин.Принципиальная схема очистки хромсодержащих сточных вод реагентным методом представлена на рис.6.3.

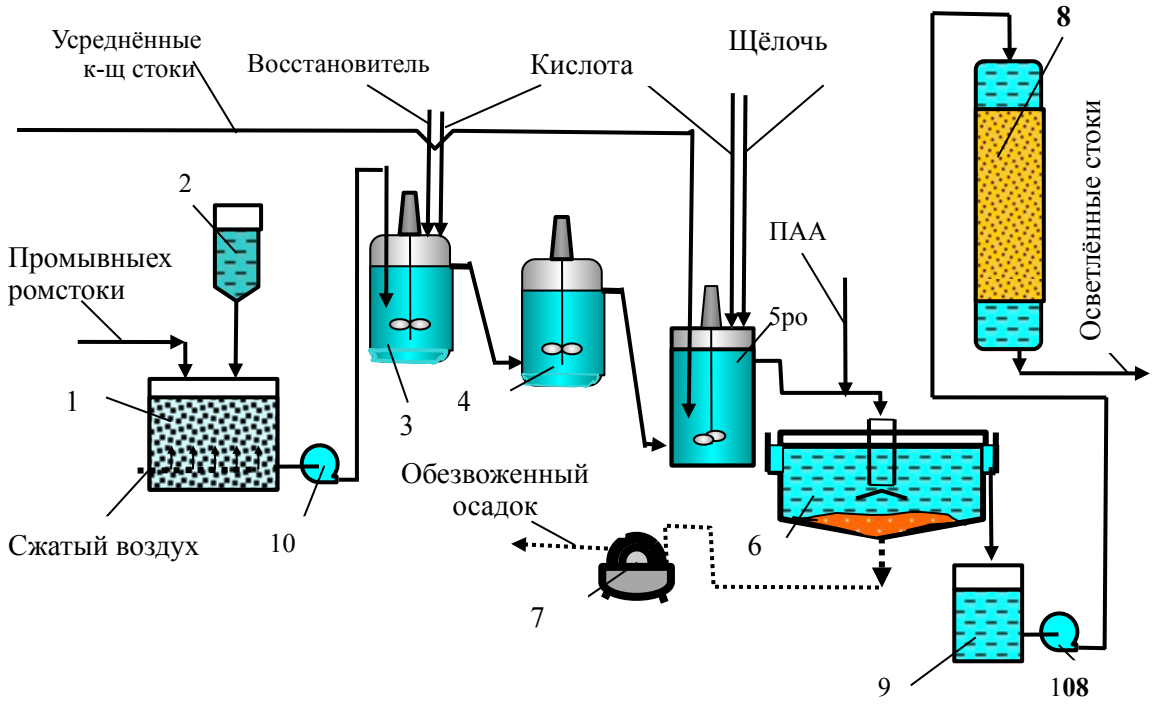


Рис. 6.3. Принципиальная схема очистки хромсодержащих сточных вод реагентным методом

1 – усреднитель хромстоков; 2 – дозатор отработанных технологических растворов, содержащих хром(VI); 3 – смеситель хромстоков; 4- реактор хромстоков; 5 – реактор– нейтрализатор всех видов стоков; 6 - первичный осветлитель; 7 – узел обезвоживания осадка; 8 –фильтр глубокого осветления стоков; 9 – приёмная ёмкость;

6.2.1.4. Реагентная очистка кислотно-щелочных стоков.

В основу реагентного метода очистки кислотно-щелочных стоков положена их нейтрализация с последующее выделением гидроксидов тяжелых металлов и других нерастворимых взвесей в осветлителях.

Метод состоит из следующих стадий усреднение сточных вод, смешение и контакт их с реагентами, хлопьеобразование и выделение из сточных вод нерастворимых соединений.

В качестве реагентов используются те, которые образуют в сточных водах малорастворимые соединения. Совместно или вместо покупных реагентов, необходимо использовать и не утилизируемые в основном производстве отработанные кислые и щелочные растворы. Для нейтрализации кислот и высаждения металлов в настоящее время чаще всего применяется известковое молоко как самый доступный, и более дешевый реагент.

Содопродукты, дорогостоящие и дефицитые химикаты, в реальных системах очистки

промстоков практически не примененяются

В [6] приводится утверждение В.В.Ковалева, что кальций содержащие осадки, практически не поддаются утилизации, так как при высокотемпературной обработке они, например, в производстве стройматерйалов при добавлении в шихту декарбонизуются с образованием локальных, распределенных в материалах частиц окиси кальция, которые при взаимодействии с водой вновь образуют вымываемые гидроксиды,за счет чего снижается прочность изделий, не подтверждается проведенными нами исследованиями. Поэтому применение реагентных методов для очистки кислотно-щелочных стоков должно быть ограничено [6].

Это утверждение проведенными нами исследованиями и тщательной проверкой с соответствующими заключениями соответствующих Белорусского НИИ санитарии и гигиены, не подверждается.(см. гл.12)

Нормативные документы, в частности [6] рекомендуют принимать дозу по активной окиси кальция на 5-10 % больше расчетной.

Для осаждения гидроокисей в осадок можно воспользоваться рис.6.4. и данными Союзэлектропроект, а также справочника по аналитической химии (под ред.Лурье Ю.Ю.), pH сточных вод следует поддерживать в значениях, указанных в таблице 6.2. [6].

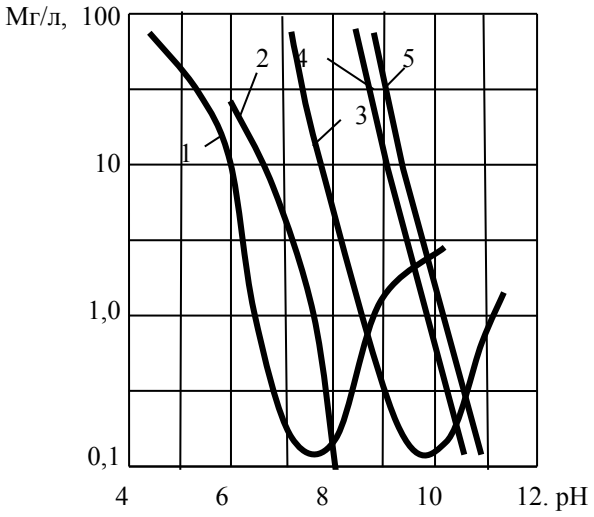


Рис. 6.4. Кривые осаждения металлов традиционно применяемыми реагентами в фильтрованной пробе без учёта эффекта соосаждения

Приведенные в табл.6.2 значения являются ориентировочными, могут меняться в зависимости от сочетания различных веществ и уточняются в процессе эксплуатации.

Таблица 6.2

Эффективность осаждения по металлу в зависимости от pH

Гидроокись	pH макси-мального выделения	Остаточная концентрация по металлу, мг/л	pH начала образования гидроокиси	pH растворения гидроокиси	Произвединие растворимости, ПР

$Cr(OH)_3$	8,75	0,05	7	11	$6,3\cdot10^{-31}$
$Fe(OH)_2$	8,0÷9,5	0,3÷1	7	13.5	$8\cdot10^{-16}$
$Ni(OH)_2$	9,25÷10	0,25÷0,75	6	-	$2\cdot10^{-15}$
$Zn(OH)_2$_	8,0÷10,5	0,05	5,2	12-13	$1.2\cdot10^{-17}$
$Cu(0H)_2$	8,0÷9,0	0,053	5,3	Более 9	$2\ ,2\cdot10^{-20}$
$Cd(OH)_2$	8,5÷0	2,5	7,2-8,2	-	$2,\ 2\cdot10^{-19}$
$Be(OH)_2$	9,8	-	6,8	13	$2\cdot10^{-14}$
$Co(OH)_2$	-	0,32	6,0÷7,7	-	$6,3\cdot10^{-15}$
$Pb(OH)_2$	8.4	0,05	6	-	$5,0\cdot10^{-16}$
$Ca\ F_2$	8,5	16÷18	-	-	$4\cdot10^{-11}$
$CaCO_3$	8.5÷9	0.5	-	-	$3,.8\cdot10^{-9}$
$CaSO_4$	10÷10,2	650	-	-	$2,5\cdot10^{-5}$
$Fe(OH)_3$	3,6	0,3÷0,5	3,9	14	$1\cdot10^{-17}$
$Al(OH)_3$	6	0,1÷0,5	3,7	8,5	$1\cdot10^{-32}$
$Sn(OH)_2$	3,2	-	2,3	10	$6,3\cdot10^{-27}$
$Bi(OH)_3$	-	1,4	-	-	$3,2\cdot10^{-32}$
$NaAlF_6$	6,8÷7,5	0,5	-	8,5	$4,1\cdot10^{-10}$

Обезвреживание и нейтрализация кислотно-щелочных стоков могут производиться на установках периодического, смешанного иди непрерывного действия в зависимости от количества стоков. Время усреднения принимается в соответствии с графиком притока сточных вод и колебаний в них концентраций вредных веществ, но не менее 2 ч.

Время контакта сточных вод с реагентами в реакторах (камерах реакции) принимается

не менее 30 минут. Время отстаивания в горизонтальных или вертикальных отстойниках менее 2 ч. Для тонкослойных отстойников время принимается до расчету в зависимости от принятого расстояния между полками.

Для улучшения эффекта отстаивания рекомендуется (табл. 6.3) предусматривать подачу 0,1 %-ного раствора полиакриламида.

Удельный расход ПАА следует принимать по табл.6.3, рекомендуемой [2]

Таблица 6.3.

Удельный расход ПАА

Концентрация осадка , г/м^3	П А А					
	активного, г/м^3	товарного 8%-ной активности	водного раствора, л/м^3 , активной крепостью, %			
			0.5	0,7	I	2
1÷5	0,5	6,3	0,1	0,07	0,05	0,025
5÷10	0,6	7,5	0,12	0.09	0,06	0,08
10÷20	0,7	8,7	0,14	0,1	0,07	0,035
20÷30	0,8'	10	0,16	0,11	0,08	0,04
30÷40	0,9	11,2	0,18	0,13	0,09	0,045
40 и выше	I	12,5	0,2	0,14	0,1	0,05

После отстаивания, независимо от того, куда направляется сток-в канализацию, или на доочистку, рекомендуется предусматривать фильтрование на фильтрах с кварцевой или двухслойной загрузкой (кварц+антрацит), Скорость фильтрации принимается равной 8м/ч.

При сбросе отфильтрованного стока в канализацию необходимо вводить дополнительные дозы серной кислоты для обеспечения допустимых значений pH.

6.2.1.5. Очистка сточных вод с использованием фери-феро гидрозоля

Метод разработан НПО "Литстанкпроект;" (г. Вильнюс), Эта разработка в последнее время активно продвигается на рынках РБ. Сущность метода в отличие от метода электрокоагуляции, заключается в том, что коагулянт-сорбент готовится не в проточном электролизёре, в момент прохождения через него сточной жидкости, а отдельно в специальном генераторе сорбента и потом дозируется в промывные воды. Коагулянт-восстановитель - электрогенерированную закись железа(II) получают в генераторе сорбента из стальных отходах производства.

Наиболее характерные недостатки этого метода проявились при внедрении его на Брестком заводе «Металлист»:

-формирование потоков выполнено нерационально. Объединение промывных хромсодержащих сточных вод приведёт, к неизбежному снижению концентрации хрома, (VI) в объединённом потоке. В соответствии с законом действующих масс потребуется соответствующее увеличение потребности в зарязняющем стоки железа(II). Выделение же хромсодержащего стока в отдельный поток, даже с использование установок для генерации сорбента, многократно сократит расход электроэнергии и неоправданное загрязнение стоков железом (II) а также капитальные и эксплуатационные затраты.

-сомнительно и объединение в один поток всех кислых ОТР и ОТР, содержащих хром(VI). Как известно, азотная кислота является сильным окислителем. В смеси кислот она будет окислять присутствующие в травильных растворах железо(II) т.е. активно снижать его восстановительные свойства, чем способствовать неоправданной генерации железа(II) энергоёмкими генераторами сорбента. Более того создаётся реальная угроза окисления азотной кислотой восстановленного хрома (Ш) до хрома(VI);

-невозможна гарантированная очистка стоков от хрома(VI) из-за отсутствия системы автоматического регулирования полноты восстановления хрома(VI). Известно, что сигнализатор хрома(VI) выходит из строя при наличии железа(III)» неизбежно присутствующего в обрабатываемой смеси. Химические анализы не решат проблему "проскоков." хрома(VI), т.к. они будут только фиксировать факт проскоков;

- взрывоопасность установок в связи с выделением значительных количеств водорода и соответственно удорожание оборудования и строительных конструкций, связанное с приобретением взрывобезопасных вентиляторов, двигателей, монтаж специальных силовых разводок и т.п.;

- повышенный расход остродефицитного и дорогостоящего щелочного реагента (*NaOH*). Известно, что для полного осаждения избыточного гидроксида железа(II) необходимо поддерживать pH, соответствующий полному осаждению, т.е. не ниже pH=9.5.

-высокий pH при долгом и плохом размешивании в присутствии едкой щёлочи, создаёт реальную угрозу частичного растворения амфотерной гидроокиси хрома, то есть очистка от хрома может стать бессмысленной;

- десорбция ионов тяжёлых металлов с гидроксидных железосодержащих осадков в осветлителях, подтверждённая опытом эксплуатации многочисленных очистных сооружений и исследованиями ВОДГЕО [6]

- большие объёмы осадка. Они в 3-4 раза превышают объёмы осадка, образующиеся в худших реагентных схемах; Это объясняется большими количествами двухосновного и трёхосновного железа, вводимых в процессе очистки в обрабатываемый сток. Согласно [6] не мене 3,5 в.ч. железа(П) на восстановление I в.ч.. хрома и по 2,5...3,3....3,5; 5,0; 5,6 железа(II) для осаждения цинка, меди, никеля соответственно.

- низкая эффективность очистки стоков от растворённых солей (хлоридов, сульфатов и

т.п.). Более того, эта технология предусматривает введение в сточные воды хлоридов при подсолении стоков поваренной солью для повышения электропроводности.

- неизбежное наличие ёмких усреднителей со временем пребывания стоков в них не менее смены и высокие энергозатраты на перемешивание;

- высокая энергоёмкость. На получение 1 г-.экв. железа(II) при 100% КПД расходуется около 96500 кулонов электричества» Фактический КПД на практике не выше 60%;

- высокая трудоёмкость изготовления стружечных пакетов, низкий коэффициент использования пакетов. Сложности с удалением гидроксидных загрязнений из стружечной загрузки в реальных условиях эксплуатации.

- постоянные короткие замыкания выпрямителей.

- сложности с обезвоживанием осадка. Осадок, содержащий значительные концентрации железа очень плохо обезвоживается на вакуум-фильтрах.

6.2.1.6. Очистка фторсодержащих сточных вод регентным способом

При концентрациях фтора более 50 мг/л традиционно реагентная очистка промывных фторсодержащих стоков, производится в два этапа

На рис.6.5 представлена принципиальная схема реагентной обработки промывных и.

На первом этапе сток обрабатывается известью при pH = 10,5÷11 и отстаивается с доведением концентраций по фтору до 20÷40 мг/л.

На втором этапе сточные воды обрабатываются либо раствором сернокислого алюминия при pH =6,0÷7,0 , либо раствором двухосновного фосфорнокислого натрия $NaH_2PO_4 \cdot 12H_2O$, или суперфосфата $Ca_3(PO_4)_2$ в щелочной среде.

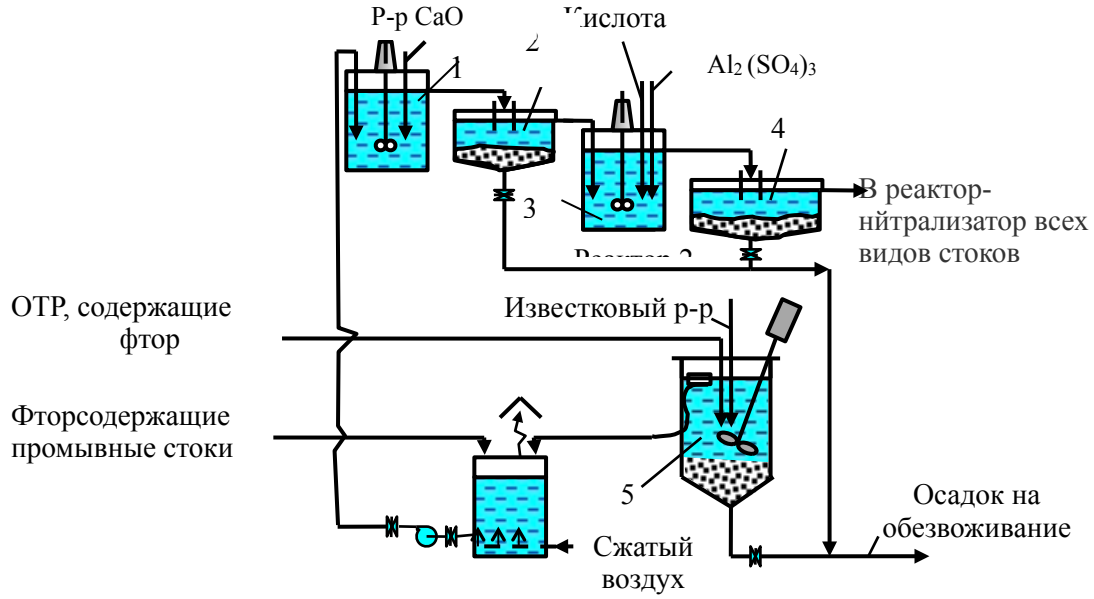


Рис 6.5. Принципиальная схема обработки фторсодержащих сточных вод

1 - Реактор 1-ой ступени; 2 – отстойник 1 – ой ступени; 3 - реактор 2-ой ступени; 4 – отстойник 2 – ой ступени; 5 – реактор- декантатор фторсодержащих ОТР; 6 – приёмная ёмкость промывных фторсодержащих стоков

После второго этапа также производится отстаивание в результате которого содержание

фторидов в стоке снижается до1,5мг/л..

Необходимая доза извести в пересчете на CaO на первом этапе составляет 1,5 мг на I мг фторид-иона.

Необходимая доза сернокислого алюминия на втором этапе зависит от концентрации свободных и связанных фторидов и pH стока в момент обработки.

При значениях pH ниже5,5 связанные фториды остаются в растворимом виде и не вступают в реакцию с алюминием

В нейтральной среде (pH = 6,0÷7,0) все фториды вступают во взаимодействие с сернокислым алюминием и обеспечивает очистку до 1,5 мг/л фтора. Расчетная доза сернокислого алюминия составляет 50 мг $Al_2 (SO_4)_3$ на I мг фтора.

При фосфатной обработке фторсодержащих стоков на втором этапе доза фосфатных реагентов рассчитывается по реакции с 5÷10 % увеличением по иону HPO_4^{2-}.

$$3HPO_4^{2-}+5Ca^{2+} + 3OH^- + F^- \rightarrow Ca_5F(PO_4)_3\downarrow + 3H_2O$$

Для поддержания щелочной среды в этом случае добавляют известь в виде 5 %-ного по *CaO* известкового молока в количестве 1000 мг/л при использовании реагентов $Na_2 HPO_4 \cdot 12H_2O$ и 500 мг/л при применении $Ca_3 (PO_4)_2$

Извлечение фтора при начальной концентрации менее 50 мг/л производится так же, как и на втором этапе извлечения фтора из сточных вод,

Время контакта сточных вод с известью на первом этапе принимается не менее 15 мин, на втором этапе с сернокислым алюминием. не менее 20мин. А с реагентами при фосфатной обработке – не менее 1,5 ч.

Время осветления сточных вод на первом этапе - 2 ч., на втором - 4 ч.

Лучшие результаты очистки от фторидов достигается при применении осветлителей со взвешенным слоем осадка. Объем осадка зависит от концентрации фтора и может составлять до 12 % объема стоков.

В случае обезвреживания отработанных растворов плавиковой кислоты очистку следует производить известью – пушонкой или 20 %-ным раствором известкового молока.

Процесс нейтрализации отработанных растворов идёт с наибольшим эффектом при pH=11÷11,3.

Повышение или понижение указанных пределов величины pH ведёт к повышению концентрации фтора в осветлённой воде.

6.2.1.7. Выводы:

Реагентные методы при традиционных подходах обладают рядом серьёзных недостатков:

- необходимость введения значительно больших, против стехиометрических, доз реагентов;
- увеличение солесодержания сточных вод после их очистки;
- большие объёмы осадков и соответственно затраты на их обработку;
-безвозвратные потери ценных компонентов, находящихся в захороненных осадках;
- невозможность достижения ПДК по многим из загрязняющих их ингредиентов при сбросе их в канализацию без последующей дорогостоящей доочистки.

6.2.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

К электрохимическим методам очистки сточных вод относятся ; электрокоагуляция, электролиз, а также в какой-то степени и гальванокоагуляция. Очень часто электрохимические методы очистки ошибочно пытаются противопоставлять реагентным.

Электрохимические методы являются разновидностью реагентных методов, при которых реагенты получаются в результате применения электроэнергии [6].

Так например, при обработке стоков, содержащих хром(VI), в качестве реагента-восстановителя используется железо (II), получаемое в результате растворения железных анодов. При этом очень часто для повышения электропроводности воды используют реагент - поваренную соль. Поваренная соль используется и для получения методом электролиза реагентов – окислителей (гипохлорит натрия и др.), применяемых для обезвреживаний циансодержащих сточных вод и др.

Электрохимические методы очистки сточных вод основаны на использовании электрической энергии при проведении процесса электролиза водных растворов электролитов. В процессе участвуют: раствор электролита – проводник второго рода; электроды – проводники первого рода, погружённые в раствор; внешний источник тока с токопроводами.

При электролизе протекают окислительно-восстановительные процессы; на аноде окисление, на катоде – восстановление. Окислительно- восстановительные процессы могут сопровождаться образованием твёрдых или газообразных веществ. При этом материал электродов может растворяться и не растворяться. В процессе электролиза в объёме раствора изменяется pH среды, Eh системы. При этом примеси воды претерпевают различные фазово-дисперсные превращения.

Анодные и катодные продукты в момент их образования обладают большими запасами химической энергии и широко используются для воздействия на примеси,

В объёме электролита под влиянием электрического поля происходит ряд превращений, таких как коагуляция и флокуляция коллоидных частиц, изменение валентности ионов при окислительно-восстановительных реакциях с участием примесей воды; формирование твёрдой, газообразной и жидкой фаз, деструкция сложных органических загрязнений, сорбция и др.

Таким образом, физико-химический метод очистки отличается многостадийностью и относительной сложностью происходящих в аппаратах явлений. Далеко не во всех случаях удаётся объяснить механизм протекания отдельных стадий, а следовательно и управлять процессом обработки в целом.

Электрохимические методы очистки стоков, за исключением метода гальванокоагуляции, являются достаточно энергоёмкими и применение их в каждом конкретном случае должно быть обосновано технико-экономическими расчётами (эффективностью), либо отсутствием других более эффективных методов очистки для данного вида стоков [6].

Тем не менее, семейство аппаратов для реализации электрохимических процессов продолжает множиться. В зависимости от технологических и конструктивных особенностей число этих аппаратов уже превысило несколько сотен.

Кроме того, они вошли в качестве элементов в ряд комплексных установок типа «ЭТО», «ЭЛИОН» и др.

Поскольку привести их всех в настоящей книге невозможно (да и нет необходимости), ограничусь несколькими наиболее часто используемыми проектировщиками.

6.2.2.1. Электрокоагуляционные методы очистки стоков

Метод электрокоагуляции основан на множестве физико-химических процессов, протекающих в водных растворах под воздействием постоянных электрического тока и электрических полей. В результате этих воздействий происходит превращение примесей коллоидной степени дисперсности до грубодисперсного состояния.

Этот метод достаточно разработан и широко внедрен в практику обработки стоков, содержащих тяжёлые металлы, фтор, красители и другие органические примеси.

6.2.2.1.1. Очистка хромсодержащих сточных вод

Из всех электрохимических методов при обработке стоков, содержащих хром (VI), этот метод наиболее часто используется. При этом главным элементом схем являются электрокоагуляторы с растворимыми электродами. Они используются для анодного окисления и катодного восстановления.

В результате электролитического растворения стальных анодов при pH>2 образуются ионы Fe^{2+} по следующей схеме:

$$Fe^0 + OH^- \leftrightarrow FeOH^+_{(адс)} + e^- ;$$

$$FeOH_{(адс)} + OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_{2(адс)};$$

$$Fe(OH)_{2(водн)} \leftrightarrow FeOH^+ + OH^-;$$

$$FeOH^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + OH^-$$

Одновременно с этими процессами ионы Fe^{2+}, а также гидроксид железа (II), способствуют химическому восстановлению Cr^{6+} *до* Cr^{3+} по реакциям:

при pH< 5,5 $Cr_20_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

при pH≥ 5,5 $Cr_2O_7^{2-} + 3Fe(OH)_2 + 4H_2O \rightarrow 3Fe(OH)_3 + 2Cr(OH)_3 + 20H^-$.

Некоторое количество CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$ -ионов восстанавливается до ионов Cr^{3+} в результате катодных электрохимических процессов:

катод $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

$$Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightarrow 2Cr(OH)_3 + 5OH^-$$

Выведенные электрохимическим путём в раствор металлы помимо восстановительного потенциала отличаются высокой дисперсностью и сорбционной активностью. Вследствие этого частицы загрязнений, потерявшие устойчивость в электрическом поле, сорбируются на поверхности оксигидратов. Интенсифицируются также коагуляционные процессы.

Конечный эффект напрямую связан с успешным протеканием процесса растворения металлов электродов и с перемещением их из приэлектродного слоя в объем раствора.

Для этих целей разработан ряд конструктивных мер: встряхивание, вибрация, повышение скорости движения воды в межэлектродном пространстве продувка газом, очистка поверхности механическим устройством и др.

Следует иметь в виду, что на этот процесс также влияет pH среды, температура жидкости, ионный состав системы, структура металла электродов и состав примесей в них,

Многофакторность процесса затрудняет эксплуатацию реальных сооружений и практически делает невозможным его автоматизацию.

Наибольшее распространение получили электрокоагуляторы с пакетом вертикальных электродов из листового металла для электрохимического восстановления хрома (V1) до хрома (III).

Метод электрокоагуляционной обработки хромстоков рекомендуется применять при расходе сточных вод до 50 м^3/ч, концентрации хрома (VI) в исходном стоке не выше
100 мг/л, исходной величине pH=3,5-7

Допускается присутствие в этих стоках наряду с ионами хрома(VI) и ионов других тяжёлых металлов (*Ni.Zn.Cu.Cd* и др.) с концентрацией каждого из них до 30 мг/л При этом концентрация ионов хрома должна превышать 50% от суммарной концентрации ионов других металлов.

Согласно [2] при концентрации ионов шестивалентного хрома 100мг/л и при суммарной концентрации других тяжёлых металлов более 1 г/л добиться достаточно полного удаления

их даже при значительном увеличении затрат металла и электроэнергии невозможно.

В связи с этим после электрохимической обработки для осаждения Cr^{3+} в виде $Cr(OH)_3$ и других гидроксидов тяжёлых металлов в сточные воды добавляются щелочные реагенты

При этом величина pH должна соответствовать максимальному осаждению гидроксидов тяжелых металлов .

В процессе электрокоагуляции происходит пассивация электродов. Пассивацию вызывают присутствующие в обрабатываемо воде ионы NO^{3-},PO_4^{3-},NO^{2-}, CO_3^{2-}.

При концентрации ионов тяжёлых металлов ниже 40мг/л во избежание пассивации пластин в широком диапозоне pH необходимо введение хлорид-ионов в количестве не менее 50 мг/л.

Принципиальная схема такой установки приведена на рис. 6.6.

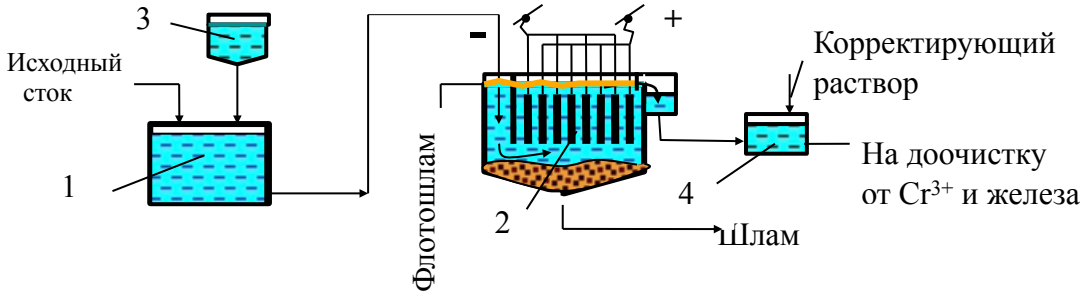


Рис.6.6. Принципиальная схема электрокоагуляционной очистки
1 – сборник усреднённых хромстоков; 2 – электрокоагулятор;

Метод электрохимического восстановления хрома с применением нерастворимых анодов используется для обезвреживания стоков с большими концентрациями Cr^{6+} более 2 г/л. В присутствии ионов Fe^{3+} катодный процесс восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+}интенсифицируется и одновременно ингибируется анодный процесс окисления Cr^{3+} до Cr^{6+}. Электролиз ведется в бездиафрагменном напорном аппарате периодического действия со свинцовыми анодами или *Pb—Sb*-сплава. После электрохимической обработки к сточным водам добавляются щелочные реагенты для осаждения Cr^{3+} в виде $Cr(OH)_3$; выход Cr^{3+} по току составляет 70—90 % •

В различных литературных источниках приводятся различные методики расчёта удельного расхода электроэнергии W на обработку сточных вод. Так, например, в источнике [2]

$$W = \frac{IUt}{1000 \times V} \text{ кВт.час/м}^3$$

где I – величина тока, А;

U – напряжение на электролизёре, В

t - время обработки сточных вод, ч;

V – объём обработанной воды,

Обработку сточных вод следует производить при анодной плотности тока в интервале 250÷300 А/м^2.

При обработке сточных вод, содержащих 30÷60 мг/л хрома(VI) в электролизёрах проточного типа W обычно составляет 2÷6 кВт.час/м^3. Андная плотность тока i определяется по формуле

$$i = \frac{I}{S_a}$$, где S_a – общая рабочая плотность анодов, м^2

При наличии в сточных водах одного компонента величину тока *I. A*., можно определять по формуле[5]:

$$I = q_W \times C_{cn} \times q_{cur}$$

где q_w - производительность аппарата м/ч;

C_{cn} – исходная концентрацияудаляемого компонента. г/м^3;

q_{cur} – удельный расход электричества, необходимый для удаления из сточных вод 1 г иона металла, А· ч/г

Согласно [5], при суммарной концентрации шестивалентного хрома и ионов тяжёлых металлов до 80 мг/л в интервалах 80÷100, 100÷150 и 150÷200 мг/л анодную плотность тока следуе принимать соответственно 150,200,250 и 300 А/м^2.

Продолжительность обработки стоков зависит от интенсивности растворения железных анодов и количества пропущенного электричества Теоретический расход электричества на восстановление 1 г Cr^{6+} составляет:

$$0,96 \text{ x } 3,22 = 3,08,(A.ч)$$

где *0,96*- количество электричества, затрачиваемое на растворение 1 г металлического железа, А-ч;

3,22 - количество Fe^{2+} в граммах, необходимое для восстановления 1 г Cr^{6+} в соответствии с уравнением реакции.

Теоретические расходы железа и электричества для обработки 1 м^3 сточных вод с различной концентрацией Cr^{6+} можно определить по табл.6.4.

Концентрация Cr^{6+}, г/м^3	Теоретический расход железа, г/м^3	Теоретический расход электричества, А.ч/м^3	Концентрация Cr^{6+}, г/м^3	Теоретический расход железа г/м^3	Теоретический расход электричества А· ч/м^3
1	3,22	3,08	10	32,2	30,8
2	6,44	6,16	20	64,4	61,6
3	9,66	9,24	30	96,6	92,4
4	12,88	12,32	40	128,8	123,2
5	16,10	15,40	50	161,0	154,0
6	19,32	18,48	60	193,2	184,8
7	22,54	21,56	70	225,4	215,6
8	25,76	24,64	80	257,6	246,4
9	28,98	27,72	90	289,8	277,2
10	32,20	30,80	100	322,0	308,0

Таблица 6.4.

Теоретические расходы железа и электричества

6.2.2.1.2. Очистка кислотно-щелочных сточных вод

Традиционно к этому виду стоков относят все стоки, кроме хромсодержащих, цианосодержащих и фторсодержащих сточных вод. Очень часто в поток кислотно-щелочных включаются хромсодержащие сточные воды и обработка смеси сточных вод осуществляется совместно.

Согласно [6] очистка кислотно-щелочных стоков электрокоагуляцией позволяет достигнуть

наиболее высокой степени при исходной величине pH сточных вод, близкой к величине pH начала образования соответствующих гидроксидов металлов, а также при условии перевода в раствор определённого количества железа(II).

Исходная величина pH при очистке сточных вод от цинка и меди должна составлять менее 5,5, при очистке от кадмия и никеля менее 6,5.

Ориентировочный удельный расход металлического железа для осаждения 1г цинка, меди, кадмия, никеля при исходных величинах pH сточных вод составляет соответственно 2,5÷3; 3÷3,5; 4÷4,5; 5,5÷6. После электролиза величина pH возрастет незначительно и обычно не превышает 6. При этом, как правило, остаточные концентрации ионов тяжёлых металлов часто превышают ПДК, установленные для сточных вод, поступающих на биологическую очистку. Поэтому необходимо подщелачивание сточных вод до pH=8÷8,5 или использование сульфида натрия.

Для определения величины рабочего тока, при наличии в сточных водах нескольких ионов тяжёлых металлов, согласно [6] рекомендуется определять величину тока I, необходимую для удаления из сточных вод каждого компонента в отдельности по формуле

$$I = \frac{Q}{t} = 3456\frac{V \times C_0 \times b}{t} = 3456 \times q \times C_0 \times b$$

где 3456 – расходный коэффициент (количество кулонов электричества, необхдимое для электрического растворения 1 г металлического железа);

Q – количество электричества, которое необходимо пропустить через сточные воды для ускорения одного из компонентов, кг;

V – объём сточных вод в электролизёре, м^3;

C_0 – исходная концентрация компонента в сточных водах, г/м^3;

b – удельный расход металлического железа, необходимый для удаления из сточных вод 1г компонента, г;

q – расход сточных вод, проходящих через электролизёр, м^3/с ;

t – время обработки сточных вод, с.

Неизбежным следствием использования электрохимических методов очистки стоков с применением растворимых железных анодов, являются и высокие концентрации железа (II).

С целью снижения его концентрации необходимо вести аэрирование после предварительного осветления. Образующийся при этом осадок удаляется на фильтрах с гравийной загрузкой .

Основные элементы схем применяемые при электрокоагуляционных методах очистки показаны на рис.6.7.

Эффект очистки стоков, содержащих одновременно несколько ионов тяжёлых металлов при любом способе очистки, в том числе и электрохимической , более высок чем при одном. Это объясняется механизмом соосаждения.

В Ленинградском государственном проектном институте (ЛГПИ) и ряде других проектных организациях разработаны чертежи модулей на производительность 4, 7, 12, м^3 /час с объёмно планировочными решениями. Источником тока может быть принят любой выпрямитель на силу тока более 1000 А и напряжение . 12÷30V. Расход железа до 3 мг на I мг хрома (VI) при при исходном содержании хрома (VI) до 100 мг/л. Считается целесообразным использовать рекомендуемую схему при расхода до 50 м^3/час

В рекомендациях по проектированию ряда исследователей отмечается высокая степень очистки сточных вод от ионов цинка и меди при pH = 5,5 , а от ионов кадмия и никеля при pH= 6,5.

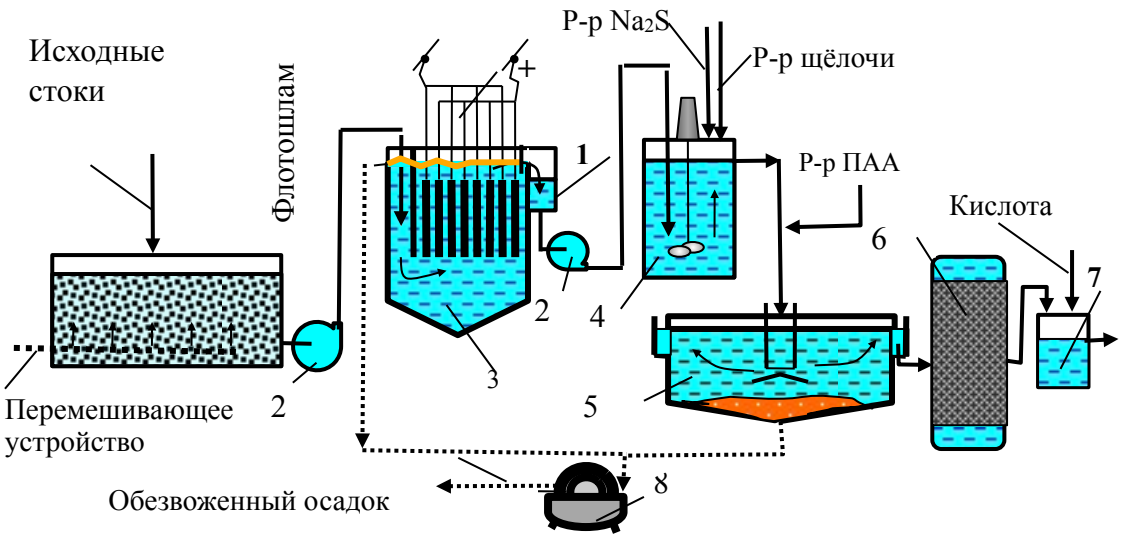


Рис. 6.7. Принципиальная схема электрокоагуляционного метода очистки
1 – усреднитель промстоков; 2– насосы; 3 –электрохимический реактор;
4 - узел нейтрализации стоков; 5 – первичный осветлитель;
6 – фильтры с гравийной загрузкой; 7 – корректор pH; 8 – узел обезвоживания осадка;

Ориентировочный удельный расход металлического железа при этих величинах pH сотвественнорно: 3; 3,5: 4, 0 ; 6,0. Утверждается, что степень очистки достигает 90÷95% Отмечается также достаточно эффективная очистка производственных вод, содержащих одновременно все эти металлы,

С целью снижения содержания железа (II) в обработанных сточных водах рекомендуетсяся аэрирование

Удельные энергозатраты возрастают с увеличением плотности тока уменьшением расхода воды на единицу поверхности электродов.

Для снижения расхода электроэнергия следует предельно сближать электроды и достаточно часто проводить переполюсовку.

Этот приём удачно использован сотрудиками института Горного дела в г.Новосибирске, разработавшими модель напорного электрокоагулятора . для очистки общего промывного стока с расстоянием между электродами 4 мм.

По данным разработчиков эффект очистки по металлам лежат в пределах 92÷98%, а по сульфатам и хлоридам достигает 40% В проектах НГПИ последних двух лет такая установка использована для ряда объектов отрасли,

Общим недостатком электрокоагуляторов этой группы является необходимость использования листового материала в качестве растворимых электродов,

Конструкторы пытаются обойти это препятствие за счет использования для генерации коагулянта металлической стружки.Так в Дальневосточном филиале ВНИИ разработан аппарат со стружечным катодом Зашламление межстружечного пространства предлагается предотвратить за счет периодической промывки стружки в электрокоагуляторах с рабочем раствором на основе кислых или щелочных ОТР

По утверждению разработчиков растворение металла в нем происходит при pH= 4,0÷5,0. Выход металла по сравнению с пластинчатыми электродами увеличивается на 50%. ПДК и находится в пределах от 0,5 до 20 мг/л. Время очистки 2 часа.

6.2.2.2. Очистка циансодержащих стоков методом электрохимического окисления

Метод электрохимического окисления цианидов применяется для обезвреживания любых циансодержащих сточных вод и отработанных растворов. Метод реализуется с помощью электролиза.

При электролизе циансодержащих стоков на аноде происходит электрохимическое окисление CN^- ионов, комплексных анионов $[Cu(CN)_3]^{2-}$, $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Cd(CN)_4]^{2-}$ и т. п. с образованием в зависимости от начальных концентраций катионов до 80% катодных осадков (медь, кадмий и т.п.) Остальное количество металлов удаляется в виде гидроксидов.

В этом случае рекомендуется раздельная очистка по потокам циан-медь, циан-цинк, циан-кадмийсодержащих стоков

По мере накопления в сточных водах цианат-ионов происходит их частичное электрохимическое окисление на аноде с образованием нетоксичных газообразных продуктов — CO_2, N_2:

$$CN^- + 2OH^- - 2ë \rightarrow CNO^- + H_2O;$$
$$[Cu(CN)_3]^{2-} + 6OH^- - 6e \rightarrow Cu^{2+} + 3CNO^- + 3H_2O;$$
$$2CNO^- + 4OH^- \rightarrow 2CO_2\uparrow + N_2\downarrow + 2H_2O + 6e$$

На катоде происходит разряд H^+ ионов с образованием газообразного водорода, а также разряд ионов Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, образующихся при диссоциации комплексных ионов.

Для устранения пассивации анодов в обрабатываемый сток рекомендуется добавлять раствор хлористого натрия 1мг *Cl*-иона на 1 мг *CN*-иона [6]. При этом добавляемый хористый натрий дополнительно интенсифицирует процесс за счёт окисления цианидов хлором.

$$2Cl^- + 2e \rightarrow Cl_2; \qquad Cl_2 + CN^- + 2OH^- \rightarrow CNO^- + 2Cl^- + 2H_2O.$$

Процесс осуществляется при pH=10-11

Для ведения процесса электролиза применяются аноды из графитированного угля или из магнетита или двуокиси свинца. Процесс можно интенсифицировать за счет использования проточных пластинчатых (ОРТА, ОКТА) электродов. Перспективным является использование объемно-пористых электродов из углеграфитовых материалов.

Электролиз циансодержащих стоков осуществляется в открытых бездиафрагменных электролизерах непрерывного или периодического действия.

Предлагаемый интервал анодной плотности тока для проведения процесса электролиза в различных источниках отличается друг от друга. [6] рекомендует от 2,5 до 6,0 А/дм^2 при напряжении 3÷5V. Более высокая плотность приводит к разогреву раствора. Метод рекомендуется применять при исходной концентрации циан-ионов в обрабатываемой смеси более 200мг/л

В справочной литературе очистку методом электролиза рекомендуется проводить до получения концентрации циан-ионов в пределах 50÷60мг/л, после чего стоки рекомендуется направлять на реагентную очистку, так как 100%-ная очистка знчительно увеличивает время и уменьшает выход по току.

6.2.2.3. Электрохимическая очистка фторсодераще сточных вод.

Из электрохимических методов для очистки фторсдержащих промывных сточных вод применяют электрокоагуляцию при концентрации фторидов до 100 мг/л или галъванокоагуляцию при концентрации фторидов до 35 мг/л.

В случае, когда концентрация фторидов превышает указанные величины, обезвреживание стоков проводят в две стадии: первая стадия - обработка известковым молоком и вторая стадия - один из указанных выше методов.

Одностадийная технологическая схема очистки методом электрокоагуляции состоит из резервуаров-усреднителей и насосов; электрокоагуляторов; реагентного хозяйства для приготовления раствора соляной кислоты или поваренной соли (в случае отсутствия в сточных водах необходимого количества хлоридов); сооружения для выделения осадка; сооружения для обезвоживания садка.

Электрокоагулятор согласно [6] рассчитывается по следующим параметрам:

- общее напряжение, подаваемое на электрокоагулятор и определенное по источнику питания (выпрямители), не должно быть выше 220V;
- напряжение на один прозор (электродный промежуток анод-катод) 5÷7V;
- плотность тока для анодов из алюминия, принимается 0,7 А/дм^2 - при концентрации хлоридов в стоке до 200 мг/л и 1,5÷2 А/дм^2 - при концентрации хлоридов до 1000 мг/л; расстояние между электродами принимается 7 мм;
- удельный расход алюминия на одну весовую часть фтора, принимаемому 5-7 г на I г - при концентрации хлоридов в •стоке до 100 мг/л и 3÷5 г на I г при содержании хлоридов до 1000 мг/л;

При доочистке стока после известкования (при отсутствии . хлоридов) при pH исходного стока не выше 2-4 добавляется поваренная соль, при pH выше 5-6 - соляная кислота);

Скорость движения стока между электродами принимается равной 0,3 - 0,5 см/с.

Расчет электрокоагулятора производится на максимальную концентрацию фторидов в стоке с запасом на 10-15 %.

При наличии в стоке ПАВ сточные воды перед подачей на отставание необходимо дважды обрабатывать на электролизерах. В отстоенном стоке ПАВ отсутствует.

Одностадийная технологическая схема галъванокоагуляционной очистки стоков состоит из: резервуаров усреднителей и насосов; гальванокоагуляторов ; установок для фильтрации .с выделением осадка; установок для сушки осадка.

Подбор гальванокоагуляторов и фильтров УФА для очистки от фторидов производится по производительности, которая аналогична производительности для кислотно-щелочных стоков.

В качестве загрузки гальванокоагуляторов для очистки стоков от фторидов принимается алюминий-кокс. При наличии во фторсодержащих стоках катионов тяжелых металлов гальванокоагуляция производится в две ступени - сначала стоки пропускаются через гальванокоагуляторы с загрузкой железо-кокс, а затем после фильтрации через гальванокоагуляторы с загрузкой алюминий- кокс

6.2.2.4. Гальванокоагуляциониый метод

Существует техническая возможность произвести электрохимическую обработку сточных вод без наложения внешнего электрического поля - так называемый метод гальванокоагуляции.

Суть метода состоит в генерации железосодержащего реагента (коагулянта) непосредственно в сточной воде путем образования в загрузке, содержащей отходы малоуглеродистой стали, бесконечного множества короткозамкнутых гальванических элементов. В этих элементах железная стружка является растворимым анодом, медная стружка или угольный порошок - катодом, сточная жидкость - электролитом. За счет разности электрохимических потенциалов железо переходит в раствор без наложения тока от внешнего источника:

$$Fe^{0} - 2e \xrightarrow{\text{ìåäü ,êîêñ}} Fe^{2+}$$

Предварительный вариант аппаратурного оформления процесса гальванокоагуляции разработан институтом "Казмеханобр" (г.Алма-Ата) под руководством Ю.А.Феофанова.

Генерация реагента (коагулянта) производится во вращающихся проточных барабанах из хромстойкой стали, в которые помещается вышеуказанная смесь. Весовое соотношение смеси железной стружки и кокса 4:1, железной и медной стружки 2,5:1,0 , что составляет около 60% расчётной рабочей зоны аппарата.

Вращение барабана обеспечивает контакт стружки с воздухом и очищает её поверхность от продуктов реакции. Согласно [6] переменный контакт электродов гальванопары между собой, с раствором и кислородом воздуха, обусловленный вращением барабана, увеличивает скорость растворения железа в 5-10 раз. при этом в процессе обработки сточных вод действуют следующие механизмы процесса:

- катодное осаждение катионов металлов:
- образование ферритов металлов:
- образование соединений включений (клотратов);
- сорбция органических веществ на свежеобразованных кристаллах;
- восстановление поливалентных анионов (хроматов и др.)
- коагуляция.

В своё время для реализации гальванокоагуляционного метода "Казмехприбором" были разработаны рабочие чертежи на ряд типоразмеров гальванокоагуляционных барабанов., производительностью от 2-х до 40 $м^3$/ч. Длина барабанов 3010÷6800мм , скорость вращения корпуса 3 об/мин, удельный расход . железного скрапа
0,1÷0,5 кг/$м^3$, расход электроэнергии на очистку I $м^3$ воды - 1÷2 кВт ч.

Аппараты не требуют постоянного тока и листового металла для проведения электролиза.

По заявлениям разработчиков, на отдельных категориях сточных вод их работа достаточно устойчива и обеспечивает 80-90% эффект очистки по некоторым тяжелым металлам.

Принципиальная схема гальванокоагуляционной обработки мало концентрированных сточных хромсодержащих сточных вод с использованием барабанного гальванокоагулятора показа на рис. 6.8

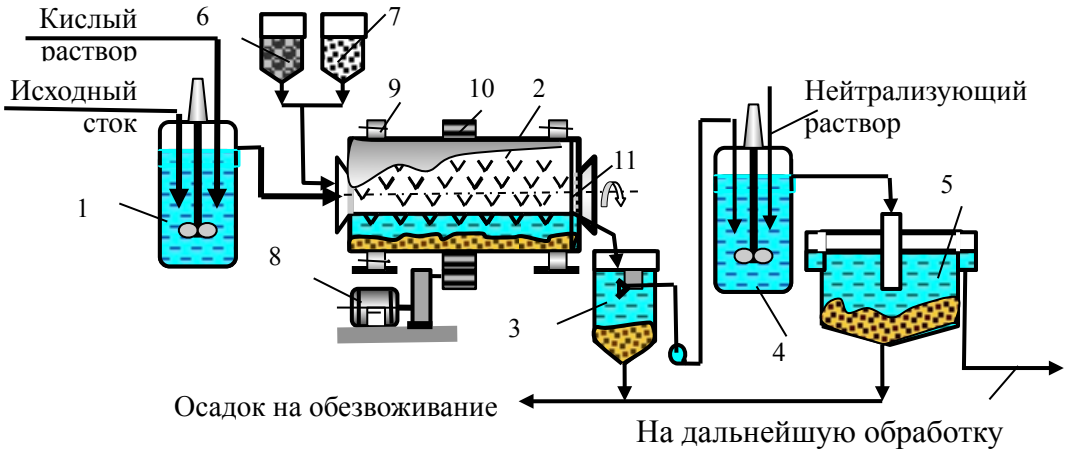


Рис. 6.8. Упрощённая схема обработки хромпромывныхстоков в барабанном гальванокоагуляторе.

1 – реактор для подкисления стоков; 2 – барабанный гальванокоагулятор;
3 – предотстойник; 4- реактор нейтрализации сточных вод; 5 – отстойник;
6 – бункерный питатель анодного материала (железный скрап и др.);
7 бункерный питатель катодного материала (уголь, графит, медный скрап и др.);

При обезвреживании хромсодержащих стоков производительность гальванокоагуляционных аппаратов принимается в зависимости от поставленной задачи. По данным Казмеханобра время восстановления хроматов при pH=1,6÷2 и содержании их в стоках до 200мг/л составляла 45-60 сек

Полное восстановление хрома (VI) при концентрациях 50 мг/л и при pH=1,5 составляет 1.5÷2 мин., а при pH = 4÷10 мин. Согласно [2] зона устойчивой работы коагулятора имеет полюс при pH=1,85.

Источник [6] для гальванокоагуляционной обработки кислотно-щелочных стоков рекомендует следующую схему: усреднение – 1-я ступень гальванокоагуляции – фильтрование – 2-я ступень гальванокоагуляции – фильтрование. При этом обработка воды ведётся сначала в режиме гальванопары кокс-железо, а затем алюминий – кокс. Такая схема, как предполагали авторы, должна была обеспечить снижение общего солесодержания на 70-85%.

Эксплуатация гальванокоагуляторов на ряде объектов существенного снижения солесодержания не подтвердила. Снижение солесодержания не подтвердили и исследования, проведенные лабораторией № 36 МГПИ на реальных стоках базового предприятия.

Барабанным гальванокоагуляторам, как показал опыт эксплуатации на ряде обследованных автором предприятий, присущи следующие недостатки:

- громоздкость и большая металлоемкость;
- дефицитность конструкционных материалов для изготовления (толстостенная труба из высоколегированной стали);
- повышенная истираемость гальванобарабана загрузкой;
- шум и вибрации при работе;
- неустойчивость в работе на некоторых категориях сточных вод,
- образование "козлов" в загрузке;
- недостаточный, а порой непредсказуемый эффект очистки;
- плохая автоматизируемость;
- необходимость предварительного усреднения сточных вод;

− неизбежность коррекции pH на входе и выходе (подкисление до pH=2÷3 и подщелачивание до pH=8,5÷9,0 соответственно), а значит и значительное вторичное загрязнение стоков анионами кислот (SO_4^{2-} и др.)

- значительные капитальные затраты на обеспечение взрывобезопасности помещений т.к. при эксплуатации гальванокоагулятора (гальванореактора) выделяются большие количества водорода.

Поскольку в основе процесса лежит взаимодействие гальванопар, решающее значение имеет не только выбор материалов для взаимодействия, но и создание соответствующих условий для обеспечения незатухающего процесса. Отчасти эта задача решается вращением барабана, стимулирующим обновление контактов заряженных частиц и снижение скорости поляризации их поверхности.

С целью создания оптимальных условий растворения металла, обновления поверхности загрузки и устранения поляризационных явлений может применяться гидравлическое пневматическое, электромагнитное встряхивание или перемещение слоёв.

Попытки устранения ряда недостатков вращающегося гальванокоагулятора системы Феофанова, предпринял ЦНИИКИВР (г.Минск) на их базовом заводе "Луч" .сотрудниками института была предложена концепция т.н. статического гальванореактора, в котором загрузка из смеси железной стружки и угольной пыли находится в корпусе тела обычного фильтра, через который насосом прокачиваемая очищаемая сточная .жидкость. Концепция реализована на предприятии в виде полупромышленной линии очистки сточных вод. Общий химизм процесса в этом случав не отличается от выше изложенного. Несмотря на широко поставленную рекламу реального эффекта получить не удалось. В ряде технологических схем была предпринята попытка схем использовать статические гальванокоагуляторы, в качестве отдельных элементов (см раздел 6.2.2.7).

6.2.2.5. Технологическая схема очистки промывной воды гальванических производств от ионов тяжелых металлов с электрохимической нейтрализацией очищенной воды

В УИИВХ [7] разработана технологическая схема очистки промывной воды гальванических производств от ионов тяжелых металлов с электрохимической нейтрализацией очищенной воды (рис. 6.9).

Особенностью схемы является смешение всех категорий промывных вод (за исключением циансодержащих), что, по мнению авторов, позволяет в большинстве случаев предотвратить пассивацию железных анодов, вызываемую присутствием шестивалентного хрома.

Допустимые концентрации Cr^{6+}, поступающего на очистку в зависимости от общего солесодержания воды, приведены в табл. 6.5

Таблица 6.5.

Допустимые концентрации Cr^{6+}, поступающего на очистку в зависимости от общего солесодержания воды

Общее солесодержание, мг/л	80-150	150-200	200-300	300-400	400-500
Допускаемая концентрация Cr^{6+}, мг/л	5	10	20	30	40
Общее солесодержание, мг/л	500-700	700-900	900-1200	1200-1500	
Допускаемая концентрация Cr^{6+}, мг/л	50	60	70	90	

Промывную воду из гальванического цеха подают в усреднитель1, где за 3—5 ч обеспечивается стабильность ее электропроводности и гомогенизации состава. Затем

с помощью насосов 2 воду направляют в электрореактор 3, в котором происходит

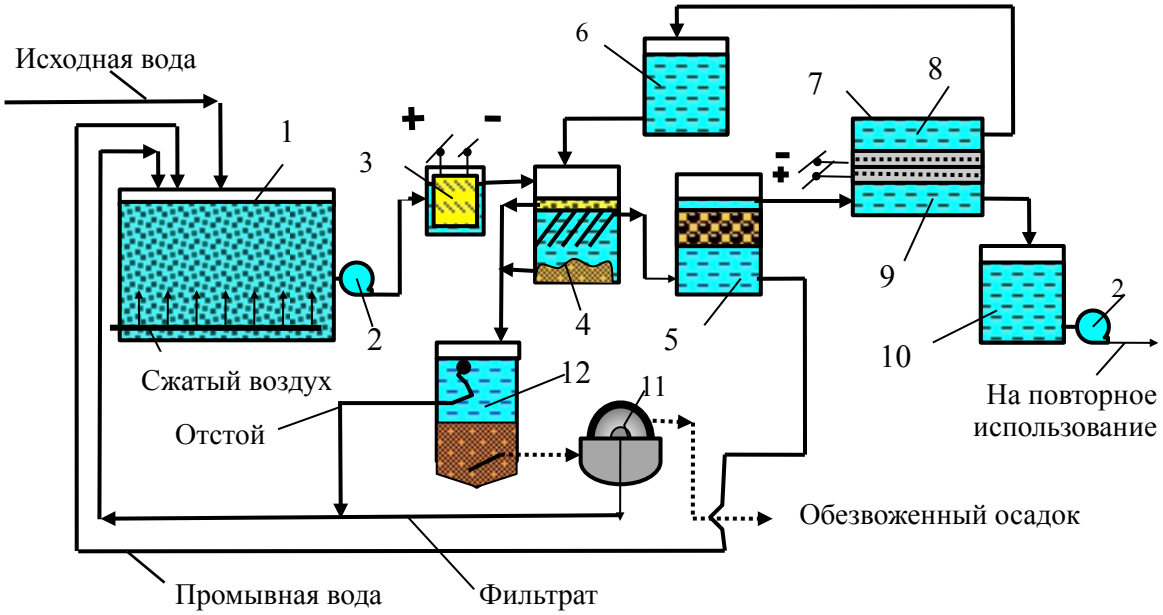


Рис. 6.9. Технологическая схема очистки сточных вод гальваноцехов с электрохимическим корректированием pH

1 –усреднитель; 2 – насосы; 3- электрореактор; 4 – флотатор-осветлитель; 5 – фильтр; 6 – бак накопитель католита; 7 – электрокорректор pH; 8 – катодные камеры электролизёра; 9 – анодные камеры электролизёра; 10 – промежуточная

выделение с поверхности анодов в раствор ионов Fe^{2+}, восстанавливающих $Cr^{6}+$ до Cr^{3+}, а также насыщение жидкости пузырьками катодного образующегося водорода.

Для интенсификации процесса были применены электрореакторы с «газовым слоем» позволившие повысить эффект флотации по гидроксидам до 70%÷90%. При этом одновременно из воды извлекаются СПАВ, красители и нефтепродукты. В камеру «газового слоя» из бака-накопителя католита 6 дозируют раствор щелочи, получаемой в электрокорректоре pH 7, для повышения активной реакции воды с целью перевода металлов в гидроксидные соединения.

Разделение твердой и жидкой фаз во флотаторе-осветлителе 4 проводят осаждением хлопьев гидроксидов и их флотацией образующимся электролитическим водородом.

Остаточную взвесь, не извлеченную во флотаторе-осветлителе, задерживают на фильтре 5. Очищенную от ионов тяжелых металлов воду с pH = 9,84÷10,2 направляют в анодные камеры 9 электролизера для нейтрализации. Часть воды из расчета соотношения расходов католита и анолита (1,2ч÷1,6ч) : (8,84÷,4) подают в катодные камеры *8.*

В анодных камерах вода подкисляется до pH = 7,54÷8,0, после чего анолит (84÷88 % от общего расхода воды) через промежуточную емкость 10 насосом 2 возвращают на повторное использование. В катодных камерах вода дополнительно подщелачивается до pH=11,54÷1,6, после чего щелочной католит (12÷6% от общего расхода воды) направляют в бак 6, откуда дозируют во флотатор-осветлитель 4 для осаждения гидроксидов металлов. Шлам имеет низкое удельное сопротивление и легко обезвоживается.

Осадок и шлам, образующиеся во флотаторе-осветлителе, периодически сбрасывают в илоуплотнитель *12* и далее обезвоживают на вакуум-фильтре 11. Воду от промывки вакуум-фильтра возвращают в усреднитель для повторной очистки совместно с исходной водой.

Данная технологическая схема внедрена на ряде предприятий, в частности в ЛОМО (г. Ленинград) и на опытном заводе «Промсвязь» (г. Талдом).

По утверждению авторов очищенная вода используется в замкнутом цикле, что позволяет сэкономит 70÷90 % воды, потребляемой гальваническим производством.

6.2.2.6. Компактная установка «ЭЛИОН)

В НИЦ «Потенциал» (г.Ровно) под руководством В.М.Рогова разработана компактная установка "Элион" (рис.6.10) для очистки промывных сточных вод гальванического производства предприятий приборо-, машино-, автомобилестроения и других отраслей промышленности от ионов тяжелых металлов, В установке применена злектрохимическая технология воздействия на физико-химическое состояние примесей воды, а также следующие методы разделения: флотация, тонкослойное отстаивание, фильтрация в плавающей загрузке.

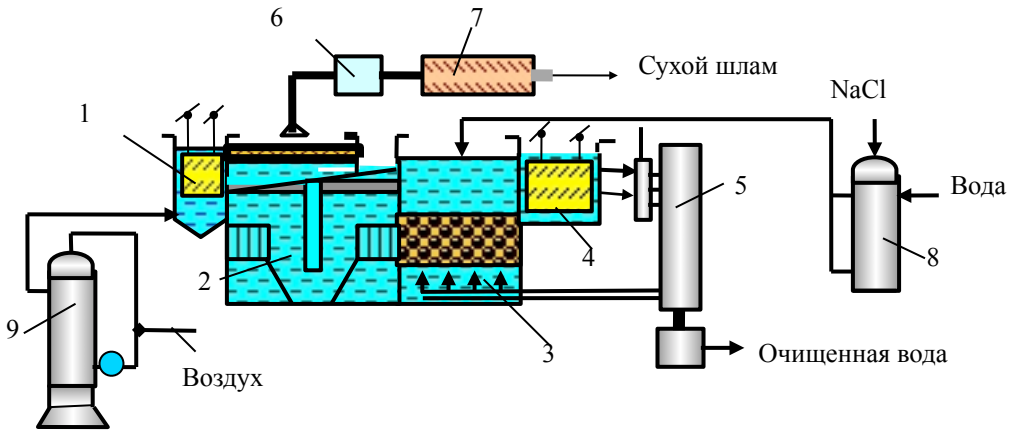


Рис. 6.10. Схема установки «Элион»
1 электрореактор; 2 – флотатор-осветлитель; 3 – флокулятор-фильтр;
4 – электрокорректор pH; 5 – гидроробот; 6 – вакуумное устройство;

Водоочистной комплекс "Элион" выполнен по блочно-модульному принципу, что позволяет компоновать его с учетом конкретных условий применения и возможностей потребителя.

В водоочистном комплексе "Элион", предназначенном для очистки промывных вод гальванических цехов, используются следующие блок-модули:

М1 - электролизер-реактор;
М2- флотатор-осветлитель,
М3- флокулятор-фильтр,
М4- гидроробот,
М5 - электрокорректор,
М6- электроконцентратор,
М7-электрогенератор хлора,
М8-устройство газонасыщения,
М9- устройство сбора шлама,
М10- устройство обезвоживания и сушки шлама.

В качестве блока М1 применяются электрореакторы с растворимыми стальными анодами или растворимой металлической засыпкой, а при отсутствии в смеси промывных вод шестивалентного хрома - электрореакторы с малоизнашивающимися анодами

Блок М2 ("Флотос') и БлокМ3 (Флокфил") по заявлениям разработчиков обеспечивают

выделение 70÷90% нерастворимых примесей из воды за счет процессов (флотации, осветления, флокуляциии фильтрации. Компоновка блоков М2 и М3 может быть горизонтальной или вертикальной. Горизонтальная компоновка применяется при ограниченной высоте помещения, в котором размещается водоочистной комплекс, вертикальная - при достаточной высоте помещения и ограниченной производственной площади очистных сооружений.

При помощи блока М4 (гидроробот "Аквароб") осуществляется принудительная периодическая регенерация фильтрующего материала в блоке М3, а также удаление осадка из блоков М1 и М2

Блок М5 (”ЭКОР”) предназначен для безреагентного электрохимического корректирования величин pH и Eh очищенной воды, а также для; получения кислоты и щелочи, используемых в блоке М1 или других блоках. Базовый электрокорректор pH состоит из катодных и анодных камер, разделенных электродными модулями, подводящих и отводящих лотков и арматуры.

Особенностью является то, что электродный модуль состоит из перфорированых катодов и инертных анодов (ОРТА, ОКТА, графит,нержавеющая сталь). По утверждениям авторов комбинация электродов позволяет целенаправленно изменять физико-химические свойства растворов.

Корректирование pH в объеме раствора осуществляется за счет электродных процессов. В прикатодном слое происходит подщелачивание электролита при разряде на катоде ионов или молекул воды, в прианодном слое происходит подкисления среды за счет разряда ионов OH^- или молекул воды на поверхности анода. Электрокорректоры могутбытъ фильтр-прессового или емкостного типа.

Блок М6 ("ЭКОН") по данным разработчиков служит для извлечения хорошо растворимых солей из обрабатываемой воды с одновременным электрохимическим корректированием pH и Eh и воды. Блок М6 применяется при создании замкнутых систем водного хозяйства и выполняется в двух модификациях: диафрагменного и контактного типа.

Блок М7 ("Оксиген") предназначен для: обезвреживания циан-содеркащих вод; за счет генерации электролитического хлора при электролиза раствора поваренной соли. По данным разработчиков значительно снижен расход соли в блоке М7 по сравнению с известными устройствами. Щелочь, дополнительно генерируемая: в :блоке М7 используется. при обезвреживании циансодержащих растворов.

Блок М8 ("Сатурн") обеспечивает получение газожидкостных растворов, используемых для интенсификации процессов: превращения примесей в блоке М1 и флотации в блоке М2

Блок М9 предназначен для сьёма шлама с поверхности воды в блоке М2

Блок М10 обеспечивает обезвоживание и сушку шлама с целью его последующего захоронения или утилизации, В качество блока М10 может быть использовано серийно выпускаемое оборудование, предназначенное для этих целей.

Разработанные установки "Элион" имеют различные модификации и могут применяться при расходах очищаемой воды до 200$м^3$/ч. При этом одна установка набирается из нескольких блоков производительностью 2,5÷25 $м^3$/ч.

При этом следует учитывать, что по данным НИЦ "Потенциал", суммарная концентрация катионов тяжёлых металлов в стоках, подаваемых на очистку, не должна превышать I00мг/л. Расход электроэнергии на I $м^3$ стоков 0,5÷3,2 кВт.ч/$м^3$.

Достаточно высокие остаточные концентрации катионов тяжелых металлов и практически не изменяющиеся в ходе очистки концентрации анионов делают эту установку непригодной для создания водообратных систем без дополнительных мероприятий по обессоливанию стоков[6].

6.2.2.7. Электрохимические методы очистки и доочистки воды с использованием электрофлотации

В РХТУ им. Д.И.Менделеева разработаны электрофлотационные аппараты с нерастворимыми анодами для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, жиров, масел, дисперсных органических веществ. Электрофлотационные аппараты выпускаются двух типов: безреагентный электрохимический модуль очистки и электрохимический модуль глубокой доочистки сточных вод.

Безреагентный электрохимический модуль предназначен для очистки сточных вод от ионов тяжелых цветных металлов. Модуль состоит из электрокорректора pH, двухсекционного электрофлотатора, вспомогательных емкостей для промывной и очищенной воды, дозирующих насосов.

Работа модуля основана на процессах образования дисперсной фазы нерастворимых гидроксидов тяжелых металлов и их электрофлотации.

Промывная вода, содержащая ионы Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Cd^{2+} отдельными потоками или в смеси, подается в катодную камеру электрокорректора pH, где за счет электролиза воды выделяется водород и происходит подщелачивание среды до pH гидратообразования тяжелых металлов. В анодной камере, отделенной от катодной мембраной, происходит накапливание анионов SO_4^{2-}, Cl^- и других, за счет чего происходит обессоливание воды.

В электрофлотационной камере происходит электрофлотация гидроксидов металлов в виде флотошлама.

Очистка от ионов Cr^{6+} производится после восстановления до Cr^{3+}. Очистка циансодержащих стоков осуществляется после окисления циана.

Установка работает в непрерывном режиме и обеспечивает извлечение ионов металла в виде гидроксида, доведение pH до оптимальных значений, получение анолита для переработки флотошлама. Флотошлам удаляется из электрофлотатора пеносборным устройством. При локальной очистке сточных вод возможно повторное использование извлеченного гидроксида металла на корректировку и приготовление электролита основной ванны или для переработки электролизом на металл.

По данным разработчиков с помощью модуля очищают сточные воды с начальной концентрацией ионов тяжелых металлов не более 300 мг/л до конечной концентрации не более 1,0 мг/л.

Электрохимический модуль глубокой доочистки предназначен для глубокой доочистки сточных вод (после реагентного, электрокоагуляционного и других методов предварительной очистки сточных вод гальванических производств и производств печатных плат) от ионов Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al^{3+} и др. из при любом соотношении компонентов в присутствии различных анионов.

Работа модуля основана на электрофлотационном извлечении малорастворимых соединений тяжелых цветных металлов в основном в виде фосфатов индивидуально или в смеси при pH 7-10 за счет их флотации пузырьками водорода и кислорода. Использование нерастворимых анодов из титана с оксидным покрытием по данным разработчиков обеспечивает высокое качество очистки и не приводит к вторичному загрязнению воды. Флотошлам удаляется из электрофлотатора пеносборным устройством.

Модуль включает в себя двухсекционный электрофлотационный аппарат, вспомогательные ёмкости для флокулянта и реагента, дозирующие насосы.

По заявлениям разработчиков остаточная концентрация по ионам тяжелых цветных металлов составляет не более 0,01 мг/л (при начальной - не более 1,0 мг/л), дисперсным веществам - 0,5÷1,0 мг/л.

На рис.6.11 представлена принципиальная схема двухступенчатой электрофлотационной очистки (использовано оба модуля). Такая схема обеспечивает очистку сточных вод от ионов тяжелых металлов до ПКД, дополнительное удаление ионов Ca^{2+}, Mg^{2+} и анионов SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, Cl- на 15÷20 %, а также эффективно удаляет жиры, масла, дисперсные частицы органической природы, снижая ХПК до 50÷80 мг O_2/л.

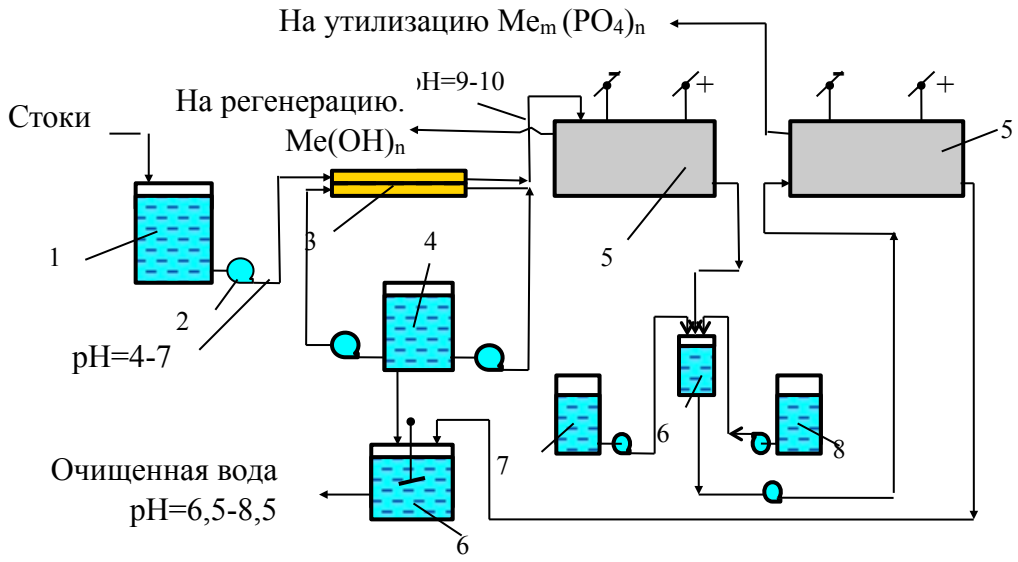


Рис.6.11. Принципиальная схема двухступенчатой электрофлотационной ции очистки сточных вод

1-сборник-усреднитель, 2-насос, 3-электрокорректор pH, 4-сборник кислотного раствора, 5-электрофлотатор, 6-смеситель, 7-емкость с раствором фосфата, 8-емкость с раствором флокулянта, 9-выпрямитель 3,4,5 - безреагентный электрохимический модуль, .5,6,7,8 - электрохимический модуль глубокой очистки)

ста методы, 6.1 на рис. цил в виде лнен из электроизоляционного материала. В центре анодной камерах находится токопровод 3.

На внутренней образующей корпуса 1 расположен катод 4 из нержавеющей стали, внутри анодной камеры труба 5 из диэлектрического материала для подачи раствора Fe^{2+} с катодным веществом в нижнюю часть анодной камеры. На наружной поверхности анодной камеры расположена полунепроницаемая мембрана 6 из химически стойкого материала приклеенная к наружной поверхности цилиндра. В верхней части анодной камеры 2 находится патрубок 7 для отведения катодного вещества на рециркуляцию. В нижней части корпуса 1 расположен патрубок 8 для подвода воды на обработку, а в верхней части- патрубок 9 для отвода воды после обработки на осветление. Пространство между металлическим катодом и мембраной образует катодную камеру.

Элемент блока электрохимической обработки (ЭХО) работает следующим образом.

Отрицательный потенциал от внешнего источника подается на катод 4, расположенный внутри корпуса 1, а положительный - на трубу, расположенную в центре анодной камеры 2.

Обрабатываемая вода поступает через патрубок 8, расположенный в нижней части корпуса 1, в катодную камеру и пройдя обработку, отводится из катодной камеры через верхний патрубок 9 в корпусе 1 на осветление.

В рецикловой емкости 1 приготавливается суспензия катодного вещества и первоначально подкисляется до pH=2÷1. Из емкости I суспензия насосом II перекачивается через емкостной статический гальванокоагулятор III, заполненный стальной стружкой, в котором происходит основной процесс гальванокоагуляции за счет образования огромного количества замкнутых гальванопар “железо-кокс”.

Наработанное таким образом основное количество двухвалентного железа поступает в рецикловую емкость I, из которой полученный раствор с катодным веществом насосом II подается в трубу 5, расположенную в центре анодной камеры и отводится через патрубок 7 в верхней части цилиндра анодной камеры 2 в рецикловую емкость I.

В составе обрабатываемой воды могут находиться следующие катионы: Ni^{2+},Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} и др., а также анионы Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, CO_3^{2-} и др.

При электрохимической обработке будут протекать следующие процессы:

- Очищаемая вода поступает в катодную камеру I, а раствор в анодную камеру 2. во время прохождения раствора Fe^{2+} через анодную камеру происходит ряд электрохимических процессов:
- переход ионов Fe^{2+} в катодную камеру,
- электролиз воды, и, как следствие, подкисление прианодного слоя.

Ввиду того, что между анодной и катодной камерами установлена мембрана 6 из пористого полупроницаемого материала, и на загрузку анодной камеры подается положительный потенциал, а на катодную пластину 4 – отрицательный, возникает электроионная сепарация.

Электроионная сепарация является основным условием протекания электрохимического процесса очистки гальваностоков в катодной камере за счет сепарации из анодной камеры ионов двухвалентного железа.

Основные процессы на аноде:

1. $Fe^{2+} \xrightarrow{H_2O} Fe(OH)_2 + H^+$ — подкисление

$Fe^{3+} \xrightarrow{H_2O} Fe(OH)_3 + H^+$

2. Электролиз воды:

$H_2O \rightarrow H^+ + OH^- \rightarrow H_2O + O_2 \uparrow$

подкисление

Таким образом, на аноде два конкурирующих процесса, идущих в одном направлении, приводящих к подкислению.

Этот метод очистки стоков в своё время широко рекламировался и внедрялся на многочисленных предприятиях Беларуси. В процессе эксплуатации установок подобного типа были выявлены многочисленные недостатки, из- за которых их эксплуатация была приостановлена. Именно поэтому автор монографии приводит проведённый им детальный анализ технологической схемы очистных сооружений стоков гальванического производства з-да «Металлист»,

Как сказано выше предложенный разработчиками блок электрохимической обработки включает в себя элементы гальванокоагуляции и мембранной технологий. Сочетание этих элементов в одном техническом решении при сомнительном эффекте только лишь умножает недостатки каждого из них в отдельности.

1.Противопоставление авторами предложенного СПСП “ЭКСПОЛ” технологии статической гальванокоагуляции с электронно-ионной сепарацией реагентному методу - некорректно. Статическая гальванокоагуляция является разновидностью реагентного метода, при котором реагент-восстановитель железо (II) получается в результате химического и электрохимического растворения железа [6].

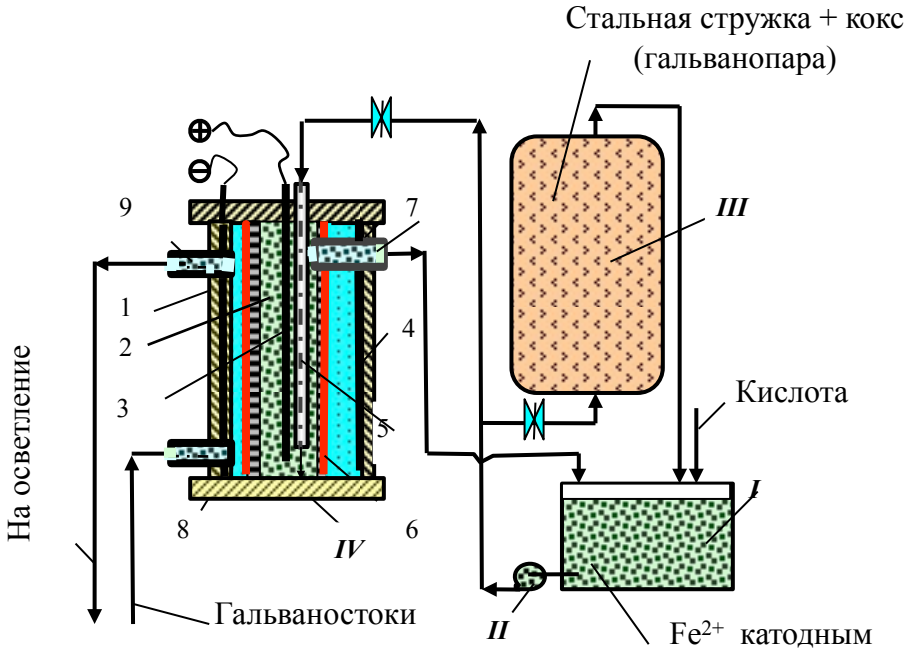


Рисунок 6.12. Элемент блока электрохимической обработки гальваностоков установки «ГЕЯ»

1–корпус блока электрохимической обработки; 2–анодная камера; 3–токопровод; 4–катод из нержавеющей стали; 5–труба из диэлектрического материала; 6–полупроницаемая мембрана; 7–патрубок отведения катодного вещества; 8–патрубок для подвода воды на обработку; 9–патрубок для отвода обработанной воды; *I*–рецикловая емкость раствора Fe^{2+} (с катодным веществом); *II*–насос химический; *III*–

2, Предлагаемое авторами, техническое решение, бесперспективно при внедрении современных водосберегающих технологий гальванических покрытий т.к. применение методов, связанных с химическими и электрохимическим растворением железа (в том числе электрокоагуляторов и гальванокоагуляторов), ограничивается суммарной концентрацией пассивирующих ионов (нитраты, фосфаты, хром (VI)) и т.п., равной 150мг/л [6]

При переходе на водосберегающие технологии, концентрация ингредиентов в подлежащих очистке сточных водах, возрастет более чем на порядок, и будет лежать далеко за указанным выше пределом.

3.Формирование потоков сточных вод подлежащих очистке выполнено не рационально. В проектах, предлагаемых СПСП “ЭКСПОЛ” всегда имеет место объединение промывных хромсодержащих и кислотно-щелочных потоков, что приводит к неизбежному многократному загрязнению объединённого потока железом (II), генерируемом установками ГЕЯ

Даже при использовании установок “ГЕЯ”, выделение хромсодержащих сточных вод в отдельный поток, многократно сократит неоправданное загрязнение стоков железом (II), капитальные и эксплуатационные затраты, резко повысит эффективность работы сооружений в целом.

4. Сомнительно объединение в единый поток и всех кислых ОТР, используемых для подкисления загрузки статического гальванокоагулятора.

Как известно, анионы фосфорной и азотной кислот (фосфаты и нитраты) являются пассиваторами процессов химического и электрохимического процессов растворения железа [2], основного процесса протекающего в гальванокоагуляторах. Азотная кислота являясь сильным окислителем, попадая в гальванокоагулятор, будет окислять генерируемое в нем железо (II) в железо (III) т.е. активно снижать эффективность его работы одновременно пассивируя его стружечную загрузку. Помимо этого, взаимодействуя с железом (II) будет

выделяться окись азота, весьма опасная для обслуживающего персонала.

5.В проектах предлагаемых СПСП “ЭКСПОЛ” отсутствует серьезное обоснование необходимости в установках “ГЕЯ” вообще.

Как известно, для восстановления 1 весовой части хрома (VI) необходимо 3,5 весовые части железа (II) при 5% избытке, против стехиометрического. Авторы технологии обязаны были просчитать количества железа (II) в травильных и активационных растворах и только при его дефиците вводить блоки, генерирующие дополнительные его объемы. Известно, что в травильных ОТР содержится до 250 г/л железа(II). Как правило, его больше чем достаточно для восстановления хрома (VI).

При анализе стоков Брестского завода газовой аппаратуры, проведённом автором, количество железа (II) в сбрасываемых ОТР во много раз превышало достаточное. Однако разработчики дополнительно генерировали железо (II) на установках ГЕЯ, пропуская через них весь объем стоков. И это при том, что предприятие постоянно платило штрафы за превышение ПДК по железу ещё до внедрения установок.

Выделение травильных и активационных ОТР в отдельный поток от ОТР, содержащих сильные окислители (азотная кислота и др.) значительно снижает либо полностью исключает необходимость в дополнительном (генерируемом или товарном) реагенте восстановителе и кислом растворе.

Примером тому может служить Брестский электромеханический завод, Санкт-Петербургский “Кировский завод” и др.

6. Применение в ёмкостной аппаратуре, используемой для восстановления хрома (VI) барботажа недопустимо. Как известно, кислород воздуха, окисляет железо (II) до железа (III), непригодного для восстановления хрома (VI).

7.Невозможна гарантированная очистка стоков из-за отсутствия систем авторегулирования (САР) процессом анодного растворения в зависимости от концентраций обезвреживаемых загрязнений. Известно, что сигнализатор хрома (VI) выходит из строя при наличии железа (III), неизбежно присутствующего в системе. Химические анализы не решат проблемы “проскоков” хрома (VI), т.к. время пребывания стоков в электрохимических патронах намного меньше времени производства химического анализа. Утверждения о надежности метода гальванокоагуляции в динамическом, статическом и др. исполнении не подтверждены практикой.

8. Серьёзным недостатком технологии является высокая трудоемкость изготовления блоков электрохимической обработки (ЭХО).

9.В блоке ЭХО не показано, а в описании отсутствуют технические решения по борьбе с пассивацией загрузки. Пассивация железной загрузки – один из серьезнейших недостатков методов, основанных на получении железа двухвалентного путем химического или электрохимического растворения этой загрузки.

10. Установки взрывоопасны. Взрывоопасность установок в связи с выделением значительных количеств водорода и соответственно удорожание строительных конструкций и оборудования.

$$Fe^0 - 2\bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$$

$$2H + 2\bar{e} \rightarrow H_2 \uparrow$$

11. Технология требует значительного расхода щелочного реагента. Многократному перерасходу щелочного реагента, по сравнению даже с традиционными реагентными методами, способствуют неоправданно введённые в объединённом сток высокие концентрации двухосновного и трехосновного железа. Щелочной реагент используется для их осаждения

12. Большие объемы осадка. Они в 3÷4 раза превышают объемы осадка, образующегося в традиционных реагентных схемах [3].

13.Низкая эффективность очистки стоков от растворенных солей (хлоридов, сульфатов, нитратов и т.п.) не позволяющая, не смотря на утверждения авторов, возврат сточных вод на повторное использование без обессоливающих установок.

14. В установке ГЕЯ-85 не автоматизирован главный технологический процесс – процесс восстановления хрома (VI) и полноты его завершения. Количество генерируемого или подаваемого в установку железа (II) носит постоянный характер и не коррелируется с изменяющимся составом сточных вод. При пиковых концентрациях хрома (VI) имеют место “проскоки”, а при низких концентрациях вынос железа (II) со всеми вытекающими отсюда последствиями.

15. Поддержание pH на уровне 8,5÷9 не обеспечивает полноту осаждения гидроксидов железа (II) и никеля (II). pH полного осаждения этих гидроксидов по данным ВНИИ ВОДГЕО составляет 9,7 и 9,5 соответственно. При этом остаточная концентрация ионов металлов даже при таких высоких pH составляет 10^{-5} моль/л [17], т.е. по никелю (II) 5 мг/л (ПДК=0.06 мг/л)

Попытки эксплуатационников з-да «Металлист» добиться эффективной очистки от никеля оказались безуспешными.

16. В процессе работы электрохимической части блока ЭХО флотируется пенный продукт. Техническое решение по его обработке отсутствует.

17. Полупроницаемые мембраны в процессе работы кальматируются и постоянно должны подвергаться регенерации. Техническое решение по регенерации мембран Во избежание окисления железа (II), используемого для восстановления хрома (VI), кислородом воздуха, перемешивание смеси ОТР со щелочью в реакторах должно осуществляться мВ процессе эксплуатации выяснились все выше указанные недостатки и предприятие вынуждено было перейти на традиционную реагентную схему очистки.

Учитывая, что реализованная на Брестском з-де «Металлист» ” установка “ГЕЯ оказалась неработоспособной, очистные сооружения переведены на упрощённую реагентную схему.

6.2.2.9. Метод электролиза

Прохождение электрического тока через электролиты, сопровождается химическими процессами, которые объединяются общим названием электролиз. Электролиты - это вещества, которые в растворе (или в расплаве) состоят полностью или частично из ионов. Все особенности присутствующих в водных растворах электролитов, наиболее сильно проявляются в тех растворах, в которых степень диссоциации близка к единице. Именно, с такими растворами приходиться встречаться в производствах защитных покрытий и печатных плат.

Как известно, электролиз является одним из наиболее эффективных методов извлечения тяжелых, цветных, благородных и драгоценных металлов *(Zn,Cu, Ni, Cd, Au, Ag* и др.) из разбавленных водных растворов электролитов.

Процесс восстановление металлов в общем виде может быть описан уравнением:

$$Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me^\circ .$$

В наиболее упрощённом виде схема электролитической очистки показана на рис 6.13 Эффективность процесса электролиза в значительной мере зависит от массопереноса, концентрации ионов металлов и плотности тока.

Как указывалось в гл. способы утилизации отработанных растворов и в частности методом электролиза в монографии не рассматриваются. Однако на способах осаждения металлов из ванн-улавливания остановимся. Необходимость в этом обуславливается тем, что наибольшую опасность для окружающей среды представляют катионы тяжёлых металлов. Тогда как анионы (SO_4^{2+}. Cl^-), после разбавления промышленных стоков водой из других

источников, относительно безвредны.

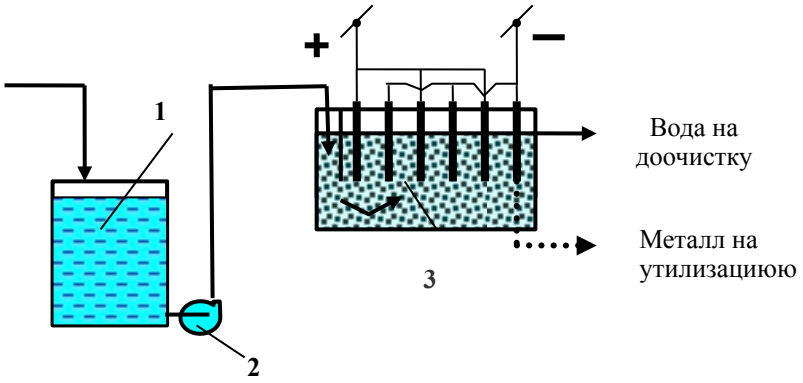


Рис. 6.13. Принципиальная схема электролитической очистки:
1-сборник промывной воды, 2-насос, 3-электролизёр.

Ильин [4], с целью практически полного исключения возможности попадания катионов тяжёлых металлов в сточные воды, предлагает легко реализуемые рекомендации по электролитическому извлечению металлов из ванн сборников (ванн улавливания электролитов).

Электролитическое осаждение металлов из ванн-сборников можно осуществлять двумя способами: *способом внутреннего электролиза и электролизом от внешнего источника*.

Способ внутреннего электролиза. На одной из стенок ванны сборника располагают пластины из магния или алюминия, обвёрнутые стеклотканью или хлориновой тканью, чтобы задержать продукты растворения этих металлов. По другой стенке помещают пластины из коррозионно-стойкой стали, например Х18Н10Т. На каждой из пластин, погружённой в раствор, возникает электрический потенциал.

Вследствие разности потенциалов пластины образуют гальванический элемент. Соединяя эти пластины проводником, получаем короткозамкнутый гальванический элемент, в котором коррозионно-стойкая сталь служит катодом, а магий – анодом.

В результате работы этого элемента на катоде осаждается металл, обычно в виде рыхлых плёнок или порошка, которые легко счищаются с пластины и могут быть утилизированы различными способами.

Такой метод позволяет практически полностью удалять из ванн-сборников такие металлы как медь, олово, свинец (их сплавы), кадмий, а также драгметаллы. Недостатком этого метода является расход магния или алюминия из-за их анодного растворения, причём, количество растворившегося металла эквивалентно количеству выделенного более ценного металла. Однако, после накопления ионов алюминия (Ш) и магния (П) в растворе ванны- уловителя этот раствор с успехом можно использовать в качестве раствора коагулянта.

Электролиз от внешнего источника электрического тока. Этот способ является более эффективным для извлечения металлов из ванн-сборников, но требует более сложного оснащения. Для катодного осаждения металла из весьма разбавленного раствора, каким является содержимое ванны-сборника, необходимо интенсивно перемешивать раствор, чтобы обеспечить подачу ионов металла к катодной поверхности. Конструктивно это легче всего осуществить в виде кассеты из двух электродов с расстоянием между ними 50÷100мм. Кассета устанавливается у стенок ванны таким образом, чтобы она не препятствовала опусканию и извлечению деталей. Катод - пластина из стали Х18Н10Т, анод - пластина из свинца или графита

Или стали Х18Н10Т в зависимости от характера раствора. В пространство между электродами с помощью насоса, находящегося в ванне, раствор интенсивно прокачивается через кассету и на катоде в результате электролиза металл выделяется в виде плотного

осадка, который по истечении некоторого времени легко отделяется от катодной поверхности в виде плёнки и даже листа. Данный способ эффективен для извлечения меди из ванн-сборников. Он может быть также использован в линиях серебрения, особенно если обработка мелких деталей осуществляется в барабанах, увлекающих с собой большой объём электролита в ванны-сборники.

В источнике [7] приводятся сведения о широком практическом применение метода электролиза с использованием объёмно-пористых электродов, позволяющем также эффективно извлекать металлы из сильноразбавленных растворов электролитов - промывных вод.

Так в источнике [3] указано, что установки для электрохимической регенерации типа ЭУ-1М обеспечивают извлечение цветных и благородных металлов из промышленных растворов и сточных вод с исходной концентрацией 0,02÷2,0 г/л до остаточной концентрации менее 0,1 мг/л.

В источнике [7] приводится метод электролиза, используемый для обезвреживания циансодержащих сточных вод и отработанных растворов с концентрацией цианидов более 200 мг/л. Очистку воды от цианидов проводят в бездиафрагменных открытых электролизерах непрерывного или периодического действия. В качестве анодов используют графитированный уголь в виде плит или стержней по ГОСТ 11256-73 или магнетита и PbO_2 на титановой основе. Анодная плотность тока 0,5-2 А/дм^2. Степень очистки по заявлениям авторов может достигать 100%. При этом в виде катодных осадков утилизируется до 80% общего количества металла, содержащегося в сточных водах. Остальное количество металла удаляется в виде гидроксида.

6.2.3. Окисление цианидов озоном

Обезвреживание больших объемов циансодержащих сточных вод с концентрацией менее 100 мг/л можно проводить методом окисления цианидов озоном.

Схема окисления цианидов озоном приведена на рис. 6.14

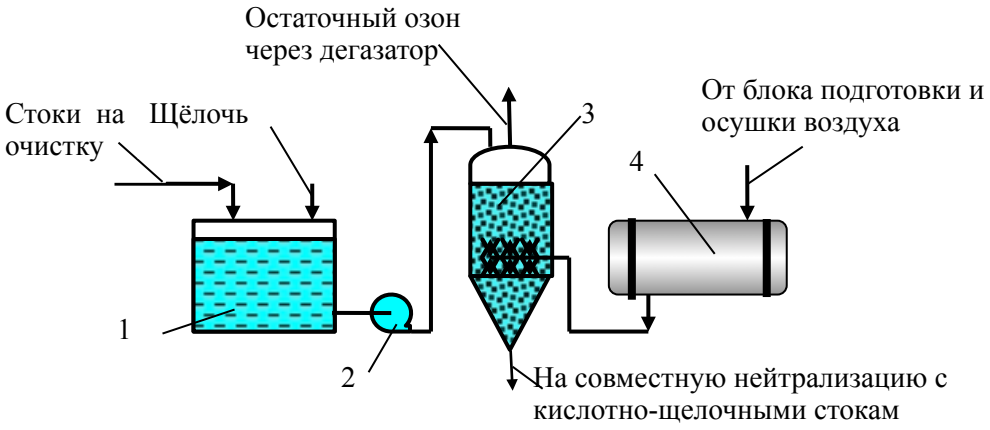


Рис.6.14. Принципиальная схема очистки циансодержащих сточных вод окислением озоном
1 – усреднитель-накопитель; 2 – насос; 3 – контактная колонна; 4 – озонатор.

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

$$CN^- + O_3 \rightarrow CNO^- + O_2\uparrow$$

$$2CNO^- + 3O_3 + 2OH^- \rightarrow 2CO_3^{2-} + N_2\uparrow + 3O_2\uparrow + H_2O.$$

При окислительной деструкции цианистых комплексов образуются также гидроокиси тяжелых металлов.

Окисление цианидов озоном проводят в контактных колоннах в щелочной среде при pH = 10÷11. Реакция протекает быстро. При меньших значениях pH доза озона и время контакта резко увеличиваются. Для ускорения процесса окисления рекомендуется добавка катализаторов (медь, никель). Катализаторы могут ускорить процесс окисления цианидов, повысив при этом эффективность использования озона, в 1,5÷2 раза.

Лучшие результаты при окислении озоном получаются при разложении комплексных солей меди. Комплексные цианиды цинка и кадмия окисляются значительно медленнее.

Объем озонированного воздуха составляет 25 м^3/ч на Iм^2 площади сечения. Высота озонируемого слоя 2,5 ÷ 3 м.

6.2.4. Окисление цианидов на активном угле

Окисление цианидов на активном угле (рис.6.15) производится в сорбционных фильтрах при скорости фильтрации I м/ч.

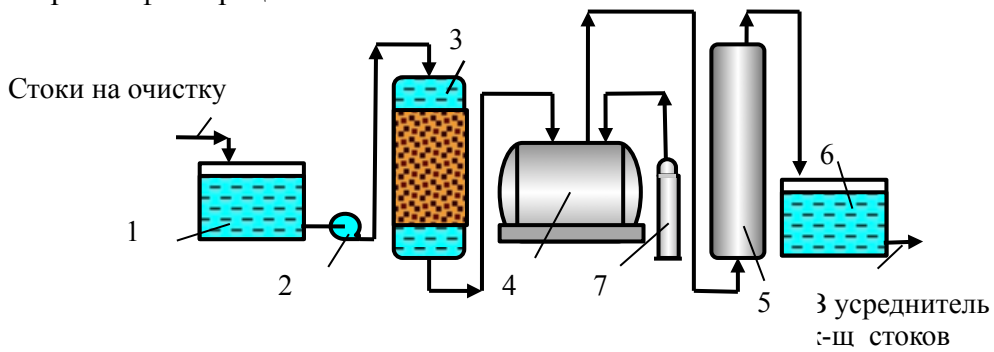


Рис.6.15. Принципиальная схема очистки циансодержащих сточных вод кислородом на активном угле.

1- усреднитель - накопитель; 2 – насос; 3 – механический фильтр; 4 – ёмкость для насыщения воды кислородом; 5 - окислительная колонна; 6 – накопитель стоков;7 – баллон с кислородом.

Растворимость кислорода в воде составляет 30÷35 мг/л при парциальном давлении 80÷100 мм. Так как на I мг цианидов требуется 1мг 0_2 , средняя_концентрация_цианидов в стоках не должна превышать 30÷35 мг/л.

Абсорбация цианидов может производиться на углях марок БАУ, АГ-3, СКТ. Чаще всего используется уголь АГ-3. После окисления цианидов дальнейшую обработку стоков следует проводить, как правило, совместно с кислотно-щелочными стоками. При этом следует учитывать, что применение хлорной извести и гипрохлорита кальция в качестве реагентов для окисления цианидов исключается, если дальнейшая обработка стоков производится на обессоливающих установках (ионный обмен, электродиализ, гиперфильтрация).

Основные преимущества данного метода следующие: высокая степень очистки; отсутствие промежуточных, токсичных соединений; возможность повторного использования очищенной воды, а также окисление значительного количества органических соединений, присутствующих в стоках, что почти неосуществимо в других методах.

Недостатками являются высокая энергоемкость процесса получения озона и громоздкость оборудования.

Образующиеся в результате окисления цианидов цианат-ионы в воде могут гидролизоваться

$$CNO^- + 2H_2O \rightarrow NH_4^+ + CO_3^{2-}$$

Образование аммония нежелательно. Оно может привести к образованию устойчивых растворимых аммиакатных комплексов тяжёлых металлов, поэтому во всех случаях необходим переизбыток реагентов для доокисления цианатов до образованием газообразных CO_2 и N_2

6.2.5. Ионообменная очистка

Ионообменный метод считается одним из перспективных для очистки сточных вод рассматриваемых производств. Этот метод позволяет достичь глубокой степени очистки сточных вод и извлечь из них ценные или вредные компоненты. Очищенная вода, а при определенных условиях и извлеченные вещества могут быть возвращены в производство или утилизированы.

В ионообменной очистке сточных вод выделяются три направления:

1) локальная ионообменная очистка промывных вод, образующихся в отдельных технологических процессах с утилизацией компонентов, возвращаемых в основной цикл,

и использованием воды в обороте;

2) очистка отдельных категорий сточных вод (чаще всего реагентная) с последующим обессоливанием объединенного потока и нейтрализацией элюатов;

3) очистка общего потока сточных вод от токсичных примесей с последующим обезвреживанием элюатов от регенерации ионików и повторным использованием очищенной воды.

Использование первой схемы предпочтительнее, но требует создания сложной системы водоотведения и локальной очистки отдельных потоков. Из элюатов не всегда можно получить пригодные к возврату в технологические ванны растворы, поскольку с нужными компонентами могут извлекаться и посторонние примеси.

Использование третьей схемы осложняется наличием в общем потоке хроматов, цианидов, металлов, комплексообразователей, ПАВ, других катионов и анионов. Это требует применения многоступенчатой схемы с использованием различных типов катионитов и анионитов, сложной регенерации, увеличенных расходов реагентов, затрудняет переработку элюатов.

Вторая схема часто возникает на уже существующих очистных сооружениях при повышении требований к качеству сбрасываемой воды или необходимости создания оборотной системы. В этом случае ионный обмен выступает как стадия доочистки и

осложняется присутствием большого количества ионов кальция и хлора, вводимых на стадии реагентной очистки.

По зарубежным данным (фирма «Серво») наилучшие условия регенерации создаются при применении взвешенного слоя попита и метода непрерывного действия (установки «Контимат»). Фирма «Серво» эксплуатирует в гальваническом производстве несколько десятков установок «Серво-Контимат» на промывных водах при производительности до 300÷00 м^3/ч.

Может быть использовано сочетание методов ионного обмена и обратного осмоса. В этом случае более концентрированные промывные воды (например, из непроточных ванн) подвергаются предварительной очистке обратным осмосом. Фильтрат с обратно-осмотических установок поступает па ионообменные фильтры и затем обратно в производство, а концентрат - на установку обработки ОТР.

Особый интерес для повторного извлечения из промывных вод методом ионного обмена представляют следующие металлы: золото - серебро - никель - кадмий - хромовая кислота -

медь. Регенераты ионообменников подвергают либо электролитической очистке, либо осаждению в виде гидроокисей или карбонатов с последующей фильтрацией и выплавлением. Хромовая кислота поддается повторному извлечению из регенератов слабоосновных анионитов. Для этого вышеуказанный регенерат, содержащий бихромат натрия, пропускается через сильнокислотный катионит, где натрий заменяется Н -ионами. На выходе из катионитового фильтра получается хромовая кислота с концентрацией 50÷60 г/л по *CrOз*.

Ионообменный метод применяется для глубокой очистки сточных вод от отдельных технологических процессов (хромирование и др.) с извлечением и утилизацией ценных компонентов для доочистки части потока сточных вод с целью их обессоливания после реагентной и др. видов обработки, а также для регенерации концентрированных технологических растворов.

Метод позволяет возвратить очищенную жидкость на повторное использование в технологических процессах производства. Очистку сточных вод ионообменным методом рационально применять при содержании в исходной воде взвешенных веществ до 8÷10 мг/л, ХПК до 15 мг 0_2/л, солей до 3000 мг/л

Осуществляется она путём последовательного фильтрования сточных вод через катиониты аниониты, загруженные в серийные фильтры для водоподготовки.

Иониты представляют собой твердые высокомолекулярные полиэлектролиты, способные к реакциям ионного обмена, Иониты имеют гелевую, изопористую и микропористую структуру

В гелевых и изопористых - отсутствуют реалъные поры. У первых плотность заряда фиксированных ионов распределена неравномерно, у вторых - равномерно

Макропористые иониты содержат в своей структура реальные поры, которые в сухом содержании заполнены воздухом.

В зависимости от знака заряда обменивающихся ионов иониты делятся на катиониты, аниониты и амфолиты. Первые обмениваются с раствором катионами, вторые – анионами, третьи, в зависимости от условий, катионами или анионами

В технологии очистки сточных вод практическое применение нашли катиониты и аниониты. По степени диссоциации функциональных групп различают сильнокислотные и слабокислотные катиониты, сильноосновные слабоосновные аниониты. К сильнокислотным относятся катиониты, содержащие сульфогруппы *(SO_3H)* или фосфорнокислые группы *[$PO(OH)_2$]*. К слабокислотным - карбоксильные (*COOH*) и фенольные (*C_6H_5OH*) группы. Сильноосновные иониты содержат четвертичные аммониевые основания (*R_3NOH)*, слабоосновные - аминогруппы различной степени замещения

(-NH_2; =NH; =N).

Сильнокислотные катиониты и сабоосновные аниониты способны к обмену ионов в интервале значений pH среды 1÷14, слабокислотные катиониты – 5÷14, слабоосновные аниониты – 1÷9.

Ионообменные свойства ионитов качественно характеризуют полной, рабочей и динамической обменной ёмкостью единицы массы или объёма сухого или влажного ионита и выражают, обычно, в мг-экв/г или г-экв/л. Полная обменная ёмкость (ПОЕ) характеризует содержание в ионите всех активных групп, способных к обмену, независимо от их природы и концентрации обмениваемых ионов, pH, температуры и скорости фильтрования жидкости, глубины регенерации ионита и др. Динамическая обменная ёмкость до проскока (ДОЕ) - часть ПОЕ, которая может быть использована до появления в фильтрате сорбируемых ионов. Между указанными величинами обменных ёмкостей существует зависимость: ДОЕ ‹ РОЕ ‹ ПОЕ.

Селективность обмена зависит от величины давления набухания в порах смолы и от размера пор ионита. При малом размере пор большие ионы не могут достичь внутренних

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

$$H^+<Na^+<NH_4^+<Mg^{2+}<Zn^{2+}<Co^{2+}<Cu^{2+}<Cd^{2+}<Ni^{2}+<Ca^{2+}<Sr^{2+}<Pb^{2+}<Ba^{2+}.$$

для слабокислотного катионита

$$КБ\text{-}4:\ Mg^{2+}<Ca^{2+}<Ni^{2}+<Cu^{2+}$$

Способность ионита сохранить структуру и обменные свойства в процессе многократно повторяющихся актов «дыхания» (набухание-усадка при сорбции и регенерации) называется осмотической стабильностью. Иониты выпускают в виде порошка (размер частиц 0,04÷0,07 мм), зерен (0,3÷2,0 мм), волокнистого материала, листов и плиток. Крупнозернистые иониты предназначены для работы в фильтрах со слоями значительной высоты (1-3 м), порошкообразные - со слоями высотой 3÷10 мм.

Физико-химические характеристики и область применения отечественных катионитов приведены в таблице. 6.4

Выбор типа ионитов производиться в зависимости от состава сточных вод, требований к качеству очищенной воды с учётом таблицы 6.4 и 6.5.

Ряд смол, выпускаемых в РФ, имеет произвольное наименования (Н, НО, ВС). Некоторые названия отражают состав смол: СДВ - стиролдивинилбензол;

ЭДЭ - этилендиаминэтилен-хлоргидрин; МСФ - моносульфат и др. В последнее время в маркировке смол для катионитов употребляют букву К, для обозначения анионитов - А. Буква В (после А) записывается для высокоосновных анионитов, буква Н - для низкоосновных анионитов. Числовое обозначение указывает порядковый номер производственной серии. Например, КУ - катионит универсальный; КФ - катионит фосфорнокислый; АВ - анионит высокоосновной; АН - анионит низкоосновной.

При отсутствии или малом содержании катионов щелочных металлов и аммония, анионов слабых кислот, либо допустимости их наличия в очищенной воде очистку нейтральных или слабокислых сточных вод от двух- и трёхвалентных катионов следует производить по одноступенчатой схеме фильтрования через катионит в водородной форме и слабоосновной анионит в гидроксильной форме. (рис .6.16.).

При очистке сточных вод, содержащих соединения шестивалентного хрома (хромат- и бихромат-ионы) следует применять сильноосновные аниониты. При использовании сильноосновных анионитов из фильтрата катионитовых фильтров необходимо удалять углекислый газ.

При большом содержании катионов щелочных металлов и аммония, анионов слабых кислот, либо недопустимости их присутствия в очищенной воде, очистку щелочных сточных вод следует производить по двух- и трёхступечатой схеме. (см. рис. 6.17)

Иониты загружают в фильтры различных конструкций. Наибольшее распространение на пространстве СНГ получили металлические ионообменные фильтры (диаметр 2,6 м), серийно выпускаемые Таганрогским заводом "Красный котельщик" и Бийским котельным заводом. При этом аионитовые фильтры первой ступени загружают слабоосновным, а второй – сильноосновным анионитом,

В составе установок (см. рис. 6.16, 6.17)) предусматривают дегазатор. Скорость фильтрования сточных вод следует принимать:

- для катионитовых фильтров 1-ой и 2-ой ступени – 12-15м/ч;
- для анионитовых фильтров 1-ой ступени – 12÷15м/ч, 2-ой – 20÷25 м/ч.

Регенерация катионитовых фильтров производиться соляной (1,2÷10%) серной (1,5÷2% и

8÷10%) кислотами; анионитовых – едким натром (4÷6%). При применении серной и соляной кислот регенерация производиться растворами постоянной концентрации. При применении серной кислоты для предотвращения выпадения в слое катионита и в дренаже фильтра сульфата кальция первая половина регнерационного раствора имеет концентрацию 1.5÷2%, вторая половина – 8÷10%. Первая половина элюатов, содержащая 90÷95% всех десорбированных ионов, направляется на переработку, вторая в бак повторного использования в следующем цикле регенерации.

Удельный расход кислоты 2.5÷3,5 г-экв на 1 г-экв рабочеё ёмкости катионита

(на 1 г-экв сорбируемых ионов), удельный расход щёлочи 3÷5 г-экв на 1 г-экв. Скорость подачи регенерационного раствора 2÷3 м/ч.

Марка анионита	Размер зерен мм	Содер-жание рабочей Фракции	Удель-ный объ-ем набух-шего ионита мг/л	ПОЕ в 0,1Н. раство-ре HC1 мг- экв/л	ДОЕ г-экв. $м^3$	Окисляя-емость по O_2 мг/л	Осмоти-ческая стойкость	Насыпная масса $т/м^3$	
I	2	3	4	5	6	7	8	9	
КУ-2-8 в/сорт	0,315÷,25	93	21,9	5,8	1300	0,3	90	0,8	Умяг
КУ-2-8 1 сорт	0,315÷1,25	92	3,3	4,6	1300	0,3	85	0,8	разде редки отход метал
КУ-1	0,4÷0,2	82	3,5	4,2	550	0,75	70	0,6-0,87	
КУ-2-20		95	2,0	4,0					
КУ-23-10-60		95	4,3	4,8	400		85	0,6-0,87	Умяг очист гальв конде цветн реген гальв
КУ-23-12/80		95	4,1	4,8	400		85	0,6-0,87	
КУ-23-15/100		95	3,8	4,8	400		85	0,6-0,87	
КУ-23-30/100		90	4,1	4,5			85	0,6-0,87	
КБ-2	0,315÷1,6	90	4,5	5,5		2,0	30-70	0,6-0,87	Очис
КУ-2-4	0,315÷1,6		3,5	6,5		2,0			поли
КБ-2-7П	0,315÷1,6		3,0	7,0					Обес
КБ-2-10П	0,315÷1,6		3,0	5,0					удале
КБ-4П-2	0,315÷1,6		2,8			2,0		0,7-0-	Сорб сточн
КБ-4-10-П	0,315÷1,6		3,3	8,5		2,0		0,7-0-8	
АВ-I7-8	3,35÷1,25	95	3,0	3,4	670	0,7	85-95	0,6-0,7	Уд
АВ-29 в. I	0,355÷1,25	90	3,3	1,1	1000	1,0	85		
сорт	0,355÷1,25	90	з,1	1,1	900	1.0	85		
Марка	Размер зёрен,мм	Содер-жание рабочей фракции	Удельный объём набуха-ния ионита	ПОЕ, мг-экв/г	ДОЕ г-экв/$м^3$	Окисляя-емость $мгO_2/л$	Осмотическая стой-кость	Насыпная масса $т/м^3$	
АВ-29-8П	0,355÷1,25	95	4,2	0,85	620				Проц
АВ-29-1ОП	0,355÷1,25	95	4,0	0,85	620				невы остат крем- очист
АВ-29-12П	0,355÷1,25	95	3_tO	0,9	600				
АН-1	0,4÷2,0	95	2,7	1.7	1100	80			Гидр
АН-3I	0,4÷2,0	93	3,3	2,8	1300	75		0,7-0,8	Водо ионн расс
АН-21-6	0,355÷1,25	90	2,1	1,5					Извл
АН-21-14	0,355÷1,25	90	1,8	2,2			85		мета
АН-18-8	0,4÷,25	92	2,3	1,4		650			Очи

Отечественные иониты:	Зарубежные аналоги:
КУ-2-8	Амберлит IR-120, дауэкс-50, дайон, SK-IA, зеролит 225, имак 225, имак С- 12, левати варион KS, дуолайт С-20, алласьон CS, кастель С-300Р, катекс-5.
КУ-23	Леватит SP-120, кастель С-300Р, амберлит 15А, варион KSM.
КБ-2, КБ-2-4	Варион KSM, вофатит СР, дуолайт СС-3, йонайк С-270, пермутит Н-70, пермутит С.
КБ-2-7П, КБ-2-10П	Варион SM, дуолайт С-464, имак Z-5.
КБ-4, КБ-4П-2	Амберлит IRA-50, варион СР, зеролит 226, цеокарб 226.
АВ-17-8	Амберлит IRA-400, дауэкс-1, зеролит F, дуолит А-101D, кастель А-500, диайон SA-I0 М-500, варион АТ-660.
АВ-29-12П	Дуолайн А- 162, варион AMD, диайон РА -404, леватит МР-600, амберлит А-29, амбер
АН-22-8	Варион AED.
КУ-1	Амберлит IRA-100, йонайк С-200, вофатит К.
ЭДЭ-10П	Дуолайт А-30, кастель А-100, вофатит L-150, вофатит L-I60, вофатит L- 165.
АН-2ФН	Амберлит IR-4B.

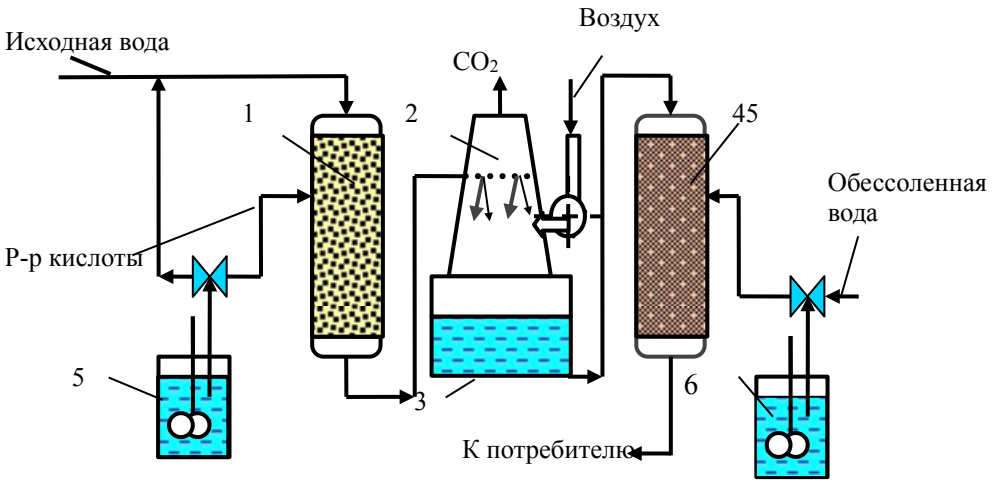


Рис.6.16. Схема одноступенчатой ионообменной установки
1 – катионитовый фильтр; 2 – удалитель CO_2; 3 – сборный бак; 4 – анионитовый фильтр; 5 – бак для раствора кислоты; 6 – бак для раствора щёлочи.

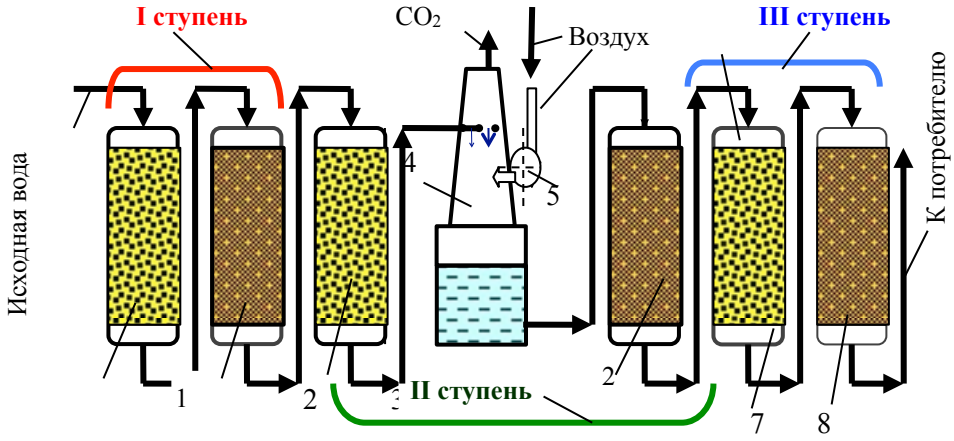


Рис.6.17. Схема многоступенчатой ионообменной установки
1 – Н-катионитовый фильтр I ступени; 2 – фильтр со слабым анионитом I ступени; 3 – Н-катионитовый фильтр II ступени; 4 – удалитель углекислоты; 5 – вентилятор; 6 – анионитовый фильтр IIступени, загруженный сильным анионитом; 7 – Н-катионитовый фильтр III ступени для удаления проскоков натрия; 8 – анионитовый фильтр III ступени для удаления продуктов

Ориентировочно интенсивность подачи воды на взрыхление может быть принята: для катионитов 3,5 л/см^2, для анионитовых .5 л/см^2. Продолжительность взрыхления 10 мин. Отмывка фильтров от продуктов регенерации производится водой, пропускаемой сверху вниз со скоростью 6÷6,6 м/ч· Удельный расход воды на отмывку для катионитов 4÷5 м^3/м^3 ионита, анионитов – 6÷6,7 м^3/м^3. Вторую половину отмывочной воды следует собирать в баки и использовать для взрыхления.

Дегазатор устраивают с насадкой из колец Рашига с размером 25х25х3 мм или с деревянной хордовой насадкой из брусков. Расчёт дегазатора проводят в соответствии со СНиП 2.04.02-84.

Элюаты (отработанные регенерационные растворы) можно обрабатывать реагентными, мембранными, термическими, электрохимическими методами.

Согласно источников[3,6] ионы цинка извлекают на сильнокислотном сульфокатионите КУ-2-8 в Н-форме или на карбоксильном катионите КБ-4 в Na-форме. Динамическая

обменная емкость по Zn^{2+} катионита КУ-2 равна 2-3, а КБ-4 5 г-экв/кг. Сильнокислотные катиониты извлекают ионы цинка в широком диапазоне значений pH. Карбоксильные катиониты применяют при очистке нейтральных или слабощелочных сточных вод. Регенерацию сульфокатионитов производят 10%- раствором серной кислоты; карбонильные катиониты регенерируют 5 %-ным раствором Na_2SO_4. Концентрация цинка в элюатах составляет 6÷9 г/л.

Ионы меди извлекают из сточных вод катионитом КУ-1 при pH=12÷12,4,
сильнокислотными катионитами. Их регенерируют 10-20 %-ным раствором серной кислоты.

Ионы никеля извлекают из воды на катионите КУ-2-8, динамическая объемная емкость которого равна 2,1÷2,4 г-экв/кг катионита. Скорость фильтрования сточных вод 12÷15 м/ч. Регенерацию проводят 20%-ным раствором серной кислоты со скоростью 0,5 м/ч. Полученные элюаты содержат 95 г/л никеля и их можно возвращать в ванну никелирования.

Для удаления из сточных вод катионов трехвалентного хрома Cr^{3+} применяют
Н-катиониты, а хромат-ионы CrO_4^{2-} и бихромат-ионы $Cr_2O_7^{2-}$ извлекают на анионитах АВ-17, АН-18П, АН-25.

Ёмкость анионитов по хрому не зависит от величины pH в пределах от 1 до 6 и значительно снижается с увеличением pH более 6. Скорость фильтрования принимают равной 10÷15 м/ч.

Особый интерес для повторного извлечения из промывных вод методом ионного обмена представляют следующие металлы: золото - серебро - никель - кадмий - хромовая кислота - медь. Регенераты ионообменников подвергают либо электролитической очистке, либо осаждению в виде гидроокисей или карбонатов с последующей фильтрацией и выплавлением

Регенерацию сильноосновных анионитов проводят 8÷10 %-ным раствором едкого натра. Элюаты, содержащие 40÷50 г/л шестивалентного хрома, могут рекуперироваться. Скорость фильтрования при регенерации составляет 1÷1,5 м/ч.

Принципиально возможна кислот и щелочей и использованием их для регенерации. Регенерация катионитов производится с фиксированием элюата. Наиболее концентрированные фракции следует направлять на обработку, наименее концентрированные (наиболее концентрированные по регенерирующему веществу) используют в последующих циклах регенерации.. Аппаратура, трубопроводы и арматура ионообменных установок проектируется в антикоррозионном исполнении.

К общим недостаткам ионообменного метода относятся:

1) использование значительного количества реагентов для регенерации ионитов и воды для их отмывки и взрыхления;

2) большие затраты на монтаж и эксплуатацию ионообменных установок и как следствие высокую себестоимость очистки сточных вод (0,5ч÷1,0 руб./м^3 и выше в масштабе ценн 1991г.);

3) недостаточный объем производства ионитов;

4) трудности с обезвреживанием и утилизацией элюатов.

6.2.6. Очистка сточных воды аппаратах с вихревым слоем (АВС)

Метод основан на размещении ферромагнитных неравноосных частиц во вращающемся электромагнитное поле достаточной напряженности. Под действием этого поля частицы приходят в сложное, на, первый взгляд хаотическое движение, создавая своеобразный вихревой слой, вид которого показан на рис. рис. 6.18

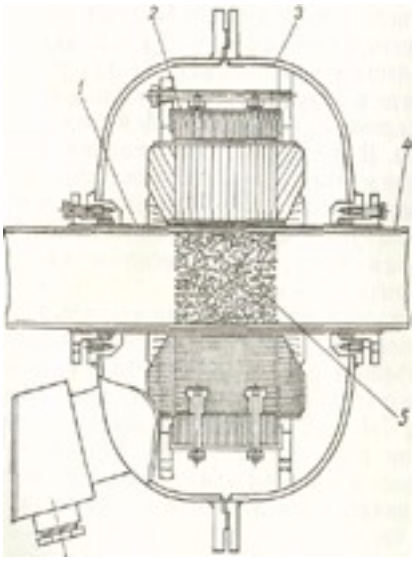


Рис. 6.18. Принципиальная схема аппарата с вихревым слоем

В отличие от псевдоожиженного слоя, полученного путем воздействия на твердые частицы потока жидкости или газа, вихревой слой ферромагнитных частиц может быть создан как при давлении, так и в вакууме, в жидкой, газообразной или гетерогенной среде

Для практического использования вихревого слоя ферромагнитных частиц последние, как правило, помещают в рабочую камеру, вокруг которой располагают устройство, создающее в рабочей зоне этой камеры вращающееся электромагнитное поле. представлена принципиальная схема аппарата с вихревым слоем. Корпус 1,

Таблица 6.7.

Процесс	Ранее применявшееся оборудование	Превышение удельных показателей (количество раз)		
		Увеличение удельной производительности	Уменьшение удельной металлоёмкости	Уменьшение удельной энергоемкости
Окисление фенола в сточных водах	Реакторы емкостью18м^3	21 400	1500	960
Очистка сточных вод от тяжелых металлов путем осаждения их в виде гидроокисей	Реакторы емкостью 12 м^3	15100	40	3

Превышение удельных показателей аппарата ВА-100 над аналогичными показателями замененного оборудования

представляющий собой полый цилиндр из немагнитного материала, помещен внутрь индуктора 2, создающего вращающееся электромагнитное поле. Индуктор расположен в металлической рубашке 3, служащей емкостью для охлаждения жидкости и одновременно экраном, предохраняющим обслуживающий персонал от воздействия электромагнитного поля. Внутри корпуса расположена цилиндрическая втулка, являющаяся рабочей камерой аппарата, внутри которой находятся ферромагнитные частицы 5.

В табл. 6.7 приведены сравнительные данные по удельной металлоемкости, удельной

производительности и удельной энергоемкости ВА-100 и тех машин и аппаратов, которые заменены этим аппаратом. Из таблицы видно, что удельная производительность ВА-100 в тысячи, а иногда и десятки тысяч раз выше удельной производительности ранее применяемых аппаратов, а удельная металлоемкость в десятки раз ниже.

6.2.6.1.Очистка сточных вод от шестивалентного хрома и других тяжелых металлов.

Для очистки сточных вод, содержащих хром, свинец, никель, железо, марганец, медь и другие тяжелые металлы, предлагается использование аппаратов с вихревым слоем . По мнению авторов [8] особенности вихревого слоя позволяют резко сократить расход реагентов, добиться более полной очистки и перевести эти процессы на непрерывный режим.

Ферромагнитные частицы под воздействием электромагнитного поля совершают интенсивное перемешивание поступающих в реакционную зону реагентов. Под воздействием удара и трения происходит их измельчение до коллоидной степени дисперсности.

Образовавшийся коллоидный металл является хорошим восстановителем. Одновременно с образованием коллоидного металла в процессе диспергирования ферромагнитных частиц в вихревом слое идет образование водорода за счет электролиза воды. Оба фактора существенно влияют на реакцию восстановления шестивалентного хрома и других металлов в сточной воде. Эта особенность вихревого слоя позволяет значительно сократить расход сернокислого железа на восстановление шестивалентного хрома и добиться полного восстановления шестивалентного хрома и других металлов в сточной воде только за счет коллоидного металла и выделяющегося водорода.

На рис. 6.19 приведены сравнительные данные [8] по скорости и полноте восстановления шестивалентного хрома в АВС и в аппарате с мешалкой при различном количестве восстановителя.

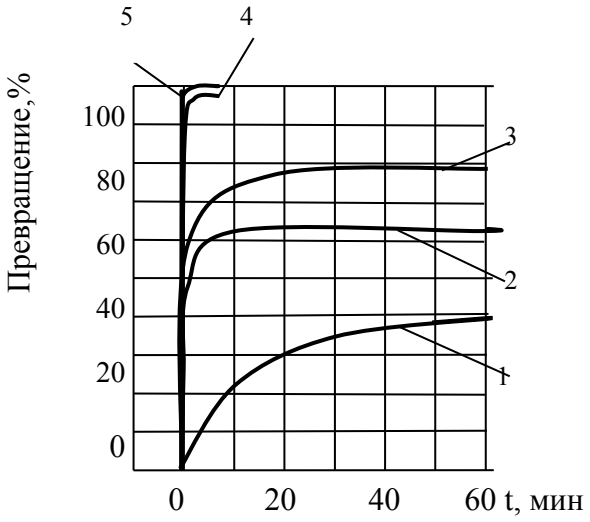


Рис. 6.19. Скорость восстановления шестивалентного хрома: 1, 2, 3 — в аппарате с механической мешалкой при расходе восстановителя. ($FeS0_4$) 50, 80 и 100% от стехиометрического соответственно; 4, 5 — в АВС при расходе $FeSO_4$* 10 и 30% от

Как видно из рисунка, в вихревом слое практически полное восстановление достигается уже при расходе сернокислого железа не более 10% от стехиометрического.

Процесс восстановления длится доли секунды, что обеспечивает возможность непрерывного ведения процесса с большой скоростью.

Интенсивное перемешивание реагентов и воздействие электромагнитных полей, а также диспергирование образовавшихся соединений приводит к тому, что образовавшиеся гидроокиси металлов более дисперсны, чем полученные в аппаратах с механическими мешалками.

Принципиальная схема установки с применением АВС для очистки сточных вод от хрома методом восстановления в кислой среде с последующим его осаждением в виде гидроокисей приведена на рис. 6.20

Сточные воды, содержащие шестивалентный хром, поступают в усреднитель для выравнивания концентраций и подкисления , после чего насосом подаются в аппарат с вихревым слоем, куда одновременно поступает раствор сернокислого железа или бисульфит натрия.

Расход сточной воды регулируется ротаметром. Сточные воды после восстановления в них хрома поступают в следующий АВС, куда одновременно подается известковое молоко. В этом аппарате происходит образование гидроксидов хрома и других тяжёлых металлов. Контроль за величиной pH процесса осуществляется pH-метром,установленным за аппаратом. Если остаточная концентрация шестивалентного хрома выше 0,1 мг/л, а это фиксируется с помощью сигнализатора хрома, установенного за АВС, то производиться корректировка расхода восстановителя.

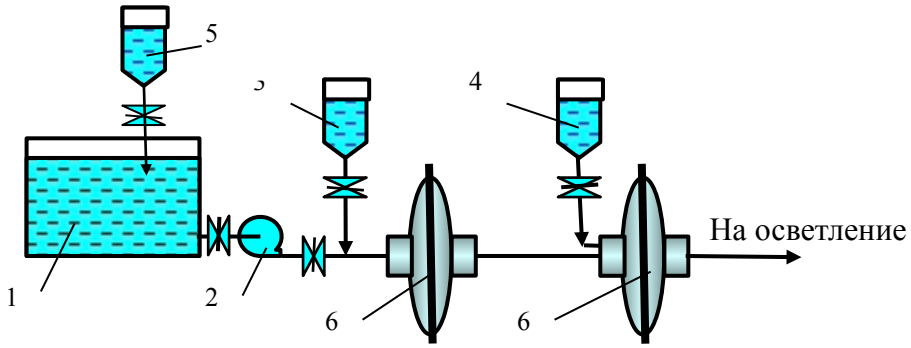


Рис. 6.20. Принципиальная схема установки для очистки сточных вод от хрома с применением АВС

1 – сборник усреднитель; 2- насос; 3 – дозатор восстановителя; 4– дозатор щёлочи; 5 –дозатор кислоты; 6 - аппараты с вихревым слоем (АВС)

6.2.6.2. Очистка сточных вод от циансодержащих соединений.

Использование аппарата с вихревым слоем дает возможность провести реакцию окисления цианидов и разложение последних до карбонатов и аммиака в одну стадию в щелочной среде при pH=9÷10.

При промышленном осуществлении метода циансодержащие сточные воды от источников их образования поступают в усреднитель, откуда насосом подаются в аппарат с вихревым слоем. Одновременно в рабочую зону аппарата подаются щелочной агент и окислитель. Контроль за pH среды в аппарате и остаточным содержанием цианидов после окисления, как и в предыдущем случае, осуществляется pH-метром и сигнализатором циана.

Из аппарата сточные воды поступают в коллектор, где смешиваются с нейтрализованными сточными водами от других участков гальванопокрытий.

В качестве щелочного реагента применяются известь или сода в виде 5÷10%-ного раствора, в качестве окислителя - гипохлорит кальция или натрия, хлор или хлорная известь.

Расход окислителя составляет 110% от стехиометрического расчета.

Ниже в таблице 6.8 представлены результаты анализов, полученных при испытании аппарата ВА-100 на очистке циансодержащих сточных вод при производительности 12÷15 м^3/ч:

Как видно из приведенных данных, качество очистки практически не зависит от концентрации циан-иона в исходной сточной воде.

Таблица 6.8

Исходное содержание циан-ионов, мг/л	Содержание циан-ионов после очистки в АВС, мг/л
8000	0,12
2300	0,09
4320	0,02
50	0,02
62,4	0,0011
34,3	0,0014

6.2.2.3. Очистка сточных вод от фтора

Применение АВС позволяет значительно упростить технологическую схему и улучшить качество очистки. Как и в предыдущих случаях, в рабочую зону АВС одновременно подают сточную воду и необходимое количество известкового молока. На выходе из аппарата в воде содержится не более 15 мг/л фтора т.е. в пределах растворимости CaF_2. Удельная производительность АВС составляет около 30 000 м^3/ч на 1 м^3 рабочего объема, что соответствует производительности ВА-100 и АВС-100 до 15 м^3/ч, а АВС-150 - до 40 м^3/ч.

6.2.7. Сорбционные методы очистки

Сорбцией называют процесс поглощения одного вещества (сорбтива) другим (сорбентом) независимо от механизма поглощения,

Различают четыре основных разновидностей сорбции - адсорбцию, абсорбцию, хемосорбцию и капиллярную конденсацию

Адсорбция – концентрирование вещества (адсорбата) из объёма фаз на поверхности раздела между ними. Адсорбция происходит на любых межфазовых поверхностях и адсорбироваться могут любые вещества

Абсорбция - поглощение какого-либо вещества всем объёмом сорбента

Абсорбция жидким абсорбентом какого-либо вещества из газовой смеси называется растворением. Абсорбция жидким абсорбентом какого-либо вещества из жидкой смеси называется экстракцией.

Хемосорбция - поглощение одного вещества другим, сопровождающееся химическими реакциями. Иногда её называют необратимой сорбцией.

Капиллярная конденсация - ожижение паров в микропористых сорбентах

Независимо от механизма сорбционные процессы начинаются с адсорбции на границе соприкасающихся фаз, которые могут быть жидкими, твёрдыми или газообразными.

Сорбционные методы применяются :

- в основном производстве в замкнутых циклах для очистки технологических растворов и

промывных стоков от жиров, масел и других органических загрязнений., которые либо переносятся из ванн обезжиривания, либо из технологических ванн с электролитами, в которых применяются органические добавки (блескообразователи, поверхностно-активные и т.п.).

- на локальных очистных сооружениях перед обработкой стоков на установках, чувствительных к указанным веществам (ионообменным, мембранным и т.п.) и 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.

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 веществ, в том числе и ионов тяжелых металлов.

Обычные типы активных углей изготовляют из антрацита, битумного или мягкого угля, нефтяного угля, торфа, древесины и кокса. Опыт показывает, что активный уголь обладает широким спектром адсорбционной активности, поскольку большинство органических молекул задерживается на его поверхности.

Однако, на активных углях практически не сорбируются молекулы с короткой углеродной цепью (одноатомные спирты и низшие жирные кислоты, особенно те, молекулы которых состоят менее чем из трех атомов углерода) и некоторые полярные соединения. В то же время молекулы с длинной углеродной цепью, ароматические соединения, замещенные углеводороды хорошо адсорбируются активным углем.

Из этого следует, что адсорбция дополняет биологическую обработку. Задерживая растворенные органические вещества, которые не разрушаются биологической очисткой, уголь снимает большую часть остаточной ХПК при обработке промышленных сточных вод, когда они не могут быть очищены биологическим методом или когда содержат токсичные органические соединения, исключающие применение биологических методов очистки

Помимо этого, использование сорбентов в том числе и активного угля часто позволяет селективно извлечь токсичные элементы, после чего сточная вода может обрабатываться биологическими методами.

В практике очистки промышленных сточных вод сорбенты применяют в пылевидной и зернистой форме.

Пылевидные сорбенты (крупность фракций менее 0,5 мм) представляют собой активированные угли: КАД, БАУ, ГАЧ, АГ, а также некоторые виды природных углей, шлаки, золы, глины, цеолит, вермикулит, торф и т. д. Поглощающая способность сорбентов колеблется в широких пределах: от 95% для традиционных активированных углей, до 35%. для дешёвых видов отходов. Также велик разброс их стоимости от 1300 руб. за тонну (в масштабе цен 1991г.) до простой суммы затрат на транспортировку. Дорогие сорта сорбентов подлежат регенерации, организация которой на очистных сооружениях весьма сложна. Дешёвые могут быть подмешены к осадку т.к. они интенсифицируют процесс обезвоживания, но увеличиваю массу последнего. В процессах очистки пылевидные сорбенты распространения не получили, хотя и не требуют сложного аппаратурного оформления сопутствующих использованию процессов. Возможно их сочетание с флотацией и флокуляцией (рис.6.21).

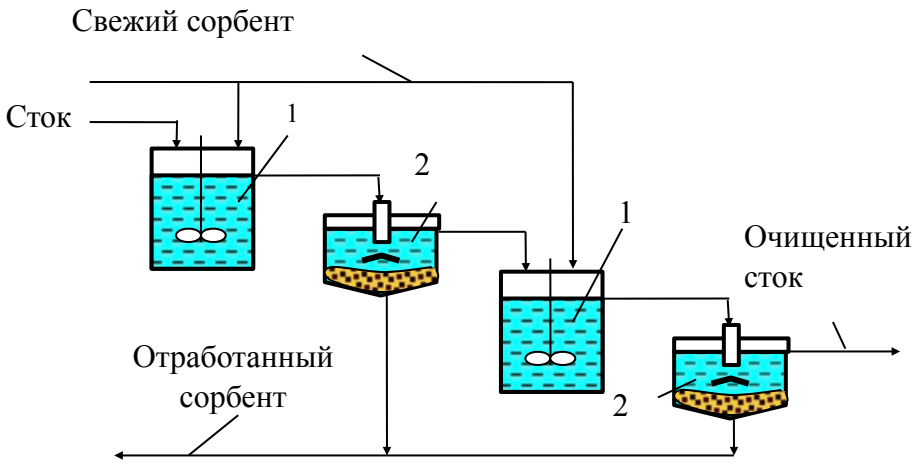


Рис. 6.21. Схема очистки стоков с дробным введением сорбента
1 – смеситель 2 - осветлитель

Зернистые сорбенты (крупность фракций 1-3 мм), как гранулированные, так и молотые, находят применение в качестве загрузки низконапорных фильтров со стационарным плотным слоем. Они удаляют до 80% железа, до 90% нефтепродуктов и до 30% ПАВ, Хорошо выдерживают промывку. Однако со временем нуждаются в высокотемпературной регенерации или частичной догрузке сорбентов. Выполняются сорбционные фильтры на базе корпуса ФСУ с высотой слоя активной загрузки дл 2500мм. Фильтры оборудуются системами промывки и гидровыгрузкой. Из трёх известных методов регенерации сорбента (паром, термический и химический) непосредственно на очистных сооружениях применяется только обработка паром. Она способствует удалению летучих веществ, предотвращает «забивание» поверхности зёрен и способствует дезинфекции, что в оборотных системах немаловажно. Регенерация удлиняет сроки эксплуатации сорбента фильтрах до года, после чего отработанный сорбент должен быть выгружен и отправлен на термическую регенерацию. На рис.6.22 приведена принципиальная схема такой регенерации.

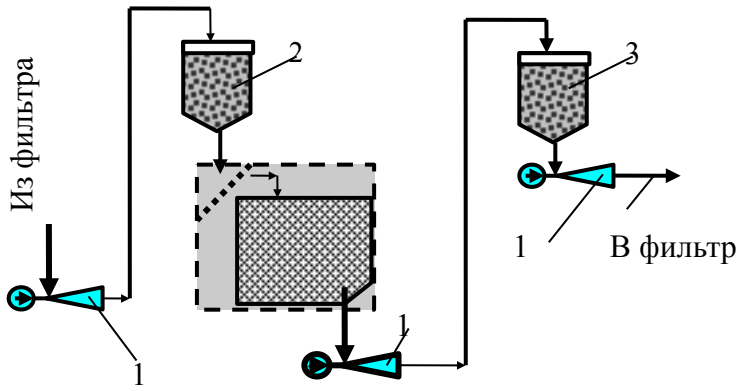


Рис.6.22. Принципиальная схема регенерации активированных углей

1.- эжекторы; 2 – накопитель отработанного угля; 3 – накопитель регенерированного угля; 4 – блок регенерации

При подборе сорбционных фильтров следует исходить из скорости обмена 6-12 объёмов воды на 1 угля. Для более полного использования сорбционной ёмкости устанавливают последовательно два фильтра и предусматривают возможность перемены направления движения жидкости через них. Упрощённая схема сорбционной очистки приведена на рис. 6.23

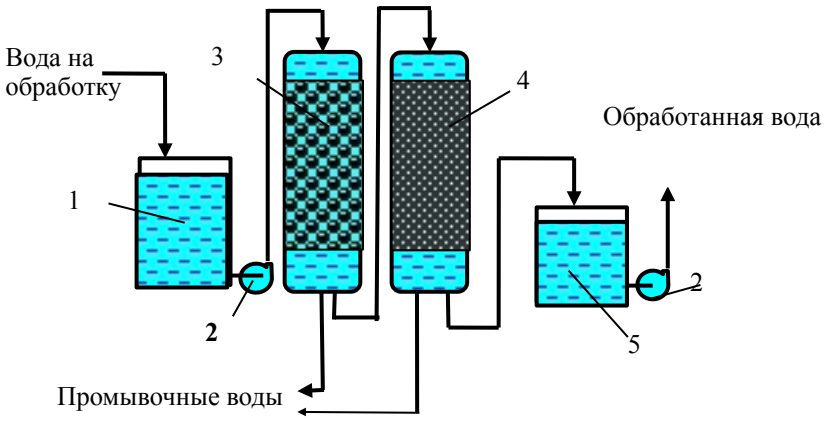


Рис.6.23. 4.13. Упрощённая схема сорбционной очистки воды
1 – сборник стоков; 2-насосы; 3-механический фильтр; 4-сорбционный фильтр; 5- сборник осветлённых стоков

Тонкослойная сорбция. Одной из разновидностей сорбционной очистки является избирательная сорбция на тонкослойных органических сорбентах. Этот метод разработан в УПИ для селективного извлечения растворённых веществ на поверхности искусственного сорбента, нанесённого на пористый носитель.

При этом не только достигается большая экономия сорбента, но и по новому решаются вопросы изменения его свойств, существенно упрощается регенерация. В качестве носителя используются гранулированные природные материалы (древесные опилки). Гранулометрический состав носителя подбирается из требований аппаратурного оформления процесса. Для формирования рабочей плёнки подходит железо и марганец, имеющие несколько степеней окисления. Эта технология интересна тем, что для образования плёнки используются отработанные технологические растворы гальванического производства

Аппаратурное оформление зависит от места сорбции в схеме очистки стоков. Различают два варианта: совмещённая сорбция с реагентной обработкой до осветлителя 1 ступени; дополнительное фильтрование осветлённых стоков через сорбционные фильтры.

В первом случае сорбент готовят заранее и смешивают с потоком обрабатываемой жидкости в камере реакции. В осветлителях первой ступени происходит «отцеживание» массы мелкозернистого сорбента на дополнительных сетчатых перегородках. (рис.6.24)

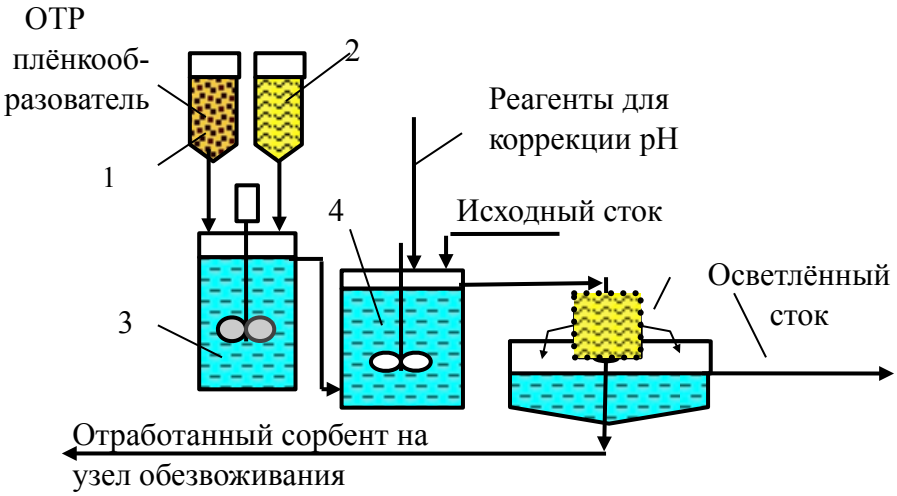


Рис.6.24. Принципиальная схема тонкослойной сорбции в свободном объёме
1 – ёмкость рабочего раствора; 2 – бункер носителя; 3 – раствор «зарядки»

Во втором случае сорбент создаётся непосредственно в стационарных зернистых фильтрах,

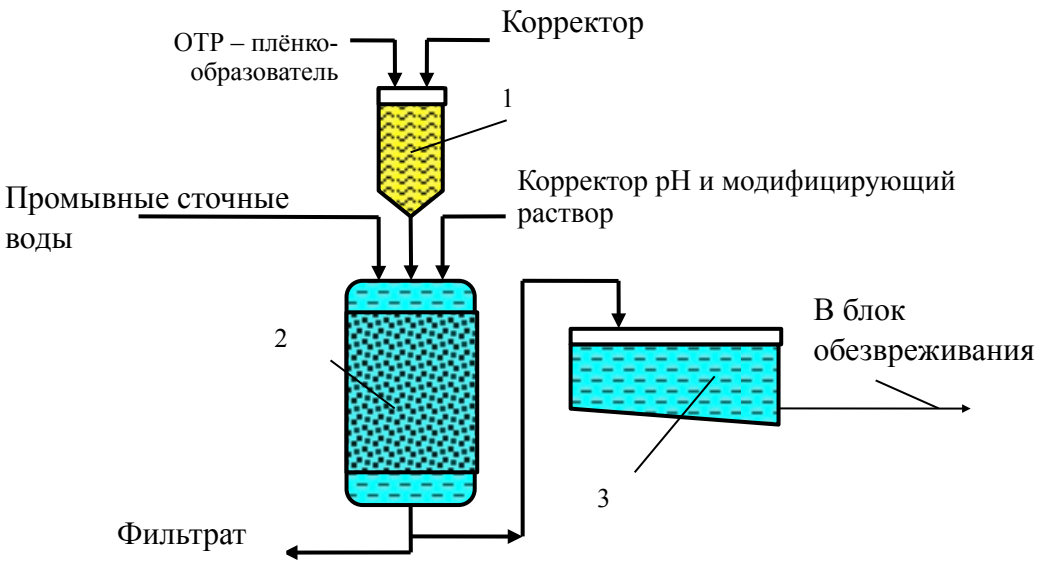


Рис.6.25. Принципиальная схема тонкослойной сорбции в стационарном объёме
! =- ёмкость рабочего раствора; 2 – фильтр с зернистым носителем; 3 - отработанный

Освобождение от загрязнений происходит обычным порядком путём. Возможен вариант последовательного соединения этих способов в одной схеме при необходимости освобождения от широкого спектра загрязнений. Для сложных случаев возможна реализация каскада фильтров с различными селективными свойствами.

Большим достоинством этой схемы является то, что она реализуется традиционным серийным оборудованием.

Отработанный в фильтрах сорбент может быть после регенерации вновь «подзаряжен» и многократно (около 10 циклов) использован. Возможно использование насыщенного медьаммиачным комплексом сорбента для других целей.

В силу дешевизны исходных материалов отработанный сорбент эффективно применяется в качестве фильтровспомогательного материала при обезвоживании осадка. Утилизация осадка экономически выгодна и экологически безопасна при производстве керамзита для лёгких бетонов.

Таблица 6.9

Примеры осуществления сорбции в реальных растворах

№№ п/п	Сорбент	Удаляемые вещества	Концентрация, мг/л	Ёмкость мах, мг/л	Рабочее pH
1	Основной хлорид натрия	Анионоактивные ПАВ Катионоактивные ПАВ Аммиачные комплексы Меди, никеля, цинка	50 50 50 40	700 1000 1000 1000	3-6 11-12 11 11
2	Гидроксид железа	Анионоактивные ПАВ, Гидроксокомплексы меди,железа,никеля, олова, железа, хрома	- 50	500 500	3-7 -

3	Двуокись марганца	Анионоактивные ПАВ Гидроксокомплексы меди,железа,олова, Ионы: меди(II), железа(II), свинца (II), хрома (III), олова (IV)	50 - 20 50 20 20 20	500 1000 700 1000 500 1000 1000	3-10 8-10 3-4.5 4-7 4-8 8-11 4-7
4	Основной сульфат хрома	Катионоактивные ПАВ Аммиачный комплекс меди, Гидрокомплексы меди, железа, хрома, свинца	50 20 30	900 1000 1000	11 180.5
5	Фероцианид железа	Гидроксокомплексы меди,железа, олова, хрома Ионы: меди(II), железа(II),Свинца (II), цинка (II)	20 20	1000 500	10 7
6	Сульфид железа	Ионы: меди(II), железа(II), железа (III), свинца (II),цинка (II)	-	800	4-9

Таблица 6.9*.

Тонкослойные сорбенты на базе ОТР и их применение

Отработанные технологические растворы	Базовые сорбенты	Модифицированные сорбенты	Рабочий диапазон pH	Сорбируемы						
				Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{6+}	Fe^{2+}	F
Хлорное железо	Основной хлорид Fe	Гидроксид железа	7÷11	+	+	+	+	-	+	+
		Ферроцианид железа	0÷8	+	+	+	+	-	+	+
		Фосфат железа	2÷9	+	+	-	+	-	-	+
		Сульфид железа	3÷10	+	+	+	-	-	+	-
$Cu(NH_3)x$ медно аммиачное травление	Гидро-ксид меди	Гидроксид меди	6-10	+	+	+	+	-	+	+
		Фероцианид меди	1÷8	+	+	+	+	-	+	+
		Фосфат меди	3÷10	+	+	-	+	-	-	
		Сульфид меди	4÷9	+	+	+	-	-	-	-
Химмеднение	Гидро-ксид меди	Гидроксид меди	6÷10	+	+	+	+	-	+	+
		Фероцианид меди	1÷3	+	+	+	+	-	+	+
		Фосфат меди	3÷10	+	+	+	+	-	-	+
		Сульфид меди	4÷9	+	+	+	-	-	-	-
Хромовое травление	Основной сульфат хрома	Основной сульфат хрома	1÷12	+	+	+	-	-	-	-
Травление в щелоч-ном р-ре	Двуокись марганца	Двуокись марганца	3÷10	+	+	+	+	-	-	+
		Сульфид марганца	4÷9	+	+	+	-	-	-	-

В ряде литературных источников, в частности [3] приводятся примеры использования активных углей в качестве адсорбента для очистки промывных хромсодержащих вод. В описываемом техническом решении предлагается использовать фильтр с активированным углем. Сточные воды предварительно подкисляются до pH=1,5÷2,0. Скорость фильтрации и pH среды меняются в зависимости от содержания Cr^{6+} и составляют соответственно 7 м/ч и pH =2 при концентрации Cr^{6+} до 5 мг/л и 0,1 м/ч и pH=1 при концентрации Cr^{6+} до 150 мг/л.Регенерацию адсорбента производят раствором серной кислоты. При регенерации адсорбента 15 %-ным раствором NaOH элюат содержит ион CrO_4^{2-} в виде Na_2CrO_4. После регенерации адсорбент отмывают водопроводной водой до pH 7.

6.2.8. Биохимическая очистка,

Является одним из методов очистки сточных вод от простых и комплексных цианидов, хроматов, бихроматов, ионов тяжелых металлов, а также от органических веществ. В основе технологии биохимической очистки лежит использование специфического активного ила как в свободном объеме, так и в виде биопленки. Микроорганизмы используют для питания вещества, находящиеся в сточной воде, увеличивая при этом свою массу. Одновременно протекают два процесса: адсорбция из сточной воды тонкодисперсной и растворенной примесей поверхностью тела микроорганизмов, а также разрушение адсорбированных веществ внутри клетки бактерий за счет биохимического окисления и восстановления. Продолжительность адаптации микроорганизмов зависит от вида токсичных веществ, их концентрации. Адаптация протекает в течение двух и более месяцев. Для поддержания жизнедеятельности биоценоза необходимо подавать на очистные сооружения концентрированные сточные воды стабильного состава.

Очистка от тяжелых металлов происходит в результате взаимодействия с ними сероводорода , выделяющегося при метаболизме сульфатвостанавливающих бактерий, с образованием нерастворимых солей согласно реакциям:

$$Ni^{2+} + H_2S \rightarrow NiS\downarrow$$
$$Zn^{2+} + H_2S \rightarrow ZnS\downarrow$$
$$Cu^{2+} + H_2S \rightarrow CuS\downarrow$$
$$Cd^{2+} + H_2S \rightarrow CdS\downarrow$$

Одновременно сероводород восстанавливает Cr^{6+} до Cr^{3+}, который при избытке H_2S образует Cr_2S_3, а при его недостатке гидроксид хрома:

$$Cr_2O_7^{2+} + H_2S + 2H^+ \rightarrow 2Cr(OH)_3\downarrow + 3S + H_2O$$

Аналогичным образом, предположительно, происходит химические реакции и о такими металлами, как $Pb^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Hg^{2+}$,

Следует отметить, что процессы протекают только в анаэробных условиях.

На основании исследований, проведенных Уфимским нефтяным институтом, разработана технологическая схема биохимической очистки сточных вод гальванического производства (рис. 6.26).

В отличие от обычной схемы биологической очистки приходится предусматривать дополнительное питание микроорганизмов, поскольку отсутствие или недостаточное количество биогенных добавок (соединений азота, фосфора, сульфатов, органических веществ) приводит к ухудшению качества ила и, следовательно, к снижению его очищающей способности. Состав питательного раствора должен удовлетворять следующим требованиям: концентрация ХПК не менее 800 мг/л, концентрация сульфатов не менее 800 мг/л концентрация азота не менее 100 мг/л, концентрация фосфора не менее 50 мг/л.

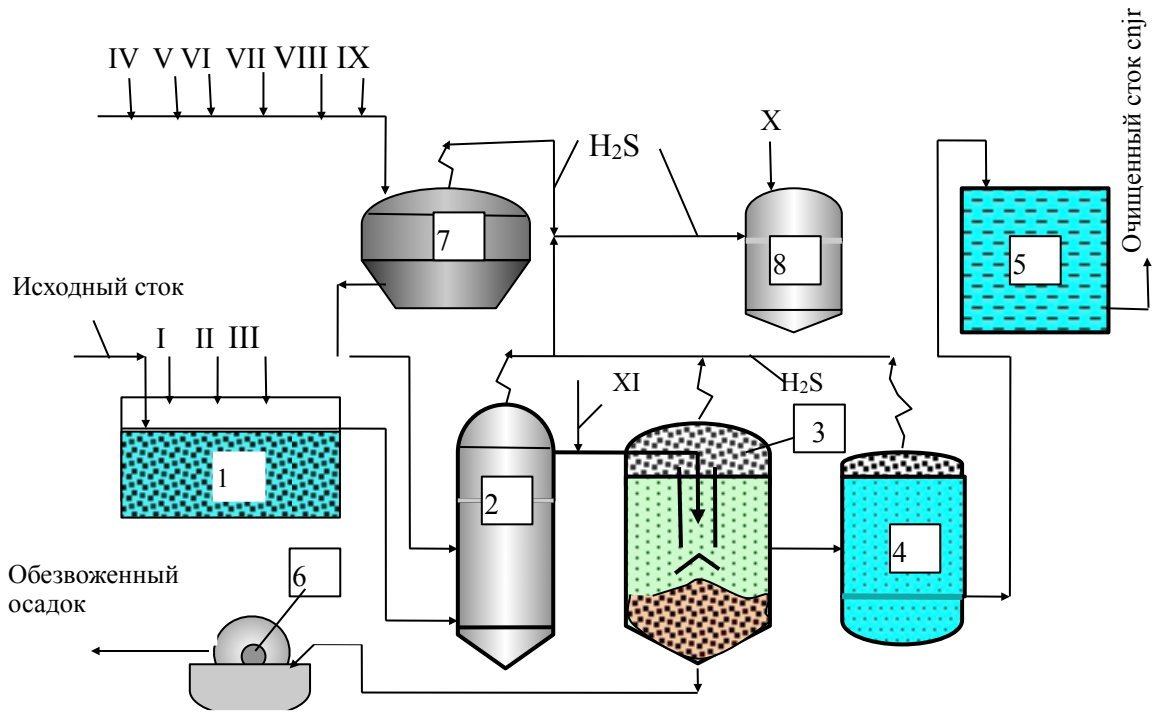


Рис.6.26. Принципиальная схема биохимической очистки сточных вод

1- узел сбора и усреднения сточных вод; 2- биотенк; 3- отстойник; 4 – накопитель очищенных сточных вод; 5 – узел доочистки стоков; 6 – узел обработки осадка. 7 - биокультиватор; 8 – узел сбора и утилизации избыточного ; I,II,III – азота, фосфора, сульфаты; IV – глицерин; V – $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; VI - Na_3PO_4; VII – NH_4Cl; VIII

Узел биохимической очистки - основной на очистных сооружениях. Здесь происходит изъятие ив сточных вод ионов тяжелых металлов и других загрязнений. В биотенке 2 сточная вода смешивается с бактериальной культурой. Для закрепления микроорганизмов в сооружении предусматривается двухслойная загрузка из пористого материала (пемзы) (рис. 6.27

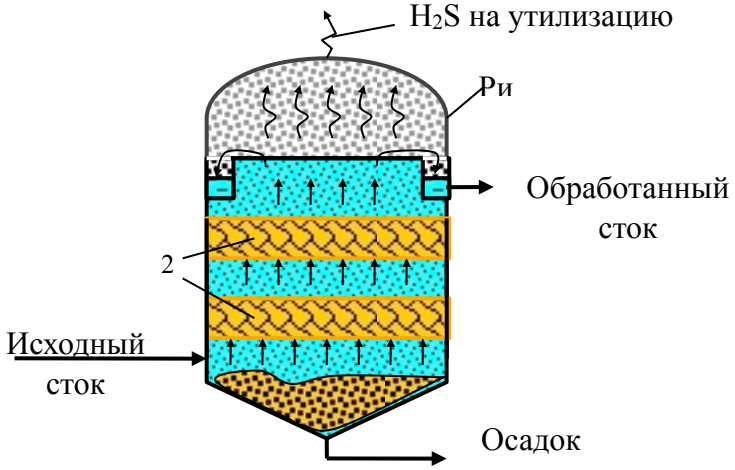


Рис. 6.27. Схема биотенка
1 – корпус биотенка; 2 – загрузка (пемза)

Толщина одного слоя - 1м.

Характеристика загрузочного материала:

материал - пемза.

средние размеры куска - 100-150 мм.

объем, занимаемый одним куском - I00 мм.

вес среднего куска (пемзы) - 100г.

объём , занимаемый одним слоем пемзы (высота слоя 1 м) – 3 $м^3$

объём занимаемый загрузкой – 16 $м^3$

Для обеспечения нормальной жизнедеятельности микроорганизмов следует поддерживать температуру около $30^{O}C$.

Образовавшиеся нерастворимые сульфиды металлов и гидроокиси частично выносятся вместе с очищаемой водой, основное же из них количество оседает в нижней части биотенка. Продолжительность пребывания сточных вод в сооружении – 16-20 часов.

Накопителем необходимого количества культуры микроорганизмов для засева биотенков служит культиватор (рис.6.26. поз. 7)

Необходимо отметить, что технологический процесс предусматривает образование избытка H_2S, Для экологической безопасности на очистных сооружениях необходимо иметь дополнительно узел по его утилизации.

Сформированная таким образом схема биохимической очистки может обеспечить снижение концентрация загрязняющих веществ до показателей, приведенных в таблице 6.10

Таблица 6.10

Оптимальный состав сточных вод, поступающих на биохимическую очистку и концентрации загрязнений в очищенных водах.

Показатели	До очистки	После очистки
Величина pH среды	5,5-7,5	7,0-8,0

Концентрация ионов тяжелых металлов в сумме, мг/л в т.ч. Cr^{6+} не более Cu^{2+} не более Cd^{2+} не более Zn^{2+}, не более Ni^{2+} не более Feобщ не более Fe^{3+}не более	300 120 50 40 40 40 200 10	отс,.Cr^{3+} - 0,08 0,002 0,001 0,001 0,002 0.080 0,080
Концентрация сульфатов, мг/л не менее	800	100,0
$ХПК_{бихр.}$,мг0_2/л не менее Азот, мг/л	800 100	30,0 45,0
Фосфор, мг/л Хлориды, мг/л Сульфиды, мг/л	50 - -	3,5 242,7 1,0
Цианиды, мг/л	-	отс.

Со временем эти сложности будут восприниматься как малозначащие по сравнении с главным достоинством биохимического способа - его экологической чистотой.

Очистка сточных вод биохимическим методом может осуществляться в биосорбере. Биосорбер предназначен для доочистки городских и промышленных сточных вод от органических загрязнений, взвешенных веществ, а также СПАВ, нефтепродуктов, красителей и соединений азота. Схема биосорбера приведена на рис.6.28 Установка позволяет;

- получать очищенную воду с содержанием органических веществ по $БПК_5$ до-3 мг/л, концентрацией взвешенных веществ веществ 1-3 мг/л, концентрацией аммонийного азота , 5÷2 мг/л;

-использовать очищенные сточые воды в замкнутом водоснабжении;

По утверждениям разработчиков по сравнению с сорбцией на гранулировано активном угле с термической регенерацией сорбента биосорбер имеет следующие преимущества:

- высокую сорбционную и окислительную мощность;
- отсутствие потерь сорбента;
-надёжность работы оборудования;
- возможность эффективного использования ценных газов (кислорода, озона);
- непрерывность процесса;
- исключается громоздкое оборудование;
-эксплуатационные затраты снижаются в 3-5 раз;
- капитальные затраты сокращаются в 2,5 раза;

Биосорбер состоит из резервуара с двухслойной сорбирующей загрузкой, оборудованного циркуляционной камерой, сстемой водораспределения, дренажной системой для рецркуляции обрабатываемой жидкости.

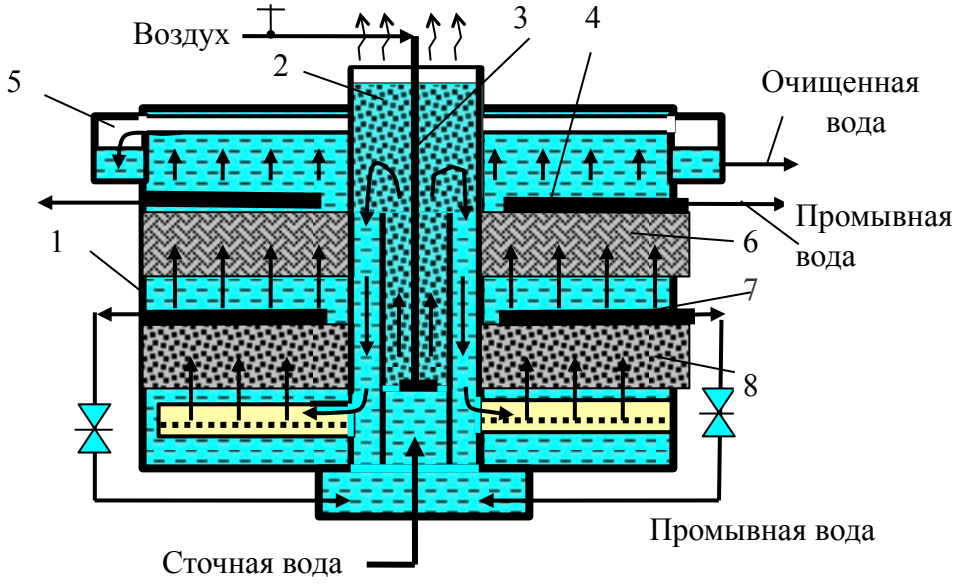


Рис. 6.28. Биосорбер

1– корпус биосорбера; 2 – эрлифная камера; 3 – эрлифт; 4 – водосборный лоток очищенной воды; 5 – водосборный лоток промывной воды; 6 – уплотнённый слой угля; 7 – дренажная систем ; 8 – псевдоожиженный слой угля; 9 распределительная система воды.

В нижнем псевдоожиженном слое сорбента происходит сорбция органических веществ и их окисление микроорганизмами, обеспечивающее непрерывную биологическую регенерацию сорбента. В верхнем уплотнённом слое сорбента, кроме того задерживаются взвешенные вещества.

Во ВНИИ ВОДГЕО разработана документация на конструкцию биосорберов,работающих в автоматическом режиме, в комплектно-блочном исполнении производительностью 500÷1000 м^3/сут.

Эти установки могут быть изготовлены на предприятиях , поставлены на объект внедрения.

Рассмотренный метод очистки представляется наиболее перспективным в экологическом отношении, так как не создает дополнительного засоления очищенных вод. Осадок, образующийся в результате биохимической очистки, после сушки и прокаливания может использоваться как вторичное сырье в цветной металлургии. по мере накопления производственного опыта будут смягчены негативные стороны этого метода: существенные капитальные затраты, достаточно длительный пусковой период, высокие требования к квалификации службы эксплуатации.

7. КРАТКИЙ ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ПО МЕТОДАМ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ ПОКРАСОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Очистка сточных вод от органических примесей осуществляется биологическими, деструктивными и регенерационными методами.

Биологические методы для данной работы интереса не представляют.

7.1. Деструктивные методы очистки.

К основным деструктивным методам обезвреживания сточных вод относятся термоокислительные, окислительные методы, а также электрохимическое окисление и гидролиз.

Сущность термоокислительных методов состоит в окислении примесей кислородом воздуха при повышенной температуре. К термоокислительным методам относятся: парофазное окисление ("огневой"метод), жидкофазное окисление, а также парофазное каталитическое окисление.

Для окислительной деструкции органических примесей используются такие окислители, как озон, хлор и хлорсодержащие агенты, кислород воздуха, пероксид водорода, перманганаты, бихроматы и др.

Озон обладает высокой окислительной способностью (E^0=2,0 V), в щелочной среде ($Ё^0$=1.24 V) и разрушает многие органические вещества, находящиеся в воде. Окисление органических веществ озоном может протекать и более-глубоко - до CO_2 и H_2O, однако расход озона при этом существенно возрастает, Но недостаточная изученность процесса окисления органических веществ озоном в разбавлениях водных растворах, тем более в многокомпонентных системах - сточных водах, не позволяет пред сказать или рассчитать параметры и эффективность очистки без проведения экспериментальных исследований.

Молекулярный кислород имеет сравнительно высокий окислителный потенциал

(E^0= 1,229 V), и используется для окисления многих примесей. Например, фенолы, растворённые в сточных водах, относительно легко окисляется кислородом воздуха. При взаимодействии с кислородом фенолы претерпевают изменения: гидроксилируются, образует хиноны, оксихиноны карбоновые, гуминовые кислоты и др. Дальнейшее окисление может привести к образованию диоксида углерода и воды.

При введении в воду таких сильных окислителей, как перманганатов, образуются также хлопьевидные осадки, обладающие высокой сорбирующей способностью. Высокая стоимость перманганатов и бихроматов ограничивает возможность широкого применения их в настоящее время для очистки сточных зод.

Метод щелочного или кислотного гидролиза органических примесей может быть использован в ряде случаев для очистки сточных вод, особенно при получении в результате гидролиза ценных веществ, которые могут бить использованы в производстве.

Электрохимические методы применяются для очистки сточных вод от различных растворимых и диспергированных примесей (спиртов, альдегидов, нитросоединений, азокрасителей, сульфидов, меркаптанов и др.) К этим методам относятся методы анодного окисления и катодного восстановления, электрокоагуляции, электрофлокуляции и электродиализа. Все эти процессы протекают на электродах при пропускании через сточную воду постоянного электрического тока.

В качестве анодов используют различные электролитически нерастворимые материалы: графит, магнетит, диоксиды свинца, марганца и рутения, которые наносят на титановую основу.

Катоды изготовляют из молибдена, сплава вольфрама с железом или никелем, из графита, нержавеющей стали и других металлов, покрытых молибденом, вольфрамом или их сплавами. Процесс проводят в электролизерах с диафрагмой и без нее. Кроме основных процессов электроокисления и восстановления, одновременно могут протекать электрофлотация, электрофорез и электрокоагуляция.

При обработке сточных вод, как правило, на аноде протекают реакции деструктивного окисления органических веществ с получением промежуточных или конечных продуктов окисления (органических кислот, CO_2, H_2O).

Электрохимические методы позволяют извлекать из сточных вод ценные продукты при относительно простой автоматизированной технологической схеме очистки, без использования химических реагентов. Основным недостатком этих методов является

большой расход электроэнергии.

Очистку сточных вод электрохимическими методами можно проводить периодически или непрерывно.

Эффективность электрохимических методов оценивается рядом факторов: плотностью тока, напряжением, коэффициентом полезного использования напряжения, выходом по току, выходом по энергии. Плотность тока — это отношение тока к поверхности электрода, которое обычно выражают в А/м^2 (А/см^2, А/дм^2). Напряжение электролизера складывается из разности электродных потенциалов и падения напряжения в растворе.

При электрохимической обработке сточных вод происходят процессы электрохимического восстановления и окисления органических примесей соответственно на катоде и аноде. Основное значение в процессах электрохимической очистки имеет процессы анодного окисления органических примесей, которые в настоящее время недостаточно изучены.

Упомянутые выше деструктивные метода имеют свои достоинства и недостатки, и применяют их в случае не возможности или экономической нецелесообразности извлечения примесей из сточных вод для повторного использования очищенных сточных вод в производстве.

7.2. Регенерационные методы очистки.

К регенерационным методам очистки сточных вод от органических примесей относятся экстракционная очистка, очистка перегонкой и ректификацией, очистка методом адсорбции активными углями ионообменная очистка, очистка путём перевода органических примесей в легко выделяемые соединения, очистка методом обратного осмоса и ультрафильтрации.

Использование метода экстракции экономически целесообразно в случае значительной концентрации органических примесей или высокой стоимости извлекаемого вещества.

Например, извлечение фенолов из сточной воды рационально при их концентрации не менее 2000÷4000 мг/л. Для успешного протекания процесса экстракции экстрагент должен обладать следующими свойствами:

- иметь хорошую экстрагирующую способность по отношение к извлекаемому веществу, т.е. высокий коэффициент распределения;
- обладать определённой и селективностью - способностью экстрагировать из сложной системы одно, или определённую группу веществ;
- отличаться малой растворимостью в воде;
- заметно отличаться плотностью от плотности воды, что обеспечивает быстрое и полное разделение фаз;
- иметь температуру кипения, значительно отличающуяся от температуры кипения экстрагируемого вещества, что обеспечивает лёгкость их разделения;
- не взаимодействовать с экстрагируемым веществом, материалом аппаратуры и не подвергаться заметному гидролизу;
- иметь небольшую удельную теплоту испарения и малую теплоёмкость, что позволяет снизить расхода пара и охлаждающей воды;
- иметь возможно меньшую огнеопасность, взрывоопасность и токсичность;
- иметь низкую стоимость.

Перегонка и ректификация являются одними из наиболее распространённых методов выделения из сточных вод растворённых органических жидкостей. Достоинство метода - простота и эффективность, недостаток - большой расход тепла, поэтому данный метод приемлем для очистки небольших количеств концентрированных сточных вод, загрязнённых ценными примесями.

7.3. Выпаривание.

При этом методе очистки последовательно улетучиваются спирты, кетоны, жирные кислоты, фенолы. Однако полученный конденсат требует дополнительной биохимической очистки.

Выпаривание применяют для обезвреживания небольших количеств высококонцентрированных сточных вод, если другие методы их обработки оказываются не только экономически нецелесообразными, но и практически трудно осуществимыми.

7.4. Итоговые выводы

Проведенный в своё время патентный поиск и изучение литературы показали, что предполагаемые технологии очистки сточных вод покрасочного производства дорогостоящи, громоздки. Ряд материалов, реагентов и устройств, применяемых в них, являются дорогостоящими и крайне дефицитными. Поэтому в условиях постоянного ужесточения требований водоохранных органов к качеству очистки стоков перед сбросом, и одновременного сокращения лимитов чистой воды на промышленные нужды, требуется новые подходы к традиционным методам очистки. Такие подходы показаны в гл. 11.10.2.

8. ОЧИСТКА ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ И ЭМУЛЬСИЙ

Термин «растворимые масла» обычно используется для обозначения всех жидкостей,

применяемых для охлаждения и смазки металлорежущих станков (для которых они известны как резцовые масла), прессов, штампов, прокатных станов и т. д. в металлообрабатывающей промышленности.

При обработке металлов резанием базовый ассортимент наиболее распространённых смазочно- охлаждающих технологических средств (СОЖ) давно превышает 100 наименований. В том числе, для самого распространенного технологического средства СОЖ, уже используют 26 видов эмулъсолов и концентратов органических веществ Ввиду коррозионной активности, вспениваемости, бактерицидной неустойчивости и ряда других неудовлетворительных параметров технологического и экологического характера продолжаются активные научно-исследовательские поиски новых составов СОЖ или применение хорошо известных в машиностроении химических продуктов в новом качестве [163].

Источник [10] подразделяет «растворимые масла» на три группы:

эмульгированные масла, основу которых составляют нефтяные погоны, удерживаемые в состоянии устойчивой эмульсии с помощью эмульгаторов (анионоактивных или неионогенных поверхностно-активных веществ);

синтетические масла или истинные растворы, которые вместо нефтяных продуктов содержат синтетические смазочные вещества с подобными или даже лучшими характеристиками: полигликоли, полиоксиды углеводородов и т. д.;

полусинтетические масла, представляющие собой смеси с различным соотношением двух описанных выше продуктов.

Кроме того, все смазочные и охлаждающие составы включают «антиокислители», «бактерициды», «антивспениватели» и другие добавки, в том числе добавки к смазочным составам для оборудования, работающего под большим давлением.

Агрегативная и иономолекулярная дисперсность соединений в водных растворах СОЖ следующая:

-растворы электролитов или истинные растворы (размер частиц 10-3мкм);

-синтетические СОЖ ($10^{-2} \div 10^{-3}$мкм);

- полусинтетические СОЖ ($10^{-1} \div 10^{-2}$мкм);

- эмульсии (более10^{-1}мкм).

В качестве электролитов используют соли различных неорганических кислот ($NaNO_3$. NaCl, KCl, $BaCl_2$ и др.) или их смеси. Введение солей обусловлено необходимостью нейтрализации среды с целью уменьшениё её коррозионой активности, а также осаждения продуктов разрушения металла и абразива. С целью предотвращения развития микроорганизмов в СОЖ. в её состав вводят хлориды калия и натрия. Нахождение солей в составе СОЖ уменьшает скорость её испарения.

Основными компонентами синтетических СОЖ являются водорастворимые ПАВ и олигомеры и различные комплексные соединения, например, Трилон Б. Последнее соединение является традиционным умягчителем воды, ингибитором коррозии и усилителем бактерицидных свойств ряда веществ.

В полусинтетические СОЖ добавляются минеральные и синтетические масла. водонерастворимые органические жидкости, а также водоразбавляемые и вододиспергируемые полимеры с молекулярной массой более 10^4 [163].

Эмульсии – это грубодисперсные смеси практически нерастворимых фаз. Основой таких СОЖ является вода. Эмульсии получаются путём диспергирования в воде эмульсола. Базовой основой эмульсола являются масла. Доля масла в эмульсоле не более 85%. Эмульсол включает в свой состав также эмульгаторы, противоизносные, противозадирные и антифрикационные присадки.

Эмульгаторы – это вещества способствующие агрегативной устойчивости СОЖ Различают одну группу эмульгаторов, растворимых в обоих фазах эмульсии (высшие органические

кислоты, соли нафтеновых, смоляных сульфокислот) и другую, имеющую в своём составе твёрдые высокодисперсные минеральные порошки (глины, каолины, бентониты, оксиды, карбонаты и сульфиды металлов).

В зависимости от содержащихся в СОЖ эмульгаторов их условно можно разбить на следующие группы:

- СОЖ, содержащие ионогенные эмульгаторы. При этом наиболее часто используются эмульсолы марок Э-1(А), Э-2 (Б), Э-3(Б), ЭГТ, ЭТ-2, НГЛ-206, Т, Э и др. Перечисленные эмульсолы представляют собой спиртовые растворы, смешивающиеся с водой в любых пропорциях;
- СОЖ, содержащие неионогенные эмульгаторы. Наиболее эффективны не диссоциирующие на ионы оксиэтилированные высшие жирные кислоты, спирты, алкилфенолы. В качестве неионогенных эмульгаторов этого типа могут быть использованы композиции на основе эмульсолов ИХП - 130Э, ИХП - 45Э и др.;
- СОЖ, содержащие в своём составе как ионогенные так и неионогенные органические соединения. Эти соединения не являясь эмульгаторами, придают эмульсии связывающие и антикоррозионные свойства. К таким веществам могут быть отнесены: канифоль, осернённое хлопковое масло, хлорированный парафин и др.

Применяемые СОЖ, как правило, готовятся на водной и органической основе, которая является растворителем всех других компонентов СОЖ и составляет 90-95%.

Водные СОЖ эффективнее отводят тепло от режущего инструмента и обрабатываемой детали. Они обладают меньшей пожароопасностью и токсичностью.

Все перечисленные эмульсии обладают высокой агрегативной устойчивостью. По данным [163] при обычном отстаивании сроком до 3-х месяцев концентрация масла понижается всего на 10-30%. Срок службы эмульсий обычно не превышает 1 месяца.

В процессе использования СОЖ происходит:

- попадание металлических опилок, мелкой металлической стружки, шлифовальной пасты, оксидов металлов, машинного масла, жира и т. д.);
- окисление и полимеризация наименее стойких веществ;
- бактериальное разложение, которое может быть более или менее интенсивным в зависимости от эффективности и стойкости использованных бактерицидных добавок.

Все известные технические решения очистки маслоэмульсионных стоков сводятся к разрушению эмульсионной системы с последующим отделением деэмульгированых масел от водной среды. Перед выбором метода обработки отработанных жидкостей необходимо изучить не только исходный состав СОЖ, но и изменения в их составе в процессе использования, которые собственно и приводят к их замене.

Как показывает опыт, использование для очистки маслоэмульсионных стоков, одного простого механического воздействия и тепловой обработки к эффективному деэмульгированию не приводит. Необходимо сочетание различных методов обработки.

Седиментационные способы. Эти способы основаны на разделении эмульсий на двухфазную систему «вода-масло» путём отстаивания. Продолжительность отстаивания 6-24 часа.

Механические способы. Эти способы реализуются с помощью аппаратов, использующих для разделения системы центробежные силы. Под действием центробежных сил частицы, имеющие меньшую плотность (масла) отделяются от дисперсной среды (вода). Обработка центрифугированием осуществляется в одну или две стадии. При одностадийной обработке практически полное разделения коллоидной системы достигается, если обрабатываемая среда подкисляется до pH=1÷2. При двухстадийной обработке центрифугирование системы осуществляют при pH=7. Эффект удаления масел при этом составляет около 80%. При необходимости оставшуюся часть масел удаляют с помощью флотации или других способов.

Реагентные способы. Способ реализуется путём разрушения структуры эмульсий

деэмульгаторами. В качестве деэмульгаторов применяют растворы кислот (HCl, H_2SO_4) и соли ($CaCl_2$, $MgCl_2$, $AlPO_4$). Для коагулирования деэмульгированной системы могут быть использованы традиционно используемые коагулянты (сернокислый алюминий, сернокислое и хлорное железо), а также отработанные технологические растворы (ОТР) производств защитных покрытий (травильные, активационные), содержащие Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} . В ресурсосберегающих технологиях использование ОТР должно осуществляться в первую очередь, а покупных реагентов только при отсутствии или дефиците их. Использование ОТР исключает вторичное загрязнении общего стока предприятия дополнительно вводимыми товарными реагентами.

Электрохимические способы. Из электрохимическим способов наиболее распространены электрокоагуляция и электрофлотация. Сущность электрохимических способов следующая. В процессе электролиза происходит растворение анодов и в систему переходят ионы железа(II) или алюминия (III). Перечисленные ионы дестабилизируют агрегативную устойчивость мицелл, нейтрализуя их заряд. Помимо этого в процессе гидролиза этих ионов образуются гидроксиды Fe(II), Fe(III) и Al(III), на хлопьях которых происходит сорбция частичек масла. Степень разделения двухфазной системы достигает 80-95%.

Сорбционные способы. Основаны на сорбции органических загрязнений на природных и синтетических сорбентах. Подробно о сорбционных процессах сказано . в разделе. 12.9.1.3.

Стадию фильтрования производят на обычных фильтрах с зернистой загрузкой либо каркасно-засыпных см. раздел12.9.1.

При утилизации замасленной фильтровальной угольной загрузки при сжигании её отмечается значительное увеличение топливной калорийности.

Мембранные способы. Способы реализуются на ульрафильтрационных, обратноосмотических и микрофильтрационных установках. Подробно см. раздел.9.2.3.,

В источник [163] приводятся сведения о использовании ультрафильтрационных мембран МГА-95 и УАМ-500. Положительные результаты получены при очистке СОЖ на основе эмульсолов повышенной устойчивости (типа АКВОЛ). Для ультрафильтрации применялись мембраны УАМ различной пористости (90, 150, 200, 300). Описания эффективного использования обратноосмотических установок для очистки такого рода стоков на территории СНГ отсутствуют.

Термические способы. К ним относятся: упаривание, дистилляция, вымораживание. Подробно об этих способах них сказано в разд. 9.3÷9.5

Согласно источника [10]:

- при обработке концентрированных полусинтетических эмульсий (20-80 г/л) методом химического разрушения (на холоду или при нагревании) с последующей флокуляцией водной фазы (рис.8.2) извлекается 90% масел + флокулированный осадок (10-30% от исходного объёма эмульсии), при ультрафильтрационной обработке - масло 40-50% (самосгораемое);
- при обработке разбавленных эмульсий (мене 1г масла в 1 л) методом химической флокуляции (возможно повторное использование солей железа, травильных ванн и т.д.) получается осадок гидроксидов содержащий 50-100 г/л взвешенных веществ, который необходимо обезвоживать;
- при обработке истинных растворов (ХПК: 15-50г/л)

а)методом ультрафильтрации для выделения полезных примесей из жидкости с целью последующего возврата в производство получается самосгораемый концентрат (45-50% органических веществ.)

б) методом обратного осмоса в дополнение к ультрафильтрации с целью снятия большей части ХПК и бактерицидов получается концентрат от процесса обратного осмоса (8-20% органических веществ в зависимости от осмотического давления раствора) рис 8.3

в) биологическая методом в дополнение к ультрафильтрации с предварительным разбавлением, необходимым для предотвращения токсичного действия бактерицидов получается активный ил.

Диапозоны применимости основных методов очистки маслоэмульсионных стоков приведена в табл.

Таблица 8.1

Применимость основных методов очистки маслоэмульсионных стоков

Маслоэмульсионные сточные воды					
Вид системы	Концентрация масел, мг/л	Стадии обработки			
		1	2	3	4
Концентрированные эмульсии	80000-2000	Отстаивание	Гидроциклонирование	Центрифугирование	Флотация
Разбавленные эмульсии	до 2000		Реагентная коагуляция	Центрифугирование	Флотация
	2000-1000		Реагентная коагуляция	Электро-коагуляция	Флотация
	1000-500		Реагентная коагуляция	Электро-коагуляция	Флотация Сорбция
	500 - 100		Реагентная коагуляция	Электро-коагуляция	Фильтрование, сорбция
Истинные растворы	менее 100	Сорбция	Мембранное разделение	Окисление (озонирование)	

Принципиальная схема циркуляции СОЖ и отвода отработанных растворов на очистные сооружения приведена на рис.8.1

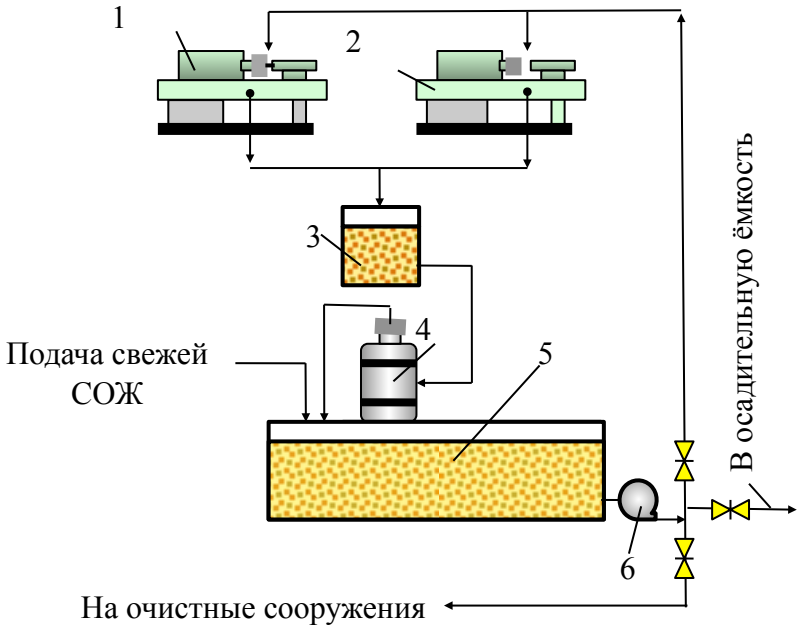


Рис.8.1. Принципиальная схема циркуляции СОЖ и отвода отработанных растворов на очистные сооружения

1,2 – станочные группы; 3 – сборник СОЖ; 4 – магнитный сепаратор;

.

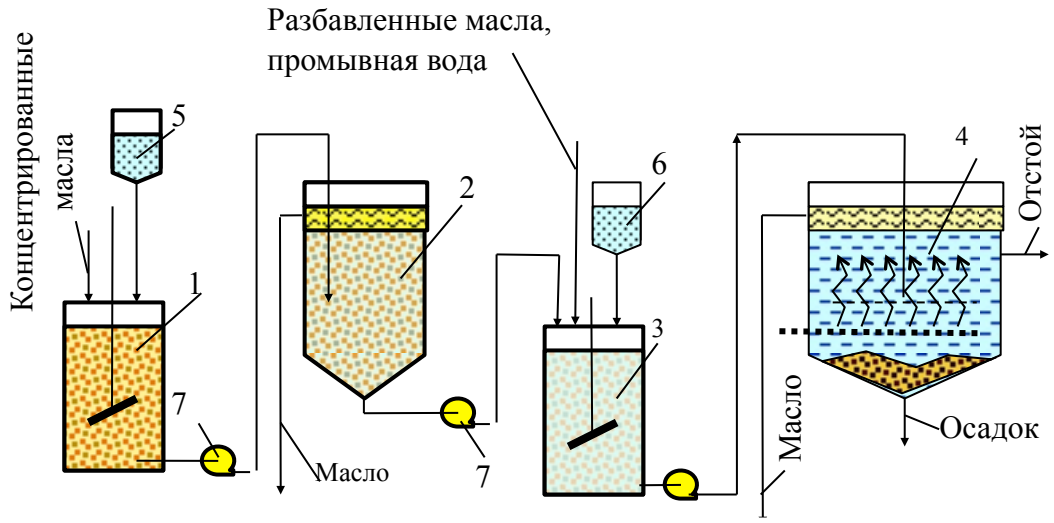


Рис.8.2. Принципиальная схема химического разрушения масляных эмульсий и флокуляция

1 – реактор для разрушения эмульсий; 2 – аппарат для разделения фаз отстаиванием;

3 - аппарат для корректировки pH и флокуляции; 4 – отстойник-флотатор;

5 – дозатор растворов реагентов-деэмульгаторов; 6 – дозатор растворов для

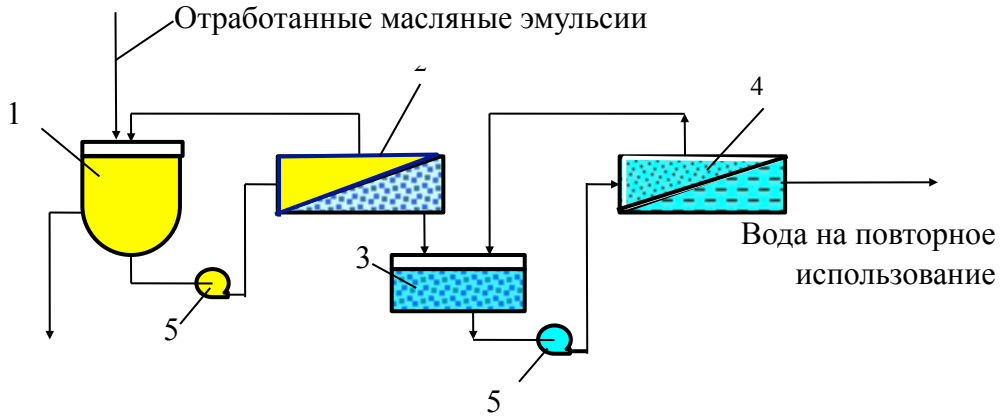


Рис. 8.3 Принципиальная схема полной обработки масляных эмульсий с использованием мембранных установок

1 – ёмкость для сбора использованных масляных эмульсий; 2 – ультрафильтрационная установка; 3 – промежуточная ёмкость; 4 – обратноосмотическая установка; 5 – насосы.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЁННЫХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ РАСТВОРИМЫХ МАСЕЛ

В табл. 8.2 представлены достоинства и недостатки методов очистки сточных вод.

Таблица 8.2

Достоинства	Недостатки
1	2
Реагентный метод (традиционные подходы)	
1 .Применимость при любых расходах сточных вод, широком спектре токсичных ингредиентов и высокой их концентрации. 2. Хорошая автоматизируемость. 3. Относительно низкая энергоёмкость 4 Простота эксплуатации.	1. Разрушение эмульсий. 2.Агрессивная среда из-за подкисления её реагентами и ОТР и связанная с этим необходимость её нейтрализации. 3. Вторичное загрязнение смеси реагентами. 4.Необходимость использования химзащищённой аппаратуры и технологических трубопроводов
Метод электрокоагуляции	

1. Высокая производительность.	1. Большой расход металла и электроэнергии; 2. Высокое загрязнение СОЖ продуктами растворения металлических анодов (Fe^{2+},Fe^{3+}.Al^{3+}) в процессе электролиза. 3.Низкий коэффициент использования растворимых электродов (50÷60%). 4. Необходимость введения дополнительных реагентов (NaCl) для повышения электропроводности обрабатываемой среды. 5. Зарастание электродных систем гидроксидами и возникающие вследствие этого короткие замыкания, приводящие к выводу из строя выпрямителей. 6. Сложности с очисткой поверхности электродов и межэлектродного пространства от органических примесей. 7. Многократный перерасход щелочного реагента для осаждения генерированного железа (II) и (III) в электрокоагуляторах 8. Взрывоопасность установок. практически в одном диапозоне. 9. Большие объёмы образующегося осадка в 3÷4 раза больше чем при традиционном реагентном способе.
Мембранные методы (ультрафильтрация, обратный осмос)	

1. Высокая степень фазового разделения смеси. 2.Относительно низкие энергозатраты для поведение процесса очистки. 3.Отсутствие вторичного загрязнения стоков реагентами; 4. Простота и компактность установок. 5.Хорошая автоматизируемость установок. 6. Высокая степень надежности; 7. Возможность утилизации ценных компонентов и повторного использования воды.	1.Необходимость в оборудовании для тщательной предварительной очистки стоков от масел, ПАВ, растворителей, органики, солей жесткости и др., составляющего около 50% всего водоочистного комплекса 2.Дефицитность и дороговизна мембран. 3. Чувствительность мембран к изменению параметров. 4. Сложность ремонта.
Метод электрофлотации	
1 .Очистка до требований ПДК. 2. Незначительный расход реагентов. 3. Простота эксплуатации. 4. Малые площади, занимаемые оборудованием. 5. Высокая сочетаемость с другими методами. 6. Отсутствие вторичного загрязнения.	1.Высокие энергозатраты, 3. Аноды из дефицитного материала.
Термические способы (упаривание, дистилляция, вымораживание)	
1. Разделение эмульсии на практически чистую воду и масляный концентрат, пригодный для утилизации.	1, Высокая энергоёмкость. 2. Возможность термической деструкции масляной фазы.
Биологический метод очистки	
1. Высокая сорбционная и окислительная мощность; 2. Отсутствие потерь сорбента. 4. Непрерывность процесса. 5. Исключается громоздкое оборудование;	1. Существенные капитальные затраты. 2. Значительные объёмы трудно утилизи-руемого осадка. 3. Достаточно длительный пусковой период. 4. Высокие требования к квалификации службы эксплуатации.

9. ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИЯ ОСВЕТЛЁННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Блок обессоливания – неотъёмлемая часть проектов повторного использования воды. Состав его определяется требованиями к качеству воды, используемой в основном производстве. Чем выше требования, тем сложнее и дороже водоподготовка, Во многих случаях подготовка воды для технических нужд существенно дешевле, чем для сброса в водоём или в канализацию с соблюдением современных норм

Существует два пути получения технической воды требуемого качества. Первый заключается в очистке всего объёма стоков, прошедшего осветление. Второй – в смешивании осветлённого стока с глубокообессоленным. Второй принято называть байпасным, поскольку часть стока обессоливается на параллельной линии. Этот путь обеспечивает гибкую схему и чаще всего оказывается более экономичным, хотя и должен быть подкреплён запасом мощностей на байпасной линии.

Снижение солесодержания воды до степени, делающей её пригодной для питья, называется опреснением воды; снижение солесодержания воды до уровня, обусловленного требованиями технологически процессов называется обессоливанием.

Методы обессоливания и опреснения воды разделяются на две основные группы:

- с изменением агрегатного состояния;
- без изменения агрегатного состояния.

К первой группе методов относятся: дистилляция .нагрев воды сверх критической температуры (350^{o}C), замораживание, газогидратный метод.

Ко второй группе: экстракция, ионообмен, электродиализ, обратный осмос (гиперфильтрация), ультрафильтрация, и др.

В приборо- и машиностроении в разной степени представляют интерес дистилляция ионообмен, электродиализ, гиперфильтрация (обратный омрос) и ультрафильтрация..

Обессоливание ионообменном предпочтительно для вод со степенью минерализации до 1000мг/л. Более 1000мг/л должен производиться путём экономического сравнения ионитового и испарительного методов с учётом местных условий (стоимость тепла, реагентов, возможности сброса отработанных регенерационных растворов и др.).

Более 10 г/л – дистилляцией, замораживанием или обратным осмосом. 0,3÷15 г/л – электродиализ или гиперфильтрация.

Себестоимость 1 м^3 воды при опреснении воды, руб в масштабе цен на 1991 г.по данным МГПИ приведено в табл 9.1

Таблица 9.1

Метод	Концентрация солей, г/л							
	До 1		До 5		До 10		До 35	
	Производительность м^3/ч							
	4	40	4	40	4	40	4	40
Дистилляция	1,0	1,32	1,03	0,36	1,05	0,39	1,15	0,49
Обратный осмос	0,23	0,10	0,28	0,15	0,38	0,25	1,30	1,10
Ионный обмен	0,08	0,05	0,53	0,30	1,70	1,05	-	-
Электродиализ	0,25	0,12	0,33	0,16	0,46	0,31	1,82	1,60

Себестоимость 1 м^3 воды при опреснении воды

.

9.1. Обессоливание и опреснение воды дистилляцией.

Метод основан на выпаривании воды с последующей конденсацией пара. Для выпаривания используют теплоту, выделяющуюся при сгорании топлива, теплоту конденсации пара, и др. В целях обессоливания применяется настолько редко, что не рассматривается как альтернативный метод. Оправдано применение этого процесса на конечной стадии обработки концентратов, элюатов а также определённого вида ОТР для повышение концентрации солей, содержащихся в сточных водах, Конденсаты, полученные в итоге выпаривания используются для приготовления технологических растворов и ответственных промывок. Оборудование и схемы для выпаривания рассолов приводятся в многочисленных каталогах Нефтехимического оборудования.

.Испарительные установки различают одноступенчатые и многоступеньчатые (см. рис. 9.1, 9.2*)*. В зависимости от предъявляемых требований, полученный дистиллят может разбавляться исходной водой до достижения заданного содержания солей

При одноступенчатом испарении на 1 т исходного пара получается около 0,9 т воды, при двухступенчатом – 1,7 и т.д. Для установок имеющих 50÷60 ступеней на 1т – 15÷20т опреснённой воды. Температура воды на выходе из последней ступени испарителя 102÷104^{0}С, а снижение температуры на каждой ступени испарения 12÷13^{0}С. Следовательно,температура первичного пара в четырёхступенчатой установке должна быть 165÷67^{o}С.

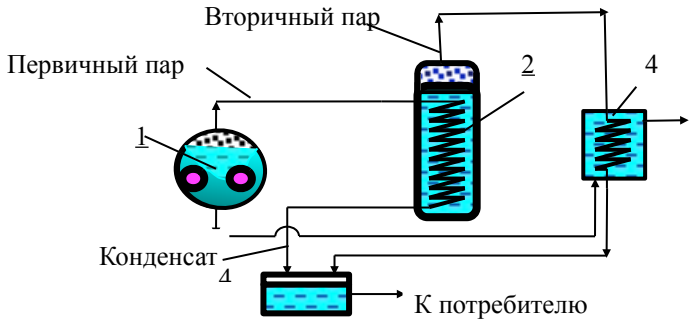


Рис. 9.1. Схема одноступенчатой испарительной установки
1 – котёл; 2 – испаритель; 3 – конденсатор; 4 – сборник обессоленной воды

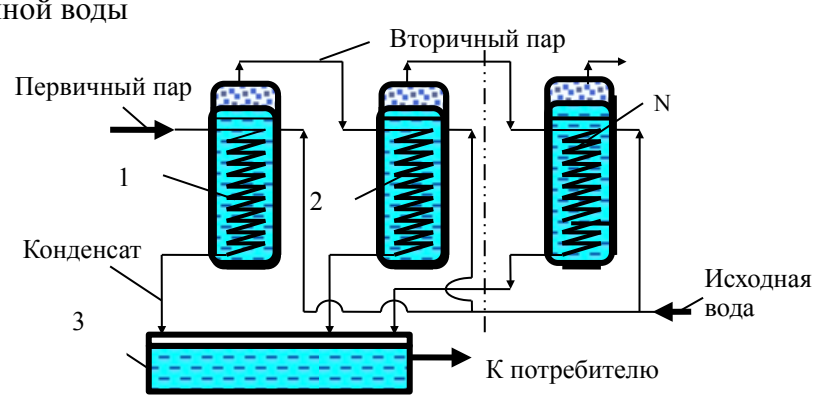


Рис. 9.2. Схема многоступенчатой испарительной установки
1,2,.N – первая, вторая..энная ступени испарительной установки;
3 –бак обессоленной воды

Процесс энергоёмкий. Снижение затрат энергии отдельных случаях может быть осуществлено за счёт использования «бросового» тепла. Применяется чаще всего на стадии упаривания предварительно сконцентрированного рассола.

8.2. Метод электродиализа

Электродиализ – процесс сепарации ионов солей, осуществляемый в мембранном аппарате под действием постоянного электрического поля, применяемый для опреснения высокоминерализованных природных и очистки сточных вод.

Электродиализатор (см. рис. 9.3) разделён чередующимися катионитовыми и анионитовыми мембранами, образующими концентрирующие (рассольные) и обессоливающие (дилюатные) камеры. Под воздействием постоянного электрического поля катионы, двигаясь к катоду (-), проникают через катионитовые мембраны, но задерживаются анионитовыми; а анионы двигаясь в направлении анода (+), проходят через аннионитовые мембраны, но задерживаются катионитовыми. В результате этого из анодного ряда камер (например, чётных) ионы обоих знаков выводятся в смежные камеры. При этом в первых камерах образуется опреснённый дилюат, а других концентрат.

В камере у катода образуется щелочной католит, а у анода кислый анолит, которые постоянно удаляются водой для промывки электродных пространств.

Мембраны для электродиализаторов изготавливаются в виде гибких листов прямоугольной формы или рулонов из термопластического полимерного связующего и порошка ионообменных смол. Селективность анионитовых мембран; в 0,1Н растворе NaCl составляет 0.94÷0.96 а катионитовых – 0,86÷0,96. Катоды в электродиализаторах изготавливаются из нержавеющей стали или титана, аноды - из

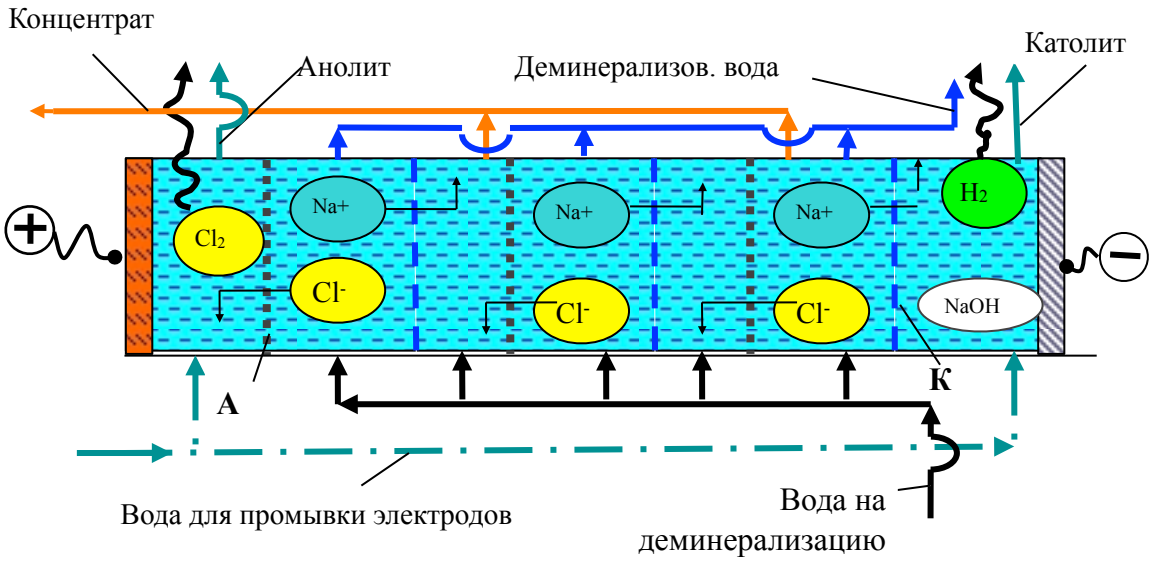


Рис.9.3. Схема процесса электродиализа: К - катионитовые мембраны,А – аниони-товые мембраны, (-) - катод, (+) - анод.

платинированного титана Электродиализные аппараты применяются двух типов: прокладочные и лабиринтные.

Различают следующие технологические схемы электродиализных установок:

- *прямоточные*. В таких схемах вода обессоливается от исходной до заданной в один проход;

- *циркуляционные*. В таких схемах определённый объём частично обессоленной воды из ёмкости дилюата перекачивается через ЭДУ обратно в ёмкость дилюата до тех пор, пока не будет достигнута необходимая степень обессоливания

Наиболее часто в отечественной практике применяются промышленные многокамерные ЭДУ имеющие обычно до 300 ячеек. Мембраны группируются в устройствах типа фильтр-пресс.

Поставляемые предприятиями-изготовителями ЭДУ, как правило, комплектуются наборами необходимых ёмкостей, выпрямителями, насосами, КИП и соответствующей арматурой для изменения направления движения воды при переполюсовке

Линии обессоливания с применением ЭДУ (см. рис. 9.4) обычно состоят из блоков предварительной подготовки исходной воды, собственно электродиализаторов, кислотного хозяйства, системы сжатого воздуха, сорбционных фильтров, бактерицидных установок и пр.

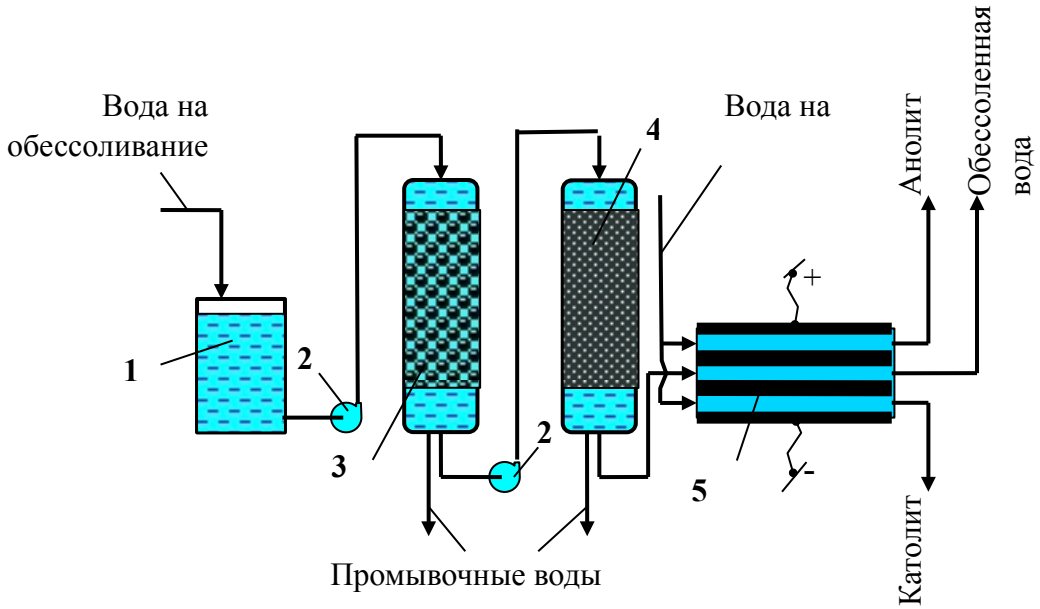


Рис 9.4. Принципиальная схема электродиализной очистки промывных и сточных вод:

1 -накопитель стоков, 2-насос, 3-механический фильтр,
4-сорбционный фильтр, 5-электродиализатор,

пр.

Установки компактны и выпускаются предприятиями СНГ на производительность от 5 до 100 м^3/час. Наиболее эффективно их применение при солесодержании до 2-х г/л.

Перед подачей сырой воды на электродиализную установку (ЭДУ) её необходимо предварительно подготовить т.к. разработчики ЭДУ устанавливают жёсткие пределы содержания взвешенных веществ, железа и других ингредиентов в очищаемой воде. Как показал опыт использования ЭДУ на базовом предприятии, перед обессоливанием необходимо механическое и сорбционное фильтрование. При этом капитальные затраты на подготовку воды перед электродиализом могут достигать 50% и более от общих затрат на обессоливание.

По нашим наблюдениям осадок с мембран частично удаляется промывкой по типовому регламенту, а при полной разборке пакетов очистка мембран от коллоидного осадка и отложений кальция особых трудностей не составляет. Периодически электродиализный комплекс необходимо промывать серной кислотой. Эта операция позволяет длительное время содержать электродиализатор в работоспособном состоянии и избегать избыточного электросопротивления от образования пленки солей на мембранах.

В связи с тем, что разность потенциалов пропорциональна количеству ячеек, то потребление энергии на 1 кг солей является величиной относительно постоянной и составляет 0,6÷0,8 кВт · час.

На электродиализных установках практически невозможно снизить солесодержание обработанной воды ниже 300 мг/л так как соответствующие камеры должны иметь слишком

большое электрическое сопротивление, ведущее к омическим потерям.. В зависимости о внутренних гидравлических условий в электродиализных аппаратах считается оптимальным уровень удаления солей в пределах 40÷60% для одной ступени (т.е солепропускание находиться в пределах 60÷40%). Именно поэтому большинство электродиализных установок имеет несколько ступеней, соединённых последовательно (см. рис.9.5).

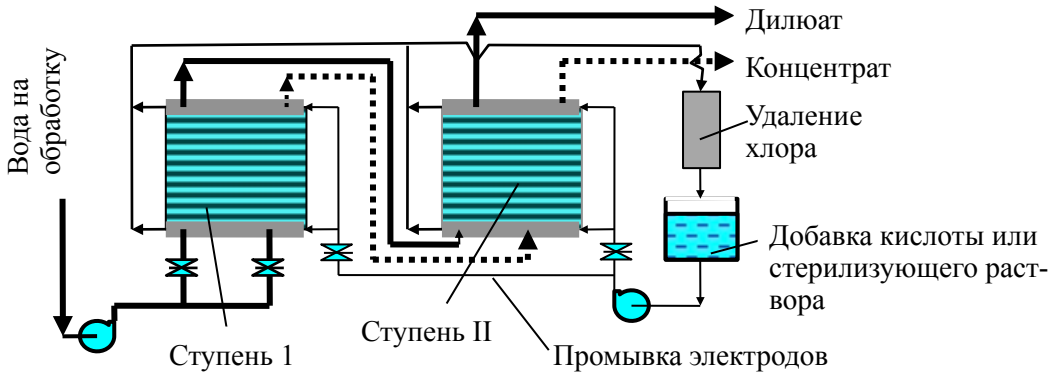


Рис. 9.5. Схема двухступечатого электродиализа

Метод электродиализа, помимо обработки стоков на локальных очистных сооружениях, целесообразно применять и в оборотных циклах линий основного производства для очистки стоков после отдельных видов покрытия. Такие технические решения позволяют использовать в этих циклах не только очищенную воду, но и сконцентрированные вещества, кислоту, щелочь и т.п..

О путях повышения эффктивности электродиализных установок см. гл. 11.11.2.

9.3. Метод обратного осмоса и ультрафильтрации

Обратным осмосом. называется процесс разделения растворов, путём их фильтрования под давлением сквозь полунепроницаемые мембраны, которые пропускают растворитель (воду) и задерживают растворённые в ней вещества (гидратированные ионы и молекулы органических веществ). Понятие «обратный осмос» показывает обратимость процесса прямого и «обратного осмоса». При этом со стороны воды возникает осмотическое давление (рис.9.6 "а"). При прямом осмосе (см рис) происходит самопроизвольный переход растворителя (воды) в отделенный от неё полупроницаемой мембраной раствор. раствора повышается до тех пор, пока разница в уровнях вода-раствор не уравновесит осмотическое давление (рис9.6 "б"). При приложении к раствору давления (p), превышающего осмотическое давление (π), возникает обратный ток воды через полупроницаемую мембрану. При этом с противоположной стороны мембраны можно получить очищенную воду. На рис.9.6."в" представлена схема условий возникновения обратного осмоса. Это явление приводит к тому, что из стоков удаляется вода, а в стоках концентрируются ионы тяжелых металлов и другие загрязнения.

Этот механизм справедлив как для обратноосмотических (гиперфильтрационных), так и для ультрафильтрационных установок

Необходимое давление, превышающее осмотическое давление растворённого вещества в растворе составляет 0,1-1,0 МПа при концентрации солей 2÷5 г/л и 5÷10 МПа при концентрации 20÷30 г. Чем выше солесодержание, тем больше давление, а следовательно и удельный расход энергии.

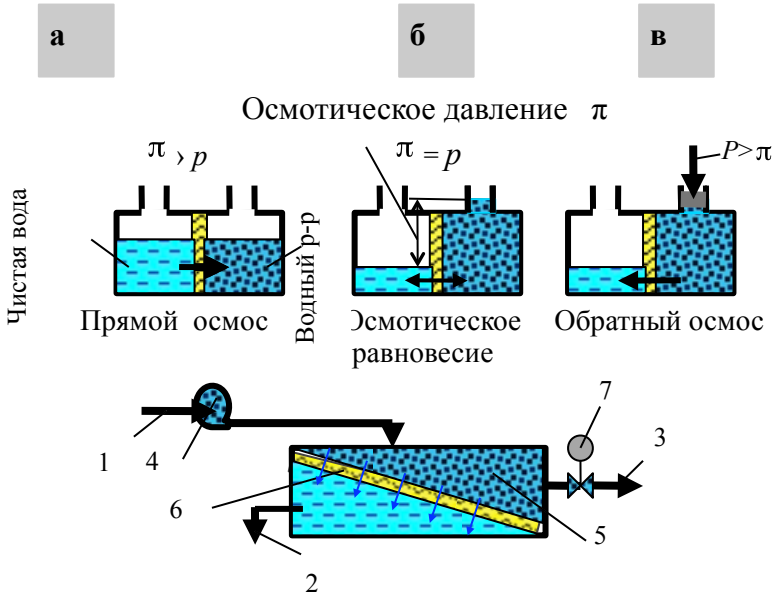


Рис.9.6. Упрощённая схема процесса обратного осмоса

1 – сырая вода; 2 – очищенная вода; 3 – концентрат (сбросная вода)
4- насос высокого давления; 5 – модуль обратного осмоса; 6 –

Ультрафильтрация - мембранный процесс разделения растворов, осмотическое давление которых мало. Этот метод используется при отделении сравнительно высокомолекулярных веществ. взвешенных частиц, коллоидов. Ультрафильтрация по сравнению с обратным осмосом – более высокопроизводительный процесс, так как высокая проницаемость мембран достигается при давлении 0,2÷1,0 МПа.

Удельная производительность и фактор разделения зависит от размера пор мембран. Так например, размер пор мембран «Владипор» колеблется от 3 до 45 нм, при удельной производительности от 0,6÷294л/м^2.ч. Эти мембраны изготовитель рекомендует для эксплуатации в водных растворах при pH= 5÷8 и 10÷50^{0}C.

Характеристики мембран, используемых для ультрафильтрации, изменяются в широких пределах. Очень многие полимеры и сополимеры обладают сходными свойствами, поэтому невозможно привести их полный перечень. Учитывая это обстоятельство, всегда необходимо уточнять характеристики данной мембраны, т. е. ее «барьерный предел», химическую стойкость, термостойкость и т. д.

По сравнению с другими методами очистки обратный осмос и ультрафильтрация имеют ряд преимуществ: относительно невысокие энергозатраты, простота и компактность установок, возможность полной автоматизации, эффективность очистки, возможность повторного использования фильтрата и утилизация полученного концентрата.

По способу размещения мембран гипер- и ультрафильтрационные аппараты подразделяются на:

- **а**ппараты типа фильтр-пресс с плоскокамерными фильтрующими элементами, имеющими удельную поверхность 60÷300 м^2/м^3;

- аппараты с трубчатыми фильтрующими элементами, имеющими удельную поверхность мембран 100÷200 м^2/м^3;

- аппараты с фильтрующими элементами рулонного или спирального типа с удельной

поверхностью мембран 300÷800 $м^2/м^3$;

- аппараты из полых волокон малого диаметра (45÷200мкм) имеющими удельную поверхность до 20000 $м^2/м^3$. Пропускная способность таких аппаратов 5÷1000 $м^3$/сутки.

Применяемые в СНГ мембраны ацетатцеллюлозного типа марок МГА (для гиперфильтрационных аппаратов) и УАМ (для ультрафильтрационных аппаратов) имеют пропускную способность 30-2400 л/$м^2$·сутки, селективность 80-97%, Крупность пор гиперфильтрационных мембран около 0,001мкм, ультрафильтрационных 0,005÷0,2 мкм.

Для ацетилцеллюлозных мембран характерна высокая удельная производительность. По форме эти мембраны подразделяются на трубчатые, листовые (спирально свёрнутые) и выполненные в виде полых волокон.

Полиамидные мембраны имеют более низкую удельную производительность. Их выпускают в виде полых волокон (см. рис.9.7), что позволяет обеспечить максимальную площадь поверхности на единицу объёма, которая примерно в 15 раз больше, чем у элементов из спирально свёрнутых листов.

Важно отметить, что полиамидные мембраны очень устойчивы к воздействию химических и биологических факторов, что обеспечивает большую долговечность их по сравнению с ацетилцеллюлозными мембранами, гидролиз которых неизбежен, хотя и может быть сведён к минимуму, если строго контролировать pH и температуру.

Обратноосмотическая установка состоит из большого количества элементарных модулей, соединённых в батареи (см. рис. 9.8). В свою очередь схемы работы установок в зависимости от состава сточных вод и необходимой степени очистки, а также пропускной способности могут быть одно- и многоступенчатыми Если надо увеличить выход фильтрата, то концентрат первой ступени используется в качестве исходной воды для последующих ступеней. Повышение глубины обессоливания достигается последовательной обработкой фильтрата, разумеется, с потерей производительности установки по фильтрату. Увеличение концентрации раствора приводит к росту осмотического давления растворителя, повышению вязкости раствора и росту концентрационной поляризации, т.е. к снижению проницаемости и селективности мембран.

В практике использования обратного осмоса известны примеры как многолетней службы мембран, так и быстрого выхода их из строя при нарушении условий эксплуатации. Причины приводящие к ухудшению первоначальных характеристик установок следующие: изменение оптимальных интервалов давления., повышение температуры, изменение природы и концентрации загрязнений а также химической среды.

Увеличение гидростатического давления соответственно повышает скорость фильтрации, однако продолжительная работа установки на повышенном давлении приводит к падению производительности на 20÷30%. Это часто связано с уплотнением материала мембран. Солесодержание при этом снижается незначительно (3÷5%).

Изменение концентрации химической среды в сторону повышения концентрации солей в исходном растворе повышает осмотическое давление, в результате падает и производительность. С ростом температуры уменьшаются вязкость и плотность раствора, что способствует росту проницаемости. Однако при этом повышается осмотическое давление, которое уменьшает проницаемость. Кроме того, при повышении температуры начинается усадка и стягивание пор мембраны (что приводит ,к уменьшению проницаемости), а также возрастает скорость гидролиза материала мембраны, сокращая срок ее службы.

Изменения pH среды, выходящие за рамки, установленные для данного типа мембран, могут привести к их деструкции.

Кроме того, все полимерные материалы подвержены «старению» т.е. необратимым структурным изменениям. Именно поэтому при проектировании установок в проекте должны закладываться условия для продолжительной работы мембран. В том числе и условия, препятствующие интенсивному образованию отложений, бактериальному загрязнению и

уплотнению материала мембран. Как известно, отложения ведут к уменьшению производительности и солезадержания. Состав отложений зависит от качества исходного стока и от вида обработки, которой он подвергался в ходе предочистки. В них могут входить и продукты коррозии элементов коммуникаций и самой установки.

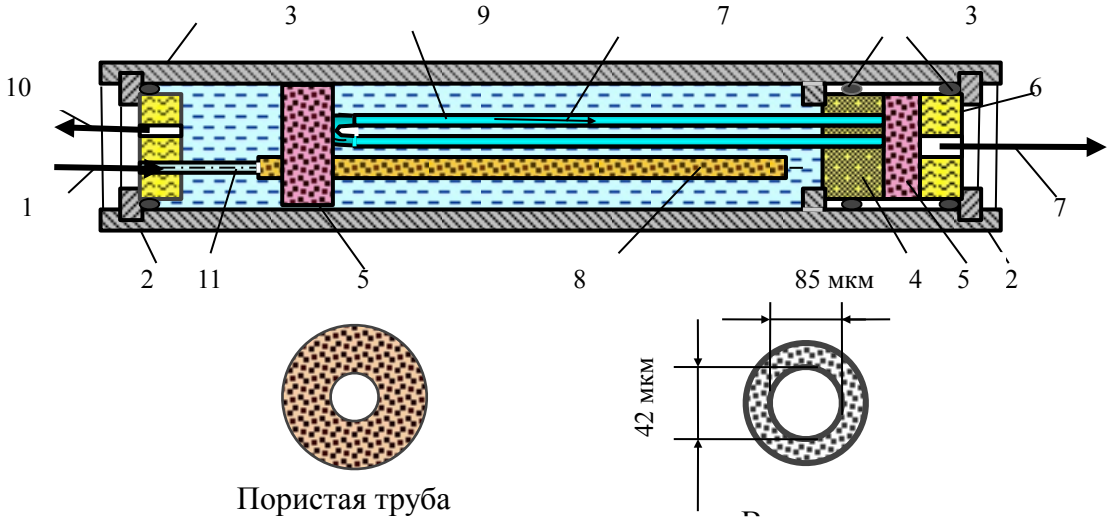


Рис.9.7. Схема модуля из полых волокон

1 – подача сырой воды; 2 – упорная шайба; 3 – кольцевой уплотнитель;
4 – замок из эпоксидной смолы; 5 – пористый диск; 6 – торцовая пластина;
7 – очищенная вода; 8 – пористая распределительная труба;
9 – полые волокна; 10 - концентрат; 11 – непористая труба

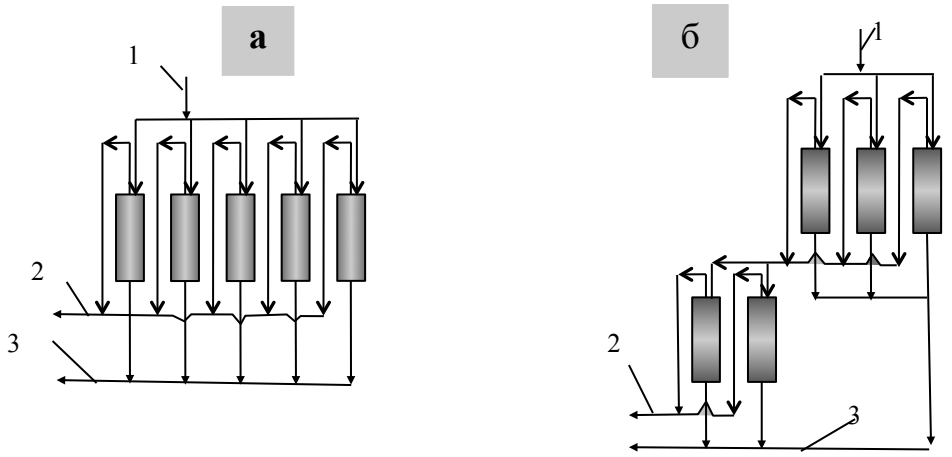


Рис. 9.8. Схема соединений мембранных модулей

а) – параллельное соединение; б) - соединение по ступенчатой схеме;
1 – сырая вода; 2-концентрат; 3 – очищенная вода

На рис.9.9. представлена принципиальная схема ультра - и гиперфильтрации (обратный осмос).

Очистку (промывку) мембран следует производить регулярно при падении их производительности на 10÷15%. При хорошей подготовке исходного стока к обратному осмосу промывка производиться не реже одного раза в месяц. Простейшим способом «прямой» промывки является пропуск потока воды вдоль поверхности мембран со скоростью 3-5м/с или путём создания пульсирующего давления в воде на промывку. Обеспечить такие режимы промывки может дополнительный стационарный насос или передвижной насосный агрегат

Дополнительный насос с давлением не менее 10МПа требуется и для организации «обратной» промывки. Такой же вид промывки организуют также сжатым воздухом или углекислым газом.

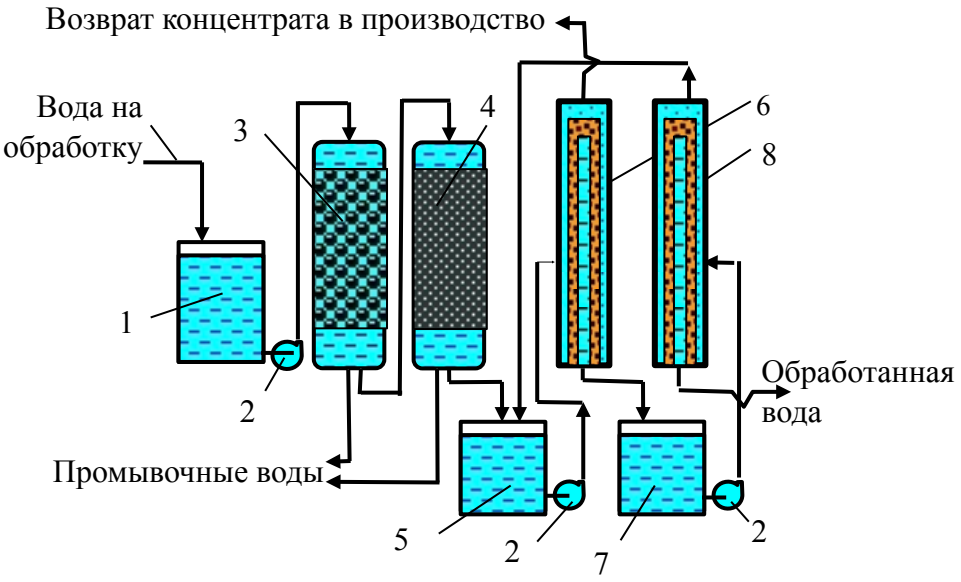


Рис. 9.9. Упрощённая схема ультра- и гиперфильтрационной (обратноосмотической) обработки воды

1 – сборник стоков; 2-насосы; 3-механический фильтр; 4- сорбционный фильтр; 5- сборник осветлённых стоков и концентрата; 6 – обратноосмотический аппарат 1 –ой ступени: 7- накопитель пермеата 1-

Химические методы промывки не связаны с применением насосов высокого давления, но требуют чёткого подбора моющих средств с корректировкой pH в рамках паспортных ограничений. Исчерпывающие рекомендации по химической промывке в литературе отсутствуют. Практического опыта использования этого способа промывки в своё время не накоплено.

Дополнительная обработка фильтрата обратноосмотической установки чаще всего требуется в случаях, когда этот метод принят в качестве основного. Применяется стабилизация содой, едким натром.

При необходимости учитывать степень снижения содержании металлов в фильтрате можно ориентироваться на данные Уральского политехнического института (УПИ), согласно которым эффект в % составляет: медь – 85%, цинк – 80%; ртуть – 70%, железо – 50%, никель -40%. Хром -60%. Имеются сведения и о снижении концентрации фтора на 90%. Дополнительное концентрирование концентрата на двух ступенях установки обратного осмоса, позволяет снизить объём концентрата в 4 раза с повышением солесодержании в 8-10 раз. В этом случае фильтрат после I ступени может быть использован в системах технического водоснабжения очистных сооружений на собственные нужды (для промывки зернистых фильтров), а фильтрат после II ступени может быть использован, имеющий более высокое солесодержание, может быть направлен в реагентное хозяйство или на III ступень узла обессоливания.

Обратный осмос уже получил некоторое распространение в приборо- и машиностроительных отраслях, но не для деминерализации общего стока на локальных очистных сооружениях. В основном он применяется в локальных водооборотных системах основного производства у мест стокообразования. Такое использование метода рационально, поскольку создаются условия для утилизации сконцентрированного монометалла, да и существующее оборудование ограниченной производительности более подходит для локальных целей.

9.4. Метод выпаривания рассолов (концентратов сточных вод).

Применение термических методов обработки получаемых при обессоливании концентратов (рассолов) диктуется необходимостью выделения солевых загрязнителей в максимально концентрированном (кристаллическом, сухом, твёрдом) виде для минимизации расходов, а также транспортировку, хранение или утилизацию.

Применение выпарных аппаратов в технологических схемах очистки сточных вод практикуется пока крайне редко. Это объяснятся многокомпонентным составом сточных вод, а также энергоёмкостью, громоздкостью и сложностью типичных схем выпарных установок. Тем не менее, предварительные расчёты в ряде случаев показываю целесообразность применения методов выпаривания как в основной технологии производств защитных покрытий и печатных плат, а также и при очистке стоков.

Наиболее реально и практически апробировано в других отраслях промышленности применение испарительных установок. В этих установках концентрация солей повышается в следствие удаления растворителя (воды) в виде паров.

Установки выпускаются серийно и подразделяются на два вида:

- установки, в которых кипение осуществляется на поверхности нагрева или в вынесенной зоне;

- установки, где испарение перегретой жидкости происходит в адиабатной камере.

Испарительные установки также подразделяются в зависимости от наличия контакта рассола с поверхностью нагрева. При наличии такого контакта происходит отложение солей, требующее дополнительных мер по очистке поверхности и улучшения теплообмена (например, применения вращающихся лопаток в роторных испарителях)

В установках без непосредственного контакта с греющей поверхностью теплообмен осуществляется с помощью жидкого (нейтрального гидрофобного), твёрдого (дисперсного) или газообразного теплоносителя. Теплоноситель (например, дымовой газ) при непосредственном контакте нагревает или испаряет раствор. Нагретый раствор подаётся в камеру адиабатного испарения. Так достигается любая степень концентрирования, однако, получение кондиционного дистиллята для возврата в производство представляется проблематичным. Кроме того, возможно вторичное загрязнение окружающей среды.

В зависимости от принятой схемы обессоливания промывных вод производств защитных покрытий и печатных плат, объектом выпаривания могут быть концентраты (рассолы) следующих типов:

1) концентраты последних ступеней многоступенчатых схем на электродиализных установках (ЭДУ);

2) концентраты от многоступенчатых схем последовательного концентрирования на обратноосмотических (гиперфильтрационных) установках по п.1, принимающих для последующего концентрирования рассолы от ЭДУ или работающих самостоятельно;

3) концентраты по п.1 и п..2 после дополнительной реагентной обработки, иногда совместно с некоторыми неутилизируемыми ОТР;

4)смешанные элюаты от ионообменны установок;

5) элюаты по п.4, предварительно обработанные реагентным способом с отделением осадка, или другими методами;

6) различные смеси рассолов и концентратов по п.п. 1÷5;

7) рассолы и концентраты по п.п. 1-6 с добавлением осадка очистных сооружений (с целью интенсификации теплообмена и получения сухого отхода для захоронения при небольших общих расходах сточных вод).

Приведенная классификация не является исчерпывающей. С появлением новых способов обработки стоков она может усложняться.

Из ранее приведенного материала следует, что состав, подаваемый на выпарной аппарат жидкости, может существенно отличаться в каждом конкретном случае, Эти различия должны учитываться при разработке узлов выпаривания и при выборе наиболее подходящих аппаратов и схем их обвязки.

В общем случае состав рассола (концентрата) направляемого на выпарной аппарат, зависит от следующих факторов:

- химического состава применяемых в цехах ПЗП и ППП растворов и электролитов, удельных выносов загрязнителей и способов промывки, наличия локальных систем очистки и обортных систем;

- качества исходной (водопроводной, технической, оборотной и т.п.) воды, применяемой в основном производстве (жёсткость, солесодержание, ХПК,. pH и т.п.);

- методов обработки сточных вод перед обессоливанием и концентрированием (реагентный, электрохимический и др.) и их аппаратурного оформления;

- методов получения собственно рассолов, как указано выше в п.п. 1-7.

Все эти факторы являются существенными, так как определяют параметры процесса и тип применяемого выпарного оборудования.

Игнорирование вышеизложенного может вызвать ряд серьёзных проблем при эксплуатации сложного и дорогостоящего узла выпаривания..

Известно, например, что в составе солевого концентрата в результате мембранных процессов могут оказаться в значительных количествах термически неустойчивые (термолабильные) соединения, способные разлагаться при сравнительно низких температурах, Это прежде всего нитрат аммония NH_4NO_3 ($t_{разл}$ =168÷170^{0}C), некторые соли борфтористоводородной кислоты, органические вещества и др. Продукты разложения могут загрязнять конденсат и сделать невозможным его возврат на повторное использование. В худшем случае может возникнуть даже необходимость в специальной его очистке. Поэтому основными следует считать «мягкие» режимы выпаривания с применением вакуума в низкотемпературных ($\leq 160^0$C) условиях. Лишь в отдельных случаях, при гарантирванном отсутствии термолабильных токсичных соединений.

После проведения соответствующих исследований, могут быть применены аппараты с интенсивным температурным режимом.

Известно, что теплофизические характеристики рассолов с концентрацией $\leq 5\%$ (≈50г/л) практически мало отличаются от свойств воды. Это позволяет вести расчёты оборудования для подогрева, испарения рассолов, базируясь на обычных табличных данных для воды и водяного пара. В некоторых случаях концентрат (рассол) может представлять собой гетерогенную систему (пульпу), где твёрдая фаза образуется самопроизвольно (например, из осадка солей жёсткости) или создаётся искусственно.

Так Челябинским филиалом НИИ ВОДГЕО предложен способ одновременного обезвоживания (выпаривания) пульпы, состоящей из гидроксидного осадка узла очистки и солевого концентрата узла обессоливания (рис. 9.10). В этом случае незначительно меняется, по сравнению с водой, только вязкость выпариваемого субстрата, Суммарная концентрация загрязнений на входе в роторно- плёночный выпарной аппарат составляет приблизительно 3% (≈30г/л) по абсолютно-сухому веществу (а.с.в.). Расчётная концентрация массы получаемого

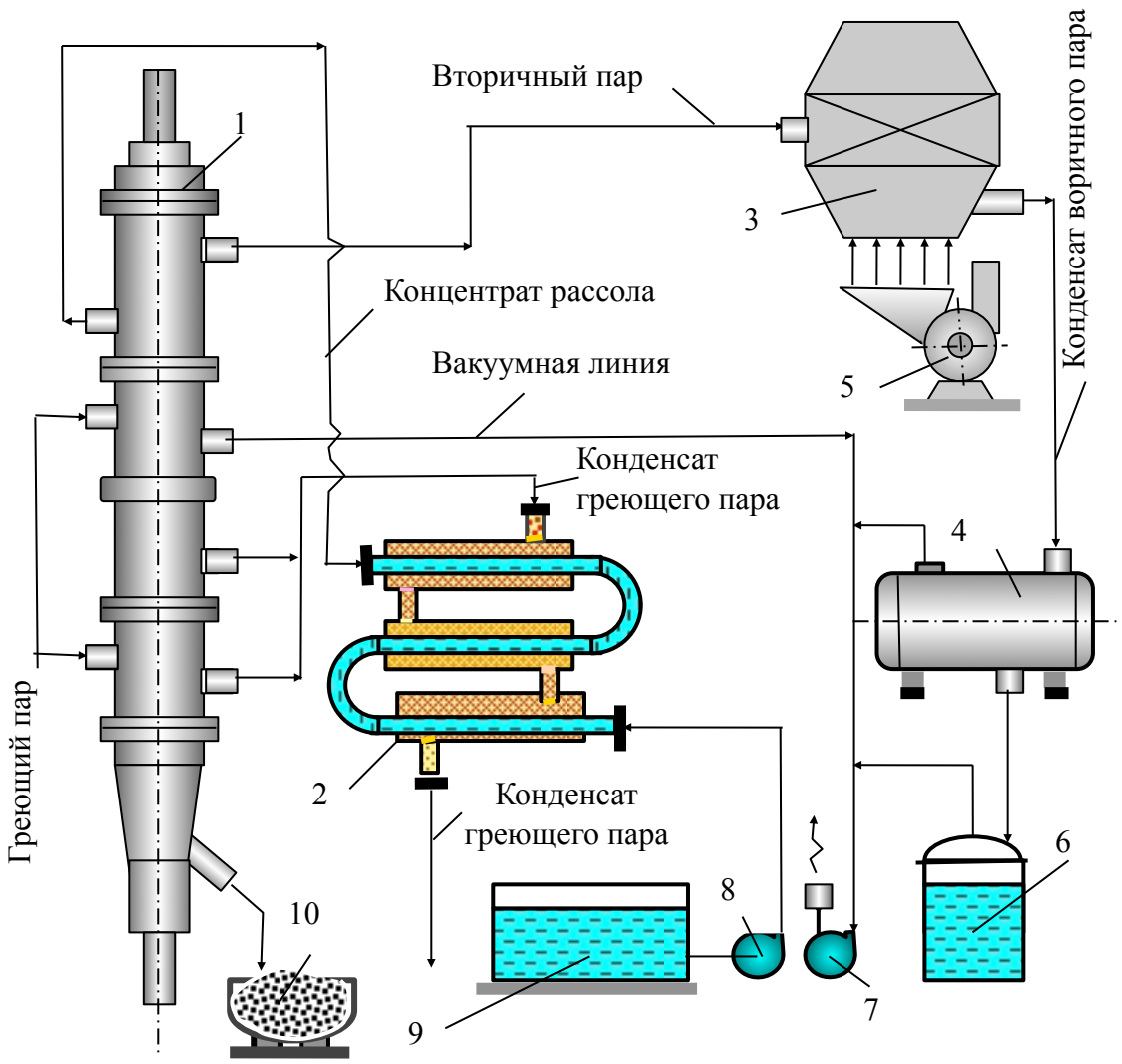


Рис. 9.10. Схема узла выпаривания рассолов (концентратов)
1 – роторный выпарной аппарат; 2 – подогреватель концентрата (эмалированный теплообменник); 3 - воздушный конденсатор; 4 – рессивер; 5 – вентилятор; 6 – ёмкость конденсатва вторичного пара; 7 – вакуум- насос; 8 – химический насос; 9 – ёмкость концентрата; 10 - ёмкость для сбора солей (чаша эмалированная).

продукта составляет 85% по а.с.в. Выпаривание протекает на одной ступени, что существенно упрощает узел, Используется рекуперативный теплообмен для подогрева исходной пульпы конденсатом греющего пара от аппарата. Что повышает экономичность и тепловой к.п.д. всей установки. Однако следует учесть, что это решение приемлемо лишь при небольших (10÷20 м^3/ч) расходах исходных сточных вод. Разными исследователями установлено, что в общем случае для выпаривания рассолов и концентратов на 1 м^3 рассола необходимо до 1 т пара, что может быть использовано для предварительных расчётов в случае привязки выпарных установок.

На данном этапе реализация метода выпаривания более реальна и экономически оправдана в основном производстве т.к. при использовании этого метода в ванну нанесения покрытия полностью возвращаются компоненты электролита, вынесенные с деталями, а в промывную ванну - чистая вода. Это справедливо для операций нанесения большинства покрытий: хромирования, никелирования, цинкования, кадмирования, меднения, нанесения многих сплавов [3]. В этом же источнике показано, что в случае термического разложения органических добавок промывную воду перед дистилляцией пропускают через адсорбционный фильтр, а раствор электролита корректируют новой порцией добавки.

Применение вакуум-выпарной установки "Сайгак-100" позволяет исключить предварительную адсорбционную очистку промывных вод от органических компонентов, так как за счет повышенного вакуума в испарителе в качестве греющего агента

вместо острого пара применена горячая вода с температурой 70÷90°С, что резко снижает опасность разложения органических добавок.

Убыль воды в промывной ванне за счет естественного испарения и уноса деталями можно компенсировать конденсатом острого пара от испарителя.

Принципиальная схема очистки промывной воды методом выпаривания [3] показана на рис. 9.11.

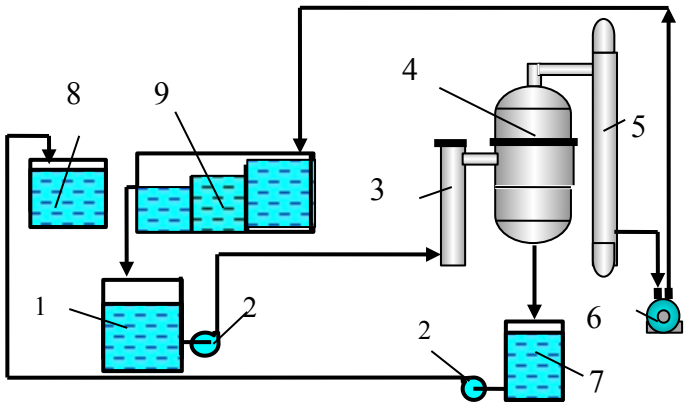


Рис.9.11. . Принципиальная схема очистки промывной воды методом выпаривания:

1-сборник промывной воды, 2-насос, 3,4,5, - вакуум-выпарная установка (3-испаритель, 4-сепаратор, 5-холодильник), 6-вакуумиый насос, 7-сборник концентрированного регенерированного раствора, 8-ванна нанесения покрытия,

9- ванна каскадной промывки.

9.5. Методы вымораживания и кристалогидратный.

Весьма перспективным способом предварительного концентрирования выпариванием (вместо первой ступени выпаривания, или мембранных технологий) может оказаться обработка холодом.

В установках, использующих методы вымораживания, концентрирование рассолов основано на том, что количество солей в кристаллах льда значительно меньше, чем в растворе и образуется пресный лёд. Вследствие этого по мере образования льда концентрация солей в растворе повышается. Такое концентрирование можно осуществить двумя путями: вымораживание при испарении под вакуумом, либо вымораживанием с помощью хладоагента.

В кристаллогидратных установках концентрирование основано на способности некоторых веществ (фреоны, углеводороды) при определённых условиях образовывать кристаллогидраты. При этом молекулы воды переходят в кристаллогидраты, а концентрация рассола повышается.

При плавлении кристаллогидратов вновь выделяется вода и гидрообразователь, который возвращается обратно в цикл. Процесс гидратообразования может происходить при температуре ниже или выше температуры окружающей среды. В первом случае необходимо применение холодильных установок, во-втором возможно использование низкопотенциального (вторичного тепла).

Достоинство вымораживающих и кристалогидратных установок опреснения и концентрирования заключаются в следующем:

- процесс имеет низкую энергоёмкость (32,4-43,2 МДж/м^3) против 3000÷10000МДж/м^3 для испарительных установок);
- возможна обработка вод различного состава;
- использование аппаратов, обеспечивающих концентрирование рассола без его контакта с поверхностью нагрева или охлаждения.

К недостатка вымораживающих и кристалогидратныхустановок следуе отнести:

- увеличение капитальных и эксплуатационных затрат, связанных с процессом кристаллизации, транспортирования и промывки льда;
- необходимость применения дорогостоящих и «экологически грязных» теплоносителей;
- невысокая степень концентрирования рассолов из-за трудности разделения кристаллов льда и вязкой суспензии;
- повышение расхода энергии с ростом степени концентрирования вследствие понижения температуры замерзания из- за увеличения концентрации рассолов.

Холодильные и кристаллогидратные методы опреснения и концентрирования пока не наъходят широкого признания, но несомненно в силу их достоинств должны использоваться в качестве первой ступени концентрирования вместо упаривания в двухступенчатой схемах

10. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЁННЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ И ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

В табл. 10.1 представлены достоинства и недостатки методов очистки сточных вод.

Таблица10.1

Достоинства	Недостатки
1	2
Реагентный метод (традиционные подходы)	
1. Надёжность 2 .Применимость при любых расходах сточных вод, широком спектре токсичных ингредиентов и высокой их концентрации. 3. Повышение экономичности ведения процессов очистки стоков с увеличением концентрации токсичных ингредиентов в них, что особенно важно при применении водосберегающих технологий в основном производстве. 4. Хорошая автоматизируемость. 5. Относительно низкая энергоёмкость 6 Простота эксплуатации.	1.Необходимость введения значительно больших доз реагентов, против стехиометрических, 2. Относительно большие объёмы образующихся осадков и соответственно затраты на их обработку 3. Увеличение солесодержания сточных вод после их очистки; 4. Безвозвратные потери ценных компонентов, находящихся в захороненных осадках; 5. Невозможность достижения ПДК по многим из загрязняющих их ингредиентов при сбросе их в канализацию.
Метод электрокоагуляции	

1. Высокая производительность. 2.Очистка до требований ПДК от соединений Cr(VI).	1.Необходимость предварительного разбавления стоков до суммарной концентрации ионов тяжелых металлов (ТМ) 100 мг/л. То есть метод не приемлем в условиях использования водосберегающих технологий, при которых концентрации ТМ достигают 1000мг/л и выше. 2. Применим глазным образом в узком диапозоне pH = 5-9; 3. Большой расход металла и электроэнергии; 4.Низкий коэффициент использования растворимых электродов (50÷60%). 5. Необходимость введения дополнительных реагентов (NaCl) для повышения электропроводности обрабатываемой среды. 6.Пассивация анодов. 7. Зашламление электродных систем гидроксидами и возникающие вследствие этого короткие замыкания, приводящие к выводу из строя выпрямителей. 8. Сложности с очисткой поверхности электродов и межэлектродного пространства от механических примесей. 9. Многократный перерасход щелочного реагента для осаждения генерированного железа (II) и (III) в электрокоагуляторах 10. Взрывоопасность установок. 11. Плохая обезвоживаемость осадка на вакуум- фильтрах. 12. Проблемы с автоматизацией установок, так как редокспотенциал хрома (V1) и железа(III) находятся практически в одном диапозоне. 13. Большие объёмы образующегося осадка в 3÷4 раза больше чем при традиционном реагентном способе.
Метод гальванокоагуляции	

1. Малая энергоемкость. 2.Низкие эксплуатационные затраты. 3. Высокая скорость процесса. 4. Большие объёмы осадка. 5. Разработанные методы утилизации осадка в металлургической промышленности.	1. Громоздкость и большая металлоемкость; 2. Дефицитность конструкционных материалов для изготовления (толстостенная труба из высоколегированной стали). 3. Повышенная истираемость гальванобарабана загрузкой; 4. Шум и вибрации при работе; неустойчивость в работе на некоторых категориях сточных вод. 5. Образование "козлов" в загрузке; 6. Недостаточный, а порой непредсказуемый эффект очистки. 7. Плохая автоматизируемость. 8. Необходимость предварительного усреднения сточных вод. 9 Неизбежность коррекции pH на входе и выходе (подкисление до pH=2÷3 и подщелачивание до pH=8,5÷9,0 соответственно), а значит и значительное вторичное загрязнение стоков анионами кислот (SO_4^{2-} и др.) 10. Значительные капитальные затраты на обеспечение взрывобезопасности помещений т.к. при эксплуатации гальванокоагулятора (гальванореактора) выделяются большие количества водорода. 11.. Большие количества осадка и сложность его обезвоживания.
Метод ионного обмена	
1.Глубокая степень очистки, позволяющая возврат до 95% воды на повторное использование. 2.Возможность извлечения и последующая утилизации тяжелых металлов.	1. Большие затраты на монтаж и эксплуатацию ионообменных установок и как следствие высокую себестоимость очистки сточных вод. 2.Необходимость тщательной предварительной очистки сточных вод от взвесей, органики, растворителей, масел, ПАВ, и пр. 3. Использование значительного количества реагентов для регенерации ионитов и воды для их отмывки и взрыхления 4. 3÷4- х кратное повышение общего солесодержания в стоках, сбрасываемых после ионообмена. 5.Образование вторичных отходов-элюатов, требующих дополнительной переработки 6.Громоздкость оборудования высокая стоимость смол.

Метод электродиализа и обратного осмоса	
1. Высокая степень очистки (выше 90%) промывных вод от тяжёлых металлов и др. ингредиентов. 2.Относительно низкие энергозатраты на поведение процесса очистки 3. Возможность утилизации ценных компонентов.Отсутствие засоления стока за счет введения реагентов; 4.Возврат до 70% очищенной воды на повторное использование 5.Простота и компактность установок. 6.Хорошая автоматизируемость установок. 7. Высокая степень надежности;	1.Необходимость в оборудовании для тщательной предварительной очистки стоков от масел, ПАВ, растворителей, органики, солей жесткости и др., составляющего около 50% всего водоочистного комплекса 2.Дефицитность и дороговизна мембран. 3. Чувствительность мембран к изменению параметров. 4. Сложность ремонта.
Метод электролиза	
1 Относительно незначительный расход реагентов для ведения процесса. 2. Простота эксплуатации. 3. Малые площади, занимаемые оборудованием. 4. Возможность извлечения металлов из концентрированных стоков.	1. Высокая энергоёмкость при очистке разбавленных стоков 2. Необходима доочистка стоков для достижение ПД К при сбросе в водоемы рыбохозяйственного назначения. 3. Аноды из дефицитного материала..
Метод электрофлотации	
1 .Очистка до требований ПДК. 2. Незначительный расход реагентов. 3. Простота эксплуатации. 4. Малые площади, занимаемые оборудованием. 5. Возможность возврата ИТМ до 96%. 6. Возможность очистки от жиров, масел и взвешенных частиц. 7. Высокая сочетаемость с другими методами. 8. Отсутствие вторичного загрязнения.	1.Высокие энергозатраты, 2. Незначительное (до 30%) снижение солесодержания очищаемых стоков. 3. Аноды из дефицитного материала. 4. Необходимость разбавления концентрированных вод
Биологический метод очистки	
1. Высокая сорбционная и окислительная мощность; 2. Отсутствие потерь сорбента. 4. Непрерывность процесса. 5. Исключается громоздкое оборудование;	1. Существенные капитальные затраты. 2. Значительные объёмы трудно утилизи-руемого осадка. 3. Достаточно длительный пусковой период. 4. Высокие требования к квалификации службы эксплуатации.

11. СУЩЕСТВУЮЩЕЕ ПОЛОЖЕНИЕ С ОЧИСТКОЙ СТОЧНЫХ ВОД И ПУТИ ЕГО УЛУЧШЕНИЯ

В настоящее время наметившийся значительный рост продукции гальванопроизводств, производств печатных плат и окрасочных производств, изменения в номенклатуре продукции и технологии производства вызывают серьезные осложнения в очистке сточных вод и обработке ОТР. Специфичными условиями для таких производств как указвалось ранее, являются следующие:

- многокомпонентность ОТР и промывных вод;
- относительно большие расходы промывных вод;
- низкие значения ПДК на сброс большинства из загрязняющих компонентов сточных вод.

На действующих предприятиях рассматриваемого профиля существует три подхода к очистке сточных вод:

- простейшая локальная обработка (нейтрализация, отстаивание) наиболее загрязненных потоков с последующим сбросом сточных вод в городскую канализационную сеть;
- усреднение, реагентная обработка и осветление смеси всех видов сточных вод перед сбросом в горканализацию;
- раздельно-совместная обработка сточных вод от производств гальванопокрытий, окраски изделий, печатных плат.

Очистные сооружения на большинстве предприятий запроектированы по схеме очистки гальваностоков, включающей раздельное обезвреживание хром- и циансодержащих сточных вод, объединение их с потоком кислотно-щелочных сточных вод, нейтрализацию, отстаивание и сброс в канализацию. Эта технология очистки не учитывает особенностей производства печатных плат (наличие в сточных водах органических веществ,фторсодержащих соединений, и комплексообразователей), что не позволяет осуществлять эффективное выделение загрязнений.

Как правило, на предприятиях не существует изначально разделения систем отвода ОТР и промывных вод. Вследствие этого ОТР дозируют в соответствующие потоки промывных вод для совместной очистки. Кислые и щелочные ОТР иногда используют для корректировки pH среды. Часто ОТР и концентрированные растворы, образующиеся после промывки ванн, при замене ОТР, залпово сбрасываются в промывные воды, что серьезно нарушает работу очистных сооружений.

В большинстве реализованных схем обезвреживания стоков используются реагентные (более 80%) методы восстановления, окисления, коагуляции, нейтрализации с последующим отстаиванием. Значительно реже модификации электрохимических методов очистки (электро- и гальванокоагуляция, электроионная сепарация, электрофлотация и др.), мембранные технологии, биологические, аппараты вихревого слоя и различные комбинации перечисленных методов.

Часто в схемах очистки соседствуют элементы, предназначенные для непрерывной и периодической работы. Не везде предусмотрено проектами дублирование ответственных элементов схемы. КИП и системы автоматического регулирования применяются без учета особенностей стокообразования и технологических процессов обработки сточных вод и часто не работают.

Таким образом, даже обзор состояния водного хозяйства и очистки сточных вод лишь

одной отрасли (радиопромышленности)и выборочная предприятий других оборонных отраслей, имеющей гальванические цехи и цехи по производству печатных плат, показывает неприемлемость существующего положения. Необходим комплексный подход к проблемам стокообразования и очистки сточных вод.

В первую очередь, технологи основного производства должны быть экономически заинтересованы во внедрении в производство малоконцентрированных технологических растворов, в применении наименее токсичных компонентов этих растворов, в удлинении срока их службы.

Во-вторых, производство должно быть оборудовано системами промывки, позволяющими значительно уменьшить расход сточных вод, и системами канализации, обеспечивающими объединение потоков с однородными видами загрязнений и их близкими концентрациями.

В-третьих, должна быть обеспечена раздельная от сточных вод обработка ОТР с целью регенерации (всего раствора или наиболее ценных компонентов), утилизации или обезвреживания.

В-четвертых, необходимо стремиться к созданию систем повторного использования воды в каждом технологическом процессе или операции с целью снижения сброса сточных вод на общезаводские очистные сооружения.

Перспективным направлением является создание замкнутых систем водного хозяйства с максимальной степенью повторного использования сточных вод на основе методов их глубокой очистки и доочистки.

На действующих предприятиях больших результатов можно достичь за счет совершенствования эксплуатации очистных сооружений, исправления проектных ошибок, наиболее рационального использования воды в технологических процессах и т. п.

Ниже систематизированы основные факторы и пути улучшения эксплуатации наиболее распространённых существующих реагентных схем.

Все химические процессы, связанные с использованием массообмена и седиментации, зависят от аппаратуры и внешних условий. Применительно к реагентной очистке сточных вод важнейшими факторами, определяющими процессы, можно считать: выбор реагентов, их точную дозировку, создание условий для завершения собственно реакции, а также процессов разделения фаз.

Точное дозирование реагентов и полное завершение реакций в кратчайшие сроки	Осуществляется местом их ввода, выбором эффективного смесителя и реактора, их правильной обвязкой. На этой базе рациональные средства автоматического регулирования позволяют управлять реакциями в оптимальном режиме
Эффективное разделение фаз с получением отстоя высокого качества	Достигается рациональной организацией процессов хлопьеобразования, выбором конструкции осветлителя и режимов его работы, наиболее подходящих для данных условий
Высокий природоохранный эффект сооружений	Зависит от своевременного удаления твердой фазы и качественной ее последующей обработки для сокращения токсичного воздействия на окружающую среду

Важно отметить, что все эти условия можно реализовать только при полном исключении «залповых» сбросов отработанных технологических растворов. Этого добиваются путем

разделения стоков у мест образования и регенерации ОТР.

Вместе с тем из практики известен ряд универсальных приёмов и усовершенствований, применение которых дает положительный эффект. К ним относятся:

- частичная замена товарных реагентов ОТР, обладающими аналогичными свойствами;
- отдельное обезвреживание ОТР вместо их подмешивания к промывным водам;
- замена барботирования механическим перемешиванием;
- применение флокулянтов перед осветлением;
- использование защитных камер хлопьеобразования, обеспечивающих постоянство структуры хлопьев при изменении их природы;
- использование отстойников-декантаторов при периодическом режиме работы;
- использование тонкослойных модулей при непрерывном режиме работы;
- дополнительное уплотнение осадка перед механическим обезвоживанием;
- упорядочение гидравлики в осветлительных сооружениях всех типов;
- размещение наружных коммуникаций от цехов к очистным сооружениям в проходных каналах.

Этот перечень свидетельствует о реальных возможностях для любого предприятия улучшать и совершенствовать водоохранную систему за счет постепенной ликвидации наиболее слабых мест.

12. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД.

Известно, что более 90% действующих очистных сооружений предприятий приборо- и машиностроительного профиля имеют очистные сооружения реагентного типа.

Поскольку решить проблему охраны водных объектов простым наращиванием мощностей традиционных очистных сооружений практически невозможно, необходимо найти пути улучшения работы не только действующих сооружений, но и вновь проектируемых. Для этого следует глубоко проанализировать причины неудовлетворительной работы наиболее распространенных типов очистных сооружений с реагентной схемой очистки, найти пути комплексного решения сложившихся проблем, разработать и апробировать на реальных стоках измененную схему очистки.

Такая схема должна быть по возможности простой, экономичной, принципиально малоотходной, что в перспективе не должно осложнять возврат воды на повторное использование. Реконструкция действующих очистных сооружений и переход на усовершенствованные должны быть посильны предприятию.

В подавляющем большинстве случаев во всех системах очистки в реакторных узлах для проведения наиболее распространенных процессов смешения и реакции используются стандартные аппараты с механическими перемешивающими устройствами. В этих же аппаратах протекают также процессы гидролиза, сорбции и хлопьеобразования. Аппараты этого типа заимствованы из химической технологии, где являются основным доминирующим типом аппаратов для перемешивания жидких гомогенных и гетерогенных систем [16].

Этот факт объясняется универсальностью, надежностью их конструкции, наиболее высоким КПД действия мешалок по сравнению с другими видами перемешивающих устройств.

Традиционно в технологических схемах очистки сточных вод, в соответствии с нормативной и справочной литературой, процессы смешения, реакции и хлопьеобразования осуществляются раздельно. На каждые этих стадий отводятся, значительные интервалы времени (10÷30 минут). Сооружения для ведения этих процессов рассчитываются на

пребывание в них воды установленных интервалов времени. При этом не учитываются динамические возможности реакторов, в том числе кинетика процессов, а также дополнительная усредняющая способность и возможности, обусловленные автоматикой. Последнее время ряд исследователей отмечают, что разделение стадий смешения и реакции, а также длительное пребывание сточных вод в аппаратах не только многократно повышает их стоимость, но и резко ухудшает работу осветлителей [14] .Объясняется это тем, что хлопьевидные агрегаты из частиц гидроокисей образующиеся в реакторах весьма хрупки, легко диспергируются при перемешивании, после чего не восстанавливают первоначальных размеров и необходимых характеристик. Это неблагоприятно сказывается на работе осветлителей. С целью повышения .эффективности осветлителей рекомендуется совмещать процессы смешения и реакции в одном объеме простейшего смесителя и установить время пребывания в нем 40÷50 секунд [14]. Другие исследователи отмечают, что свежеосажденные оксигидраты железа и алюминия могут быть без ущерба подвергнуты перемешиванию с довольно высокими градиентами [71] .

Что же касается процессов окисления, восстановления, гидролиза и сорбции, то в условиях водоподготовки они протекает практически мгновенно, т.е. в интервалы, сопоставимые со временем массообмена [71]. По другим данным реакция восстановления хома(VI) заканчивается через 10 минут [12]. Имеются сведения [72-74],что для достижения одного и того эффекта осветления с помощью растворов коагулянтов разной концентрации (от 0,05 до 20%) требуется разная интенсивность и длительность перемешивания.

Противоречивость сведении, а такие недостаточная изученность процессов массообмена, хлопьеобразования и др. протекающих в аппаратах с механически мешалками при использовании их для обработки сточных вод предприятий приборо-машиностроительного профиля, безусловно сказывается на эффективности работы очистных сооружений

Следовательно, для повышения эффективности использования стандартных, химических аппаратов с механически: мешалками, необходимо изучить кинетику основных химических физических процессов реагентной очистки от наиболее часто встречающихся загрязнений. На базе этих исследований составить математическое описание процессов и выработать требования к конструкции аппаратов технологических схема. Это даст возможность доработать конструкцию стандартных химических аппаратов применительно к технологии очистки промышленных сточных вод. Исследование структуры потоков, доработанных химических аппаратов позволит разработать рекомендации для эффективного их использования в технологических схемах.

Следует иметъ ввиду, что усовершенствованные реакторы изменяют подход к формированию схем водоотведения и систем обработки стоков, открывая пути для более рациональных и экономных решений,

Такие предложения могут появиться на базе критического анализа сложившихся приёмов формирования потоков сточных вод. Они должны быть подкреплены примерами реальных позитивных изменений и на действующих предприятиях.

12.1. Исследования кинетики восстановления шестивалентного хрома

При обработке сточных вод гальванического производства реагентным методом для восстановления шестивалентного хрома широко используют соли сернистой кислоты и двуокиси серы. Реакция протекает в кислой среде по известной схеме [9]

$$K_2Cr_2O_7 + 3Na_2SO_3 + 4H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + K_2SO_4 + H_20$$

$$H_2Cr_2O_7 + 3NaHSO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 4H_20$$

при значительном (2-2,5 раза больше стехеометрического) избытке восстановителя.

Относительная величина этого избытка зависит от начальной концентрации шестивалентного хрома в растворе и возрастает с уменьшением ее. При расчете оборудования для реагентной очистки сточных вод невозможно обойтись без знания кинетических закономерностей этого процесса. Однако в литературе (таблица12.1) имеются противоречивые данные о скорости реакции восстановления шестивалентного хрома, отсутствуют сведения о численных значениях константы скорости реакции зависимости ее от различных технологических параметров, например кислотности среды.

Поэтому возникла необходимость в изучении кинетики реакция восстановления хрома. Для проведения экспериментов была создана установка, схема которой представлена на рис 12.1. Установка состояла из реактора объемом V=500мл, снабженным лопастной мешалкой и был установлен термометр для замера температуры, замер величины pH среды осуществлялся с помощью стандартных стеклянных электродов и иономера ЭВ-74

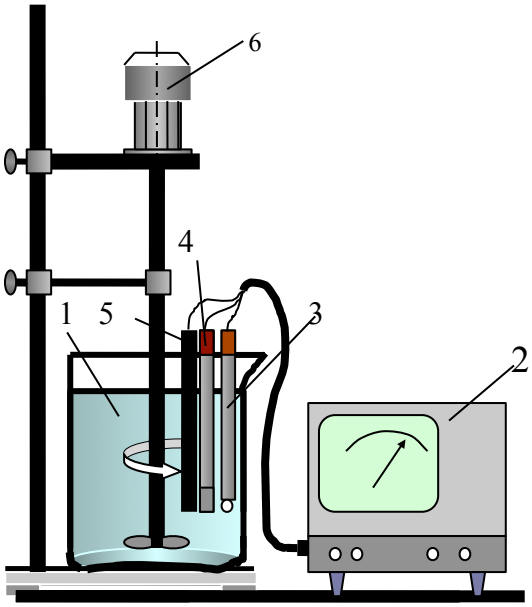


Рис.12.1. Схема экспериментальной установки для изучения процесса восстановления шестивалентного хрома

1 - лабораторный реактор; 2 – иономер ЭВ-74; 3 – измерительный электрод;
4 – электрод сравнения; 5 – электрод термокомпенсации;
6 - электродвигатель с мешалкой.

Таблица 12.1

Сведения о кинетике реакции восстановления шести валентного хрома в зависимости от величины pH

Величина pH	Продолжительность реакции до степени превращения 99/о, мин.	Литературный источник
1	2	3
2,5÷3	мгновенно	[10]
2.5÷3,5	30,0	[6]
2,0÷3,0	8,0 ÷ 10,0	[11]
2,0	10,0	[12]

. В реакторе

Для исследования кинетики реакции был использован метод остановки [13] по следующей методике. Сначала в реактор с мешалкой заливался раствор, содержащий соль шестивалентного хрома, затем добавлялась серная кислота» обеспечивающая требуемую величину pH среды. Содержимое реактора хорошо перемешивали и термостатировали;. Затем в реактор впрыскивали раствор сульфита натрия в количестве, обеспечивающем мольное соотношение:

$$m = \frac{[Na_2SO_3]_O}{[Cr^{+6}]_O} = 6.6$$

где $[Na_2SO_3]_O$; $[Cr^{6+}]_O$ - начальные концентрации сульфита натрия шестивалентного хрома соответственно. Температура содержимого реактора и раствора сульфита натрия, были одинаковыми и равными 20°С. Через определенный: промежуток времени в реактор вливали раствор щелочи *(NaOH*) и реакция останавливалась. При этом объем приливаемого раствора выбирали таким, чтобы значение pH смеси находился в диапозон 8÷12. Гидроокись хрома образующаяся при остановке реакции в щелочой среде выше указанного интервала растворяется с образованием хромитов [10].

$$Cr(OH)_3 + NaOH \leftrightarrow Na_2CrO_2 + H_2O$$

Предварительно было установлено, что при *pH 8≤4 p H≤ 12*, образующаяся при остановке реакции, гидроокись хрома практически нерастворима (рис. 12.2а). Так же было установлено, что при *pH>8,9* реакция восстановления хрома(VI) прекращается (рис. 12.2б) После добавления щелочи смесь в реакторе выдерживалась в течение 30 мин., после чего ее дважды фильтровали. Поскольку шестивалентный хром гидроокиси не образует, то не прореагировавший хром(VI)остается в филътрате, а на фильтре гидроокись хрома (Ш).

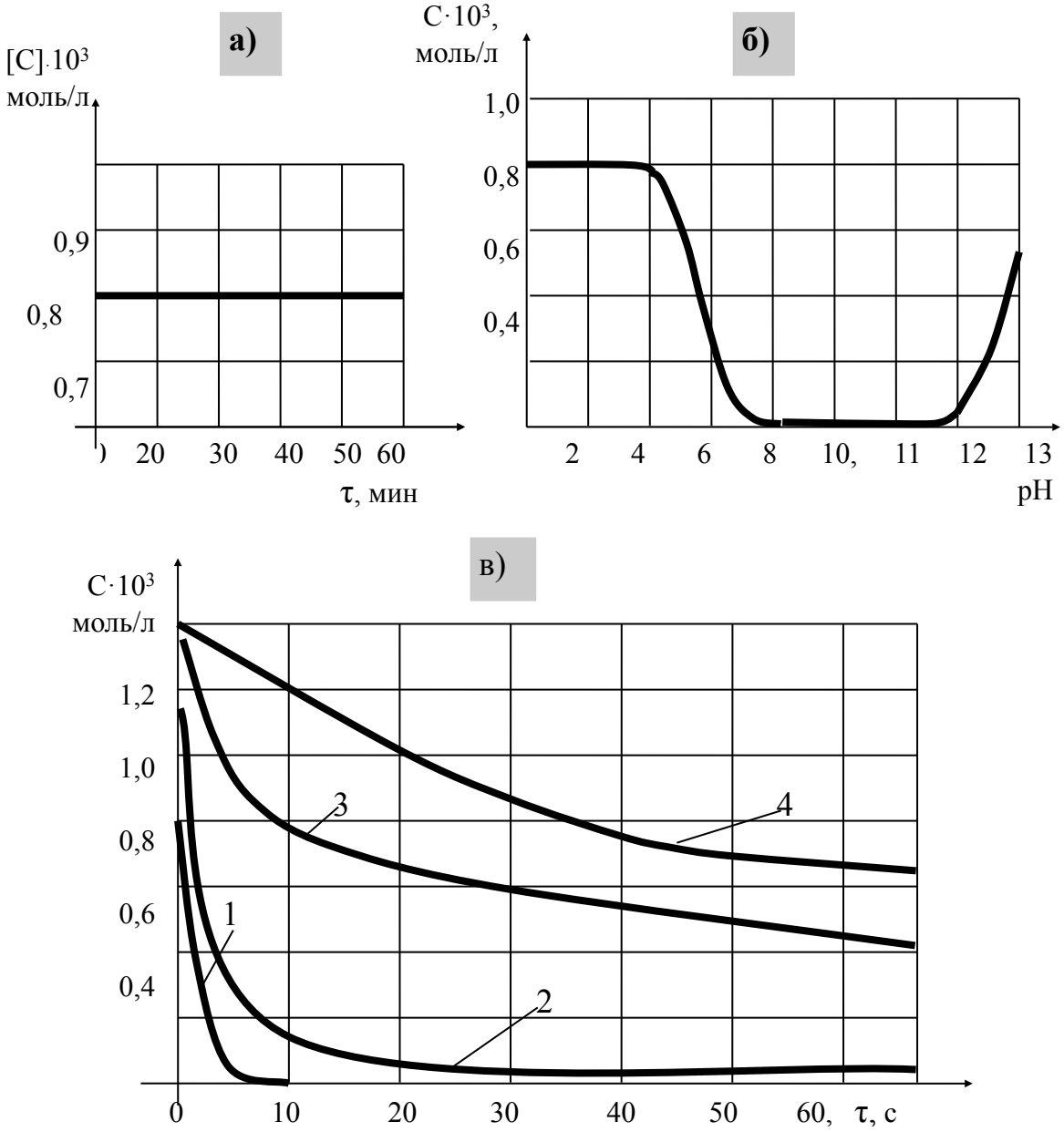


Рис. 12.2. Результаты кинетических исследований

а) Изменение концентрации Cr^{6+} (pH+8,76; M=6,6);
б) Влияние pH на концентрацию Cr^{6+} в растворе;
в) Изменение концентрации Cr^{6+} во времени (M=6,6; T=20^0C);
1 - pH=3,5; 2 – pH=4,5; 3 – pH=5,5; 4 – pH=6,0.

Фильтрат анализировался на содержанке хрома общего. Реакция восстановления хрома общего исследовалась при различных значениях pH среды. Результаты экспериментов приведены на рис. 12.2. Для анализа кинетических данных использовали интегральный метод [15] с последующей статистической обработкой результатов экспериментов [16].

Скорость реакции восстановления описывается уравнением второго порядка:

$$d[Cr^{6+}]/ dt = - k [Cr^{6+}]^2$$

где: $[Cr^{6+}]$ – концентрация шестивалентного хрома;
k - константа скорости реакции .
Значения константы скорости, соответствующие опытным данным, определялись путем

минимизации параметра W

где $W = \sum_{i=1}^{n} \{[Cr^{6+}]_e - [Cr^{6+}]_i\}^2$;

$$[Cr^{6+}]_i = \frac{1}{\frac{1}{[Cr^{6+}]_O} + kt_i}$$

где $[Cr^{6+}]_o$; $[Cr^{6+}]_e$; $[Cr^{6+}]i$ - начальное, экспериментальное и расчётное значение концентрации, соответственно;

n – число экспериментальных точек в опыте.

По найденным значениям константам скоростей реакций при различных значениях pH была установлена ее зависимость от величины pH среды:

$$k = k_0 \cdot e^{-apH}$$

где k_o, a – экспериментальные параметры, найденные в результате обработки экспериментальных даннных

Статистические величины определялись по следующим соотношениям Среднее значение величины:

$$x_{cp} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i$$

Среднее квадратичное отклонение:

$$G = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (x_{cp} - x_i)^2}$$

Интервальные оценки (для уровня значимости q =5% и степени свободs $f = n-1$):

$$\Delta = \pm \frac{tgG}{\sqrt{n}}$$

где x_{cp}- среднее значение;

x_i - опытное значение;

n – число параллельных опытов;

tg - критерий Стьюдента.

Результаты обработки экспериментальных данных приведены в таблице12.2.

Таблица 12.2.

Результаты обработки экспериментальных данных

pH	*Kcp*	*G*	*tg*	$\Delta\hat{E} = \pm \frac{G \times tg}{\sqrt{}}$	*K*±*ΔK* по	*K*±*ΔK* по

pH	л/моль·с		tg	$\sqrt{n}$ л/моль·с	по эксперименту	по формуле
1	2	3	4	5	6	7
4,5	448,0	20,55	4,3	51,02	448 ±51,02	450± 49,8
5,5	44,9	5,30	4,3	13,16	44,9 ±13,16	45,6 ±2,90
6,0	14,4	1,35	4,3	3,1	14,4± 3,1	14,5 ±0,57
lnK_o=16.41		0.992	4.3	lnK_o=16.41±0,23		
d=2,29		0.014	4.3	d=2.29±0.034		

в. результате обработки получено выражение для константы скооости реакции в виде:

$$k = (1.34 \pm 0.26) \cdot 10^7 \cdot e^{-(2.29 \pm 0.034) pH}$$

позволяющее определить значении pH ≤ 6,0 (для кислой среды).

Как следует из экспериментов, уровень кислотности среды оказывает существенное влияние на ход процесса. При этом необходимо отметить, что уменьшение pH на 1, увеличивает константу скорости на порядок. Это свидетельствует о каталитическом воздействии ионов водорода на скорость реакции. При pH =3,0 реакция восстановления хрома (VI) может быть отнесена к категории мгновенных, что соответствует данным работы [2], при увеличении величины pH скорость реакции падает. Полученные данные могут быть использованы для расчета реакторов восстановления хрома (VI) реагентным методом .

12.2. Определение времени перемешивания сточных вод, содержащих хром(VI), в реакторах с механическими перемешивающими устройствами, необходимого для завершения реакции восстановления.

Исследования кинетики реакции восстановления хром (V1) показали что данная реакция в области низких pH (менее трех) относится к категории мгновенных, т.е. время ее протекания сопоставимо со временем завершения массообмена, в стандартных реакторах

Добиться высокой степени однородности можно при условии проведения реакции в кинетической области [17] В аппаратах с мешалками, а именно такие используются в качестве реакторов в технологических схемах реагентной очистки сточных вод, обеспечить протекание в кинетической области можно за счет ускорения процесса массообмена. Время перемешивания $\tau_{см}$ с необходимой однородности и характеристиками реакции связано соотношением [17]:

$$\tau_{ñì} \le \frac{\ln(\frac{1}{1-\eta})}{10kC_o}$$

где: η - степень однородности среды;

k- константа скорости реакции;

C_o- начальная концентрация реагентов.

В практических условиях проведения процесса восстановления шестивалентного хрома $Co \cong 3{,}4*10^{-4}$ *моль/л* ; степень однородности η =0,99; константа скорости реакции $k=4600$ *(pH =3,5)*, тогда время перемешивания будет равно:

$$\tau \le \frac{\ln\frac{1}{1-0.99}}{4.6 \times 10^3 \times 3.4 \times 10^4}$$

Если реакция осуществляется при меньших pH,то время перемешивания должно быть еще меньше. Время перемешивания

связано с числом оборотов мешалки
соответственно [11]:

$$n \times \tau_{ni} = A(\frac{D}{d_m})^2$$

где*: n*- число оборотов мешалки;

D,d_m - диаметр аппарата и мешалки, соответственно;

A - постоянный множитель, зависящий от конструкции мешалки.

Для аппаратов наиболее распространенных в промышленности D = 3,0 и число оборотов будет равно:

для турбинной мешалки:

$$n = \frac{5{,}1 \times 3^2}{3.0} \approx 15.0 \ \ 1/\text{c};$$

для пропеллерной мешалки:

$$n = \frac{10{,}7 \times 3^2}{3.0} \approx 32.0 \ \ 1/\text{c}$$

Таким образом, чтобы в стандартных аппаратах обеспечить условия протекания реакции восстановления в кинетической области, необходимо сообщить мешалке большее число оборотов, что приведет к значительному усложнению их конструкции и увеличению мощности привода перемешивающего устройства. Такой путь решения аппаратурного оформления нельзя считать правомерным. Поэтому необходимо разработать специальные конструктивные приёмы, которые позволили бы без удорожания конструкции добиться желаемого результата. К числу таких средств можно отнести использование для перемешивания статических смесителей различной конструкции [19÷22] и организации соответствующим образом подачи технологических потоков в аппарат [23].

Однако успешное использование этих приёмов в практике проектирования невозможно без дальнейших экспериментальных теоретических исследований в этих направлениях. Поэтому, в разделе 12.7.4. освещены вопросы экспериментальных исследований работы статических смесителей и аппаратов с мешалками.

12.3. Модель кинетики агрегирования в процессах нейтрализации

Решающим процессом, от которого зависит эффективность очистки веды, обработанной минеральными и органическими реагентами, коагулянтами и флокулянтами является процесс хлопьеобразования. Образование хлопьев происходит в результате столкновения и слипания дестабилизированных частиц. На образовавшихся и постоянно- укрупняющихся хлопьях происходит сорбция растворенных загрязняющих компонентов в том числе и органических. В свободном объеме причиной столкновения частиц могут бытъ два явления:

-броуновское движение коллоидных частиц (молекулярно-кинетическая коагуляция);

-микротурбулентность потока воды в результате которой столкновение частиц происходит на поверхности движущихся вихрей (градиентная коагуляция).

Столкновение и слипание частиц за счет броуновского движения происходит непосредственно после введения: реагентов в обрабатываемую воду. В результате молекулярно-кинетической коагуляции не могут быть получены достаточно крупные хлопья, так как скорость броуновского движения по мере увеличения размеров микрохлопьев резко сокращается.

Для образования крупных хлопьев необходимо создать условия способствующие

градиентной коагуляции, путем перемешивания воды гидравлическим или механическим путем в устройствах хлопьеобразования. Перемешивание приводит к неравномерному движению отдельных объемов воды, появлению макро- и микровихрей, на границе которых происходит градиентная коагуляция. Наряду с этим вихревые потоки, создавая неравномерные напряжения, разрывают рыхлые первичные структуры и способствуют образованию более компактных, хорошо сформированных хлопьев. Конечный размер хлопьев зависит от соотношения скорости обоих происходящих при перемешивании процессов. На величину хлопьев влияет интенсивность перемешивания, его продолжительность и величина сил адгезии, удерживающих частицы связанными между собой.

В условиях очистки сточных вод, когда концентрация загрязнений и величина pH среды колеблются в довольно широких пределах, найти универсальный параметр, обеспечивающий стабильный процесс хлопьеобразования весьма затруднительно. Но из литературных источников известно, что скорость формирования хлопьев пропорциональна величине условного градиента скорости – *G*, характеризующему состояние перемешиваемой воды.

Значение градиента скорости *G*- при перемешивании может быть вычислено по числу оборотов размешивающих устройств *N* об/мин, по начальной мощности вращения *T*(дин/см), по объему *V*,см^3 и вязкости μ (г/см·сек) перемешиваемой жидкости.

$$G = \sqrt{\frac{2\pi NT}{60V \times \mu}}$$

Поскольку формирование хлопьев зависит так же и от продолжительности перемешивания (сек), Кемп предлагает пользоваться безразмерным критерием этого процесса *Gt*, удобном при проектировании устройств хлопьеобразования. Ряд исследователей приходит к выводу, что для оптимального образования хлопьев при коагуляции природных вод минеральными реагентами необходимо обеспечить градиенты скорости в пределах $10 \div 75 c^{-1}$. *Gt*, при этом должно быть порядка $10^4 \div 10^5$. Замена минеральных реагентов катионными полиэлектролитами приводит к снижению градиента скорости. Оптимальные значения G в этом случае находятся в пределах $5 \div 25 c^{-1}$

Таким образом, оптимальные условия подготовки хлопьев выявлены только для природных вод.

Вейцером для практических расчетов предложена формула для вычисления градиента скорости в сооружениях хлопьеобразования в частности для устройства механической мешалкой.

$$G = \left(\frac{M}{W \times \mu} \times \frac{2\pi . n}{60} \right)^{\frac{1}{2}}$$

где V - объем камеры, см^3;

M- начальная мощность затрачиваемая на перемешивание, г ·см^2· сек$^{-3}$,

n-число оборотов мешалки об/мин,

μ -вязкость воды, пз.

Формула, предложенная Вейцером, не учитывает формы перемешивающих устройств (вида), глубины их погружения, места ввода реагента в обрабатываемую воду, влияние на процессы коагуляции параметров исходного стока (концентрацию загрязнителей, pH среды), Для интенсификации процессов хлопьеобразования необходимо провести следующие исследования:

- изучить кинетику агрегирования и сорбции в процессах нейтрализации:

-доработать стандартные химические аппараты с механическими мешалками для оптимизации процессов нейтрализации;

-исследовать структуры потоков стандартных и доработанных аппаратов и их влияние на

процессы хлопьеобразования;

-исследовать влияние вида перемешивающих устройств, их глубины погружения, места ввода реагентов и обрабатываемых потоков на величину условного градиента скорости.

Физико-химические условия процесса.

В результате обработки сточных вод образуются гидроокиси тяжёлых и других металлов (*Cu, Ni, Cr, Pb, Fe, Ca* и др.)

Схема реактора представлена на рис. 12.3 Как говорилось выше благодаря интенсивному перемешиванию происходит хлопьеобразование. Частицы гидроокисей, поднимаясь в реакторе, коагулируют. На образовавшихся и постоянно укрупняющихся частицах взвеси происходит сорбция растворённых загрязняющихся компонентов в том числе и органических. Динамика сорбции на частицах взвеси постоянного размера описывается моделью «кинетики в ограниченном объёме» [56]. Однако в литературе отсутствовали теоретические исследования кинетики сорбции в условиях агрегирования частиц.

Кинетика агрегирования и массопереноса в процессе сорбции определяется гидродинамическими условиями и коэффициентом диффузии в жидкой фазе. Величина коэффициента массопереноса, рассчитанная на единицу поверхности сорбента, находящегося во взвешенном состоянии, в условиях развитой турбулентности может быть рассчитана по формуле, предложенной Тёмкиным [57].

$$\beta_n = \left(\frac{\varepsilon D_e^4}{\nu R^2} \right)^{1/6} \quad (1)$$

где ε - удельная мощность перемешивания (см^2/ сек^3), рассчитываемая как отношение

$$\varepsilon = p/m$$

где p - мощность, затраченная на размешивание жидкости массы m;

ν – коэффициент кинематической вязкости (см^2/сек);

De – коэффициент диффузии сорбируемого компонента в жидкой фазе.

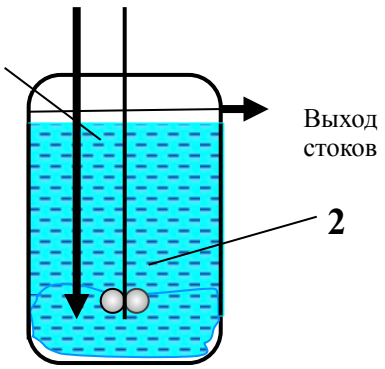


Рис.12.3. Схема реактора смешения.
1- трубопровод с реагентами и стоками;
2-пропеллерная мешалка.

В условиях интенсивного перемешивания коэффициент β_n описывает массопередачу как частица взвеси в условиях коагуляции, так и растворённых компонентов. Для взвешенных и растворённых частиц коэффициент диффузии *De* можно рассчитать по формуле Эйнштейна [58]

$$D_{å} = \frac{kT}{6\pi\rho\nu R} \quad (2)$$

Где k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; ρ - плотность среды;

R – радиус частиц.

Для ионов известна формула [59]

$$D_e = \frac{R_q T}{F^2} \times \frac{z}{\lambda}$$

где – R_q – газовая постоянная; F - число Фарадея; z – заряд иона; λ - эквивалентная электропроводность.

Из формул (1) и (2) следует, что $\beta_n \approx R^{-0.5}$ для взвешенных частиц, т,е, массоперенос замедляется по мере укрупнения частиц. Для растворённых частиц коэффициент массопередачи зависит только от энергии перемешивания.

12.4. Математическая модель кинетики агрегирования сорбирующих частиц.

Рассмотрим модель кинетики агрегирования при следующих предположениях:

- в начальный, а также последующие моменты времени все частицы имеют одинаковый размер (модель монодисперсного агрегирования)
- массопередача к поверхности происходит в соответствии с законами турбулентной диффузии, описываемыми формулами (1) и (2), так что $\beta_n = b_0 R^{-1}$, т.е. происходит замедление массопередачи по мере агрегирования,

$$b_0 = \left[\frac{\varepsilon}{\nu}\left(\frac{kT}{6\pi\eta}\right)^4\right]^{1/6}$$

- плотность агрегатов одинакова и постоянная, т.е. эффектом старения гидрозоля можно пренебречь;
- скорость массопереноса, т.е. количества вещества, переносимого через площадку единичной площади в единицу времени, пропорциональная частичной концентрации частиц, т.е. количеству частиц в единице объёма.

Очевидно, что реальный процесс агрегирования сложнее. В частности, всегда имеется распределение частиц по размерам. Предложенная модель поэтому можно рассматривать как относящуюся к среднему размеру частиц.

Исходя из сделанных предложений, сформулируем математическую модель агрегирования. Количество вещества, переносимого в единицу времени в единице объёма, da/dt пропорционально коэффициенту массопереноса β_n ,удельной поверхности частиц $\omega(t)$ и частичной концентрации $N(t)$,т.е.

$$\frac{da}{dt} = \beta_n \omega(t) N(t) \qquad (3\ )$$

Выразим все величины, входящие в уравнение (3) через размер частиц R . Если размер в момент t равен $R(t)$, а размер частиц и частичная концентрация в начальный момент $t = 0$ равны R_0 и N_0, то частичная концентрация $N(t)$ даётся формулой

$$N = N_0\left(\frac{R_0}{R}\right)^3$$

Удельная поверхность ϖ определяется формулой:

$$\varpi = \frac{4\pi N_0 R_0^3}{R}$$

Приращение da идёт на увеличение размера частиц, следовательно,

$$da\left[\frac{4}{3}\pi(R+dR)-\frac{4}{3}\pi R^3\right]=\frac{4\pi N_0 R_0{}^3}{3R}dR$$

Подставляя эти выражения в (3), получим дифференциальное уравнение, описывающее кинетику изменения размера частиц:

$$\frac{dR(t)}{dt}\cong\frac{3b_0N_0R_0^3}{R^4} \qquad (4)$$

Это уравнение позволяет найти зависимость R времени. Решение (4) с очевидным начальным условием $R(0) = R_0$ имеет вид:

$$R(t)=\left[R_0^5+At\right]^{/5}=R_0\left[1+\alpha t\right]^{/5} \qquad (5)$$

где $A = 15 \cdot b \cdot N_0 \cdot R_0{}^3$, $\alpha = A/R_O{}^5$. Формула (5) получена при весьма сильных допущениях, однако она правильно передаёт закономерности агрегирования частиц в условиях интенсивного перемешивания потока.

12.5. Математическая модель кинетики сорбции в процессе агрегирования сорбирующих частиц.

Ранее была разработана математическая модель процесса сорбционного извлечения компонентов тонкодисперсными сорбентами при интенсивном перемешивании раствора.

Эта модель может быть применена к рассматриваемому процессу. Отличие заключается только в изменении размера сорбирующих частиц взвеси за счёт агрегирования. Опишем эту модель. Она включает уравнение баланса

$$\tilde{N}(t)=C_0-\frac{m}{V}a(t) \qquad (6)$$

Где $C(t)$ и $a(t)$ – концентрации компонентов в жидкой и твёрдой фазах соответственно, рассчитанные на единицу объёма фазы в жидкости с объёмом Vc,
$C_0 = C(0)$ – концентрации сорбируемого компонента в момент $t = 0$.

Кинетика сорбции включает две стадии: внешнедиффузионную и внутридиффузионную. Каждая из них имеет характерный масштаб времениτ Для внешней диффузии $\tau_{\tilde{a}}=\tilde{A}/\beta$, для внутренней $\tau_i=R^2/D$ где Γ – коэффициент распределения в системе сорбент – раствор,

β - коэффициент внешней диффузии,D – коэффициент внутренней диффузии. Коэффициентβ рассчитан на единицу объёма сорбента поэтому связан с введенным в (1) коэффициентом β_n соотношением:

$$\beta=D_{\tilde{a}}/1+\Gamma \qquad (6)$$

Величину коэффициента внутренней диффузии можно оценить по формуле /7/

$$D=\frac{D_e}{1+\tilde{A}} \qquad (7)$$

Где De– коэффициент диффузии в жидкости. Для оценок можно принять величину
$D \cong 10^{-5}$ см^2/с.

Для оценки вклада указанных двух кинетических стадий вводится критерий H:

$$Í = \frac{\tau_i}{\tau_e} = \frac{\beta R^2}{D\tilde{A}} \quad (8)$$

С учётом формул (6) и (7) величина критерия Н принимает вид:

$$Í = \frac{3\beta_n R}{D_e} \quad (9)$$

где принято условие $Г>>1$, очевидно выполняющееся в случае активно сорбируемых компонентов, для которых и имеет смысл данное рассмотрение.

В таблице 12.3 приведена зависимость коэффициента β_n и критерия Н для частиц различных размеров.

Из данных таблицы следует, что для малых частиц взвеси (≤1 мкм) лимитирующей стадией кинетики является внешняя диффузия (H ~ 1), а для частиц гидроокиси, превышающих размер 10мкм, лимитирующей является внутренняя диффузия в частицах гидроокиси

Таблица12. 3

Зависимость кинетических параметров от размеров хлопьев взвеси.

R, мкм	1	10	10^2	10^3
β_n ,см/с	$6{,}8 \cdot 10^{-2}$	$3{,}16 \cdot 10^{-2}$	$1{,}47 \cdot 10^{-2}$	$0{,}68 \cdot 10^{-2}$
Н	2,04	9,5	44,1	204

Для описания внутридиффузионной кинетики можно воспользоваться моделью регулярного режима Тихонова [30 , стр. 85]

$$\frac{da}{dt} = \gamma\left(\tilde{A}\tilde{N} - \dot{a}\right) \quad (10)$$

где γ - коэффициент массопередачи, $\gamma = \pi^2 D / R^2$, $\lambda = \pi^2 D / R^2$ или с учётом (7) $\gamma = \pi^2 D_e / \left(\tilde{A}R^2\right)$. Используя уравнение баланса (5), запишем (10) в виде

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{\pi^2 D_e m}{VR^2}\left[C - \frac{V}{m\tilde{A}}\left(\tilde{n}^0 - \tilde{N}\right)\right] \quad (11)$$

В уравнение (11) входят два параметра $\gamma = m\tilde{A}/V$ и $\tau = VR^2/\left(\pi^2 D_e m\right)$. Параметр γ характеризует равновесные свойства системы: при достижении равновесия концентрации в жидкой и твёрдой фазах соответственно равны:

$$\tilde{n}_\infty = (1+\gamma)^{-1} \ , \ \dot{a}_\infty = \tilde{A}\tilde{n}_0/(1+\gamma) \quad (12)$$

Второй параметр характеризует кинетику процесса.

При интегрировании уравнения (11) следует учесть, что происходит укрупнение частиц в соответствии с законом (5). Введём характерное время τ_i внутридиффузионной стадии кинетики, соответствующее началу процесса сорбции

$$\tau_i = \frac{VR_0^2}{\pi^2 D_e m} \quad (13)$$

Решение уравнения (11) с очевидным условием $C(0)=Co$ и зависимостью (5) для укрупнения частиц имеет вид:

$$\frac{c_0}{C_0} = \frac{1}{1+\gamma} + \frac{\gamma}{1+\gamma}\exp\left[\frac{\left(1+\gamma^{-1}\right)}{\alpha\tau_i\left(1-n_1\right)} - \frac{\left(1+\gamma^{-1}\right)}{\alpha\tau_i\left(1-n_1\right)} * \left(1+\alpha t\right)^{1-n_1}\right] \quad (14)$$

где $n_1 = 2{,}5$, $\alpha = A/Ro^5$. Заметим, что при $t \to \infty$ получим выражение для C_∞ и $\dot{a}_\infty$.

Решение (14) является трёхпараметрическим: параметр α характеризует эффективность процесса агрегирования частиц, параметр τ_i характерное время внутренней диффузии,

γ -равновесно- сорбционный параметр, характеризующий допустимую глубину очистки раствора.

Для анализа уравнения (14) выпишем решение (11) при условии, что частицы взвеси имеют постоянный размер

$$\frac{\tilde{N}}{\tilde{N}_0} = \frac{1}{1+\gamma} + \frac{\gamma}{1+\gamma}\exp\left[-\frac{t\left(1+\gamma^{-1}\right)}{\tau_i^*}\right] \qquad (15)$$

Где характерное время $\tau_i^* = VR^2/\left(\pi^2 D_e m\right)$ величина постоянная.

Если при постоянном размере частиц происходит линейное изменение времени в показателе *exp*, то в (14) изменение более медленное (показатель степени 3/5).

Для малых времён в формуле (14) получим:

$$\frac{\tilde{n}}{\tilde{N}_0} \cong \frac{1}{1+\lambda} + \frac{\gamma}{1+\gamma}\exp\left[-\frac{t\left(1+\gamma^{-1}\right)}{\tau_i}\right]$$

т.е. сорбция идёт по закону (15), где радиус частиц взвеси – минимальный и равен *Ro*. Величина *Ro* – условная. Однако очевидно, что *Ro* < 1мкм, следовательно, на этой стадии лимитирующей является внешняя диффузия (см. данные таблицы для *R* = 1 мкм). Это значит, что наиболее интенсивная сорбция проходит в зоне коагуляции, когда вследствие интенсивного смешения образуются очень мелкие хлопья. Здесь лимитирует сорбцию внешняя диффузия, поэтому чем интенсивнее перемешивание, тем эффективнее сорбция. Затем, по мере агрегирования частиц, скорость сорбции резко снижается, процесс извлечения тем медленнее, чем крупнее агрегаты, т.е. чем больше величина α.

Практические рекомендации на основе проведенного теоретического исследования:

- ускорение процесса сорбционного извлечения достигается путём интенсивного перемешивания в реакторе-смесителе в зоне смешения. Для этого должны быть подобраны мешалки, обеспечивающие максимальную турбулизацию потока;

-крупные агрегаты гидрозоля (1мкм и более) имеют очень медленную кинетику сорбции, поэтому высота реактора-смесителя должна выбираться такой, чтобы размер хлопьев не превышал ~ 1мм;

- интенсивное перемешивание крупных агрегатов не имеет смысла, т.к. происходит их измельчение и десорбция;

- в реакторе целесообразно иметь две зоны – с максимальной турбулизацией и –- ввод растворов веществ, концентрацию которых необходимо снизить за счёт сорбции, должен производиться в первую зону;

- допустимая степень турбулизации во второй зоне тем больше, чем ниже концентрация сорбента и чем выше прочность агрегатов.

12.6. Исследование кинетики процессов сорбции и хлопьеобразования на

стадии хлопьеобразования

Процесс осветления можно разделить на несколько этапов [54].

На первом происходит реакция гидролиза солей металлов (Cr^{+3}, Fe^{+3} и других), с образованием мицелл и последующим их агрегированием в более крупные шарообразные частицы золя .Затем начинается построение цепочных структур и образование огромного количества мельчайших хлопьев, которые агрегируются в более крупные и, достигнув определенных размеров, под действием силы тяжести оседают. Однако хлопья способные осаждаться растут в размерах не беспредельно. По истечении некоторого времени под действием механического перемешивания и вследствие увеличения плотности хлопьев происходит их разрушение на мелкие частицы не способные агрегироваться. В действительности эти процессы не следуют друг за другом, перекрываются, и тем самым осложняют возможность их описания. Экспериментальные исследования гидролиза солей, применяемых в качестве коагулянтов [71], показывают, что в условиях водоподготовки гидролиз протекает практически мгновенно. Следовательно, можно считать, что процесс осветления можно условно представить в виде двух конкурирующих стадий: образование хлопьев способных быстро осаждаться и развал их на мелкие частицы не способные коагулировать и осаждаться. Эти процессы идут одновременно.

Информацию о кинетике процесса осветления можно получить только в результате исследования процесса на реальных сточных водах. Кинетика процесса изучалась на реальных сточных водах при различных числах оборотов мешалки и различных значениях pH среды. Результаты экспериментов представлены на рис. 12. 4, 12. 5 в виде зависимостей оптической плотности осветленных стоков и концентрации вредных примесей в осветленных стоках после их обезвреживания и двухчасового отстаивания, Форма кривых идентична, что подтверждает правильность исследования по контролю за оптической плотностью среды. На графиках зависимости оптической плотности во времени можно выделить две характерные области. Первая соответствует падению оптической плотности, которое продолжается до определенного минимального ее значения, затем начинается вторая область, в ходе которой происходит увеличение оптической плотности, Оптическая плотность определяется (пропорциональна) содержанием взвеси после двухчасового отстаивания. Падение оптической плотности обусловлено агрегированием взвесей и последующим выпадением образовавшихся агрегатов в осадок.

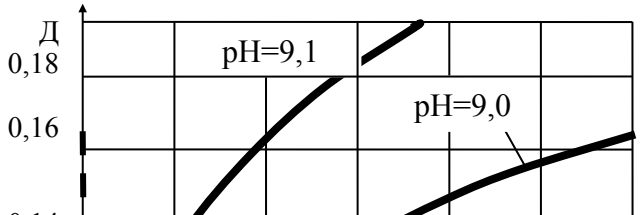
Известно [55], что оптическая плотность раствора пропорциональна содержанию в нем светопоглощающего вещества, т.е. :

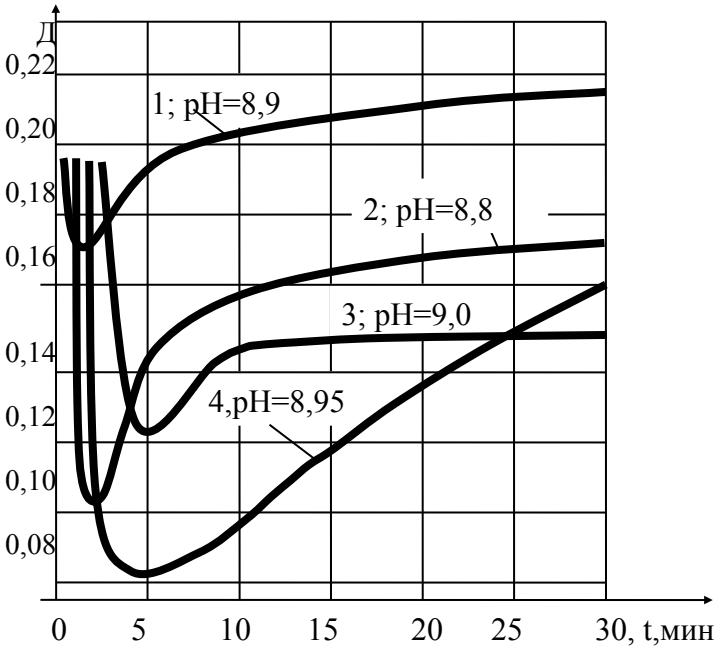
$$D \approx N_M$$

Коэффициент пропорциональности зависит от свойств веществ и постоянной прибора. В соответствии с теорией быстрой коагуляции Смолуховского [54] скорость процесса агрегирования мицелл описывается кинетическим уравнением второго порядка:

$$\frac{dN_m}{dt} = -k_D N_m^{\ 2} \quad (1)$$

Мицеллы образуют крупные хлопья на поверхности которых адсорбируются растворенные в воде минеральные и органические вещества. Плотность хлопьев возрастает, они достигают некоторого критического размера и под действием механических нагрузок начинают разрушаться с образованием продуктов распада оптическая плотность которых выше, чем у мицелл





Распад хлопьев можно представить как реакцию первого порядка с кинетическим уравнением вида:

Рис.12.5. Зависимость оптической плотности от числа оборотов мешалки

n=Const =150об/мин; Время отстаивания = Const = 2 часа,

Таким образом процесс осветления сточных вод можно представить в виде следующей формальном кинетической схемы:

$$N_м + N_м \xrightarrow{k_1} N^* \xrightarrow{k_2} z \cdot N^* \quad (3)$$

изменение концентрации компонентов в которой описывается следующими кинетическими уравнениями:

$$\begin{cases} \dfrac{dN_m}{d\tau} = -k_1 N_m^2 & (4) \\ \dfrac{dN^*}{dt} = -k_1 N_m^2 - k_2 N^* & (5) \\ \dfrac{dN_m^*}{dt} = z k_2 N^* & (6) \end{cases}$$

В начальный момент времени (за начало процесса принимается окончание реакции гидролиза и образование мицелл) в системе концентрация мицелл равна $N_M = N_{Mo}$ концентрации остальных компонентов $N^*=N_m^*=0$ равны 0.

Решение уравнения (3.4) позволяет определить концентрацию мицелл в любой момент времени:

$$N_i = \frac{N_{Mo}}{1 + k_1 N_{Mo} \times t} \quad (7)$$

Подставляем значение $N_м$ в уравнение (5) получаем дифференциальное уравнение:

$$\frac{dN^*}{dt} + k_2 N^* = k_1 \left(\frac{N_{Mo}}{1 + k_1 \times N_{Mo} \times t} - \right)^2 \quad (8)$$

описывающее изменение концентрации хлопьев в системе. Решение уравнения имеет вид:

$$N^* = k_1 \cdot e^{-k_1 t} \int \frac{N_{Mo}^2 \cdot e^{k_2 t}}{(1 + k_1 N_{Mo} \cdot t)^2} \cdot dt$$

Интеграл в левой части берется по частям

$$\int u \cdot dv = u \cdot V - \int V \cdot du \qquad (.9)$$

где

$$u = e^{k_2 t} \qquad (10)$$

$$dV = \frac{k_1 N_{M_0}}{(1 + k_1 N_{M_0} t)^2} dt \qquad (11)$$

$$V = -\frac{1}{1 + k_1 N_{M_0} t} \qquad (12)$$

тогда

$$N^* = -\frac{N_{Mo}}{1 + k_1 N_{Mo} \cdot t} + N_{Mo} \cdot e^{-k_2 t} + N_{Mo} \cdot e^{-k_2 t} \int \frac{1}{1 + k_1 N_{Mo} t} \cdot k_2 \cdot e^{k_2 t} \cdot dt \quad . (13)$$

Используем подстановку:

$$\frac{k_2}{k_1 N_{Mo}} + k_2 t = \ln z \; ; \qquad z = e^{\frac{k_2}{k_1 * N_{M_o}} + k_2 t} \qquad (14)$$

$$dZ = e^{\frac{k_2}{k_1 N_{M0}}} k_2 e^{k_2 t} dt \; ;$$

$$1 + k_1 N_{Mo} \cdot t = \frac{k_1 N_{Mo}}{k_2} \ln z \qquad (15)$$

Подставим значение переменных (14,15) в интеграл:

$$\int \frac{k_2}{k_1 \cdot N_{Mo} \cdot \ln z} \cdot \frac{dz}{e^{\frac{k_2}{k_1 N_{Mo}}}} = \frac{k_2}{k_1 N_{Mo} \cdot e^{\frac{k_2}{k_1 * N_{Mo}}}} \int \frac{dz}{\ln z} = \frac{k_2}{k_1 N_{Mo} \cdot e^{\frac{\hat{e}_2}{k_1 \cdot N_{Mo}}}} li(z) \quad (16)$$

Пределы интегрирования по z

$t_o=0 \qquad z = e^{\frac{k_2}{k_1 N_{M0}}} \quad (17)$

$t = t \qquad z = e^{\frac{k_2}{k_1 N_{M0}} + k_2 t} \quad (18)$

Окончательное решение по концентрации. хлопьев в системе:

$$N^* = N_{Mo}e^{-k_2t} - \frac{N_{Mo}}{1+k_1N_{Mo}t} + \frac{k_2}{k_1}e^{-(\frac{k_2}{k_1N_{Mo}}+k_2t)}li(e^{\frac{k_2}{k_1N_{Mo}}+k_2t}) - li(e^{\frac{k_2}{k_1N_{Mo}}}) \quad (20)$$

Получили сложное решение. Однако экспериментальные данные свидетельствуют о том, что процесс образования хлопьев идет с очень высокой скоростью (на начальном этапе быстро падает оптическая плотность среды).Физически это означает, что $k_1N_{Mo} \gg k_2$. Тогда третье слагаемое много меньше .других и им можно пренебречь. Решение (20) упрощается:

$$N^* \cong N_{Mo}(e^{-k_2t} - \frac{1}{1+k_1N_{Mo}t}) \quad (21)$$

скорость образования продуктов распада хлопьев равна:

$$\frac{dN_M^*}{dt} = zk_2N_{Mo}(e^{-k_2t} - \frac{1}{1+k_1N_{Mo}t}) \quad (22)$$

После интегрирования получаем:

$$N_M^* = zN_{Mo}[1-e^{-k_2t} + \frac{k_2}{k_1N_{Mo}}\ln\frac{1}{1+k_1N_{Mo}t}] \quad (23)$$

Третье слагаемое при сохранении условия $K_1 N_{Mo} \gg K_2$ очень мало по сравнению с остальными:

$$N_M^* \cong zN_{Mo}[1-e^{-k_2t}] \quad (24)$$

Оптическая плотность среды определяется содержанием в системе мицелл и продуктов распада хлопьев:

$$D \approx B_1N_M + B_2N_M^* \quad (25)$$

$$D \approx B_1\frac{N_{Mo}}{1+k_1N_{Mo}t} + B_2zN_{Mo}[1-e^{-k_2t}]$$

где: коэффициенты B_1 и B_2, зависят от свойств вещества и данных прибора.

Таким образом, можно констатировать, что величина оптической плотности определяется двумя слагаемыми, каждое из которых содержит одну кинетическую константу. Поэтому, имеем возможность определить каждую из них, обрабатывая экспериментальные данные соответствующим образом, На начальном участке в координатах после достижения минимального значения оптической плотности в координатах $1/D \approx t$ после достижения минимального значения оптической плотности в координатах $ln\,(B_2\,z\,N_{Mo} - D) \approx t$.

12.7. Аппараты с механическими перемешивающими устройствами

12.7.1. Исследования структуры потоков в аппарате с мешалкой

При расчете реакторов с мешалками, значение гидравлической обстановки в нем является одним из необходимых условий выбора целесообразности конструкций аппарата для осуществления заданного химического процесса. Реальная гидродинамическая обстановка в

аппаратах с мешалками очень сложна, что на данной этапе исключает возможность теоретического анализа данного явления и привело к использованию экспериментальных методов исследования потоков к анализу информации, полученых результатов с помощью различных моделей [15, 24]. За счет турбулизации потоков мешалкой, байпасирования части потоков и наличия застойных зон, молекулярной диффузии и неравномерности профилей скоростей и их деформации, во времени и пространстве, распределения времени пребывания в аппарате частиц перемешиваемой среды существенно неравномерно. Учет отдельных . явлений и введение в модели параметров, характеризующих их, позволяет получить описание процесса перемешивания, наиболее отвечающего р При описании структуры потоков в аппаратах с мешалками используют различные математические модели, от простых . *(*идеальное перемешивание [15] до сложных комбинированных, [15]**,** ячеечных ,многоконтурных циркуляционных а также вероятностных [24].

В состав сложных моделей входят как правило ячейки идеального перемешивания и вытеснения соединённых потоками обмена [16] а также включая байпас, рецикл и застойные зоны, наличие которых сказывается на неоднородности перемешивание в объёме.

В таблице 12.4 и на рис. 12.6. приведены различные модели предложенные различными авторами ,для описания экспериментального распределения времени пребывания в аппаратах с мешалками

Таблица 12.4.

Вариант схемы	Источник, в котором приведено описание
1а	50,42
2в	46,47
1б	44,48
1в	51,53

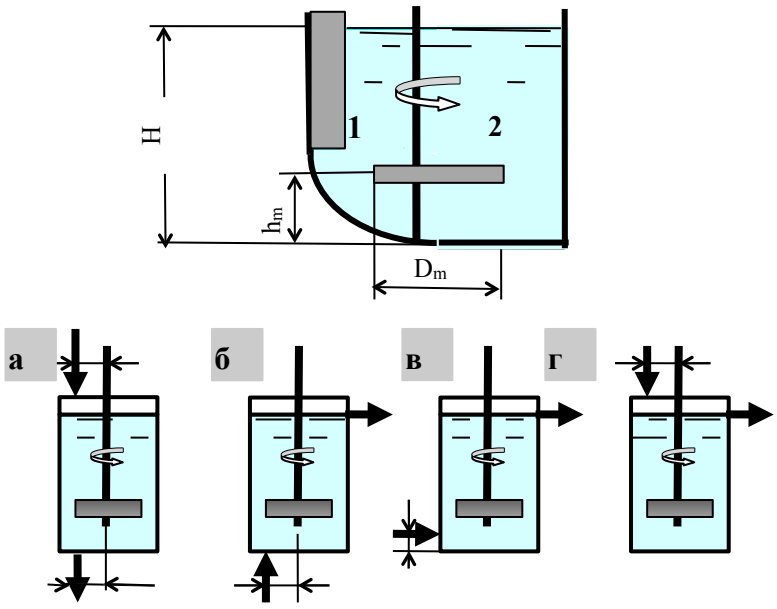
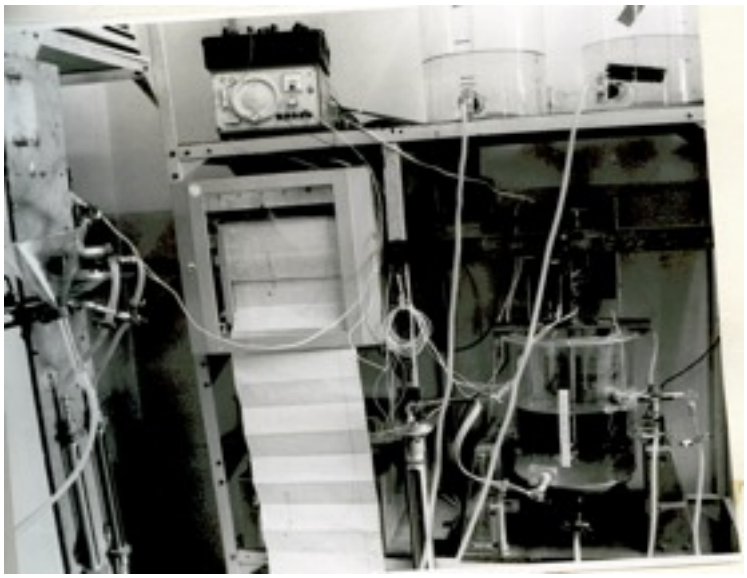


Рис 12.6 . Конструктивные схемы аппаратов с мешалками, способы организации потоков и математическое описание структуры потоков

Как видно структура потоков, в аппарате с мешалкой зависит от конструкции аппарата и мешалки, числа оборотов, способа подачи жидкости в аппарат и многих других факторов. Отсутствие достаточной информации заставило провести исследования применительно к конкретному способу организации подачи жидкости в аппарат.

Методика проведения экспериментов и методика обработки результатов.

Структура потоков исследовалась с помощью анализа реакции системы на возмущение с помощью лабараторной установки показанной на рисунке 12.7



Перед началом опыта аппарат заполнялся дистилированной водой до требуемого уровня, включалась мешалка. В аппарат несколькими порциями вводился индикатор. После добавления каждой порции содержимое аппарата перемешивалось и на диаграмме потенциометра регистрировалось соответствующее введенному количеству индикатора значение электропроводности. Таким образом осуществлялась тарировка измерительной системы перед каждым экспериментом.

После завершения тарировки аппарат опорожнялся и снова заполнялся дистиллированной; водой и включалась подача потоков с постоянным расходом. Затем на входе в аппарат впрыскивали индикатор (раствор *KCl*). Момент впрыскивания принимался за начало эксперимента, на диаграмме прибора делалась соответствующая отметка. В ходе эксперимента поддерживались постоянными расход воды и число оборотов мешалки. Измерение электропроводности осуществлялось непрерывно в ходе эксперимента, опыт прекращался тогда, когда значение электропроводности становилось равными электропроводности дистиллированной' воды.

Рис. 12.7. Лабораторная установка для изучения структуры потоков в аппаратах, оборудованных механическими мешалками

Для удобства анализа и обсуждения результатов экспериментов были представлены, значения в относительных координатах. Обработка данных осуществлялась по известной методике.

Относительные координаты определялись следующим образом:

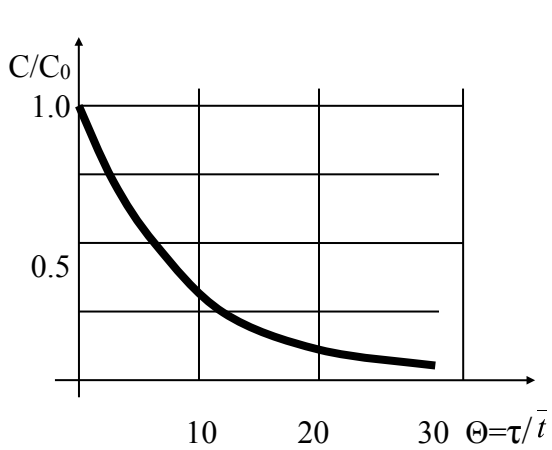
$$\tilde{N}(\Theta) = \bar{\tau} * \frac{\tilde{N}(t_i)}{\sum C(t_i)\Delta t}$$

относительное время: $\Theta = \frac{t_i}{\bar{\tau}}$

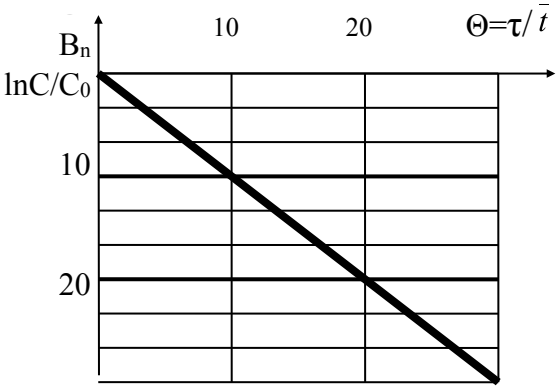
среднее значение времени пребывания:

$$\bar{\tau} = \frac{\sum C(t_i) * t_i}{\sum C(t_i)}$$

Кривые откликов в относительных координатах приведены на рис 12.8



а) Результаты исследований по структуре потоков



в) Измерение концентрации индикатора во времени

Кривые структуры потоков при 120, 240 $n_{об/мин}$ при разных расходах совпадают

Графики концентрации идикатора во времени для 120,240 $n_{об/мин}$ совпадают

Рис 12.8 Кривые откликов в относительных координатах

Описание экспериментальной установки.

Схема экспериментальной установки- представлена на рис.12.9 Установка состоит из аппарата с пропеллерной мешалкой. Привод мешалки осуществляется от электромотора постоянного тока через ременную передачу. Число оборотов электродвигателя регулируется изменением напряжения, подаваемого от автотрансформатора к выпрямителю. Параметры тока потребляемого электродвигателем регистрируются вольтметром и амперметром. Число оборотов вала мешалки регистрируется тахометром.

Вода в аппарат подается с помощью насоса из ёмкости. Расход регулируется вентилем, Электропроводность раствора, уходящего из аппарата, определялась с помощью кондуктометрической ячейки и измерительной системы (рис.12.10), состоящей из согласующего усилителя и потенциометра и фиксировалась на ленте прибора. Раствор из аппарата сбрасывался в канализацию. В качестве рабочей жидкости использовалась дистиллированная вода, индикатором служил хлористый натрий. Жидкость подавалась область мешалки. .

Выводы

I.Анализ экспериментов показал, что кривые откликов лабораторного аппарата, снятые при различных расходах жидкости и разных оборотах мешалки, идентичны, т.е. структура потоков в аппарате пра ктически не зависит от скорости вращения мешалки и скорости подачи жидкости.Структура потоков близка к модели идеального перемешивания (сплошная линия на рисунке 8.6.5.

2.Представление экспериментальных данных в координатах (рис12.9) показывает,что для выбранной геометрии аппарата, в исследованном диапазоне расхода жидкости и скоростей вращения мешалки, гидродинамическая обстановка в лабораторном аппарате соответствует условиям идеального перемешивания и с достаточной степенью точности описывается моделью идеального перемешивания

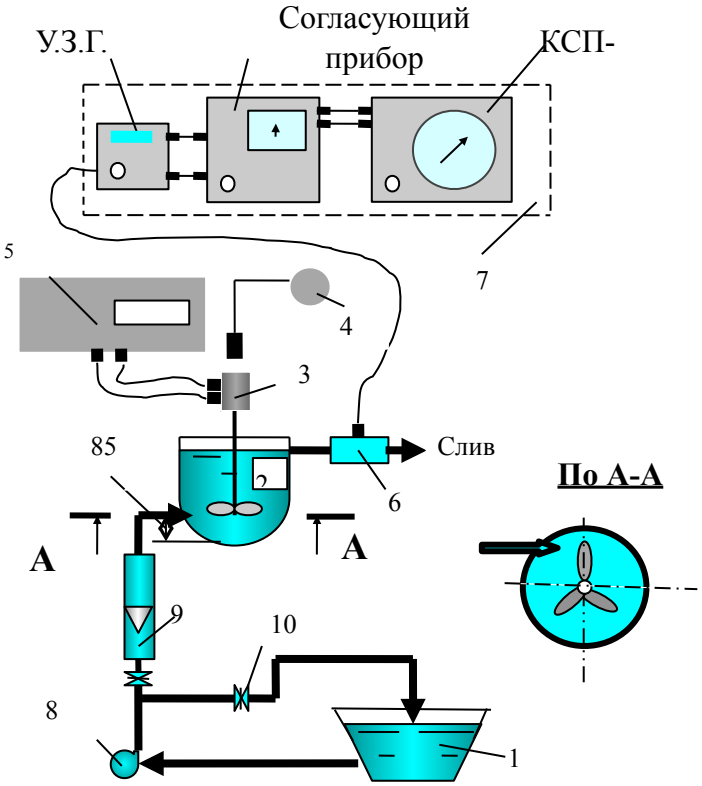


Рис. 12.9 Схема экспериментальной установки

1 – ёмкость с дистиллированной водой; 2 – аппарат с мешалкой;
3 – электродвигатель; 4 – тахометр; 5 – система регулирования числа
оборотов 6 – кондуктометрическая ячейка; 7 – система замера

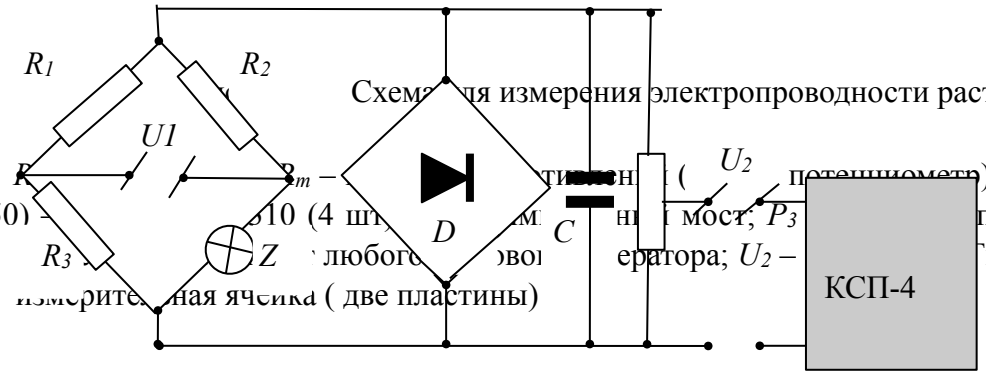


Схема для измерения электропроводности растворов

R_1 – R_m – ... (... потенциометр); C = 2 мкф (типа К50) – ... 10 (4 шт) ... мост; P_3 – ... потенциометр; U_1 – п... R_3 ... Z ... любого ... ...ератора; U_2 – ... Гц, переменный ток; Z – измерительная ячейка (две пластины)

12.7.2. Исследования проточных свойств производственных реакторов

Для изучения гидродинамики типовых аппаратов с рамными и пропеллерными мешалками при различных способах подачи реагентов было проведено исследование проточных свойств этих аппаратов и структуры потоков. Реальная гидродинамическая обстановка в аппаратах с механическими мешалками весьма сложна. В настоящее время анализ указанного явления из-за отсутствия научных: проработок невозможен. Поэтому для оценки гидродинамической обстановки использовались экспериментальные исследования, позволяющие косвенным путем достаточно полно оценить структуру потоков. В процессе исследований использовался метод входного возмущения, когда на вход аппарата наносится возмущение каким-нибудь индикатором($CuCl_2$), а на выходе регистрируется кривая изменения концентрации индикатора во времени. Исследования структуры потоков с помощью анализа реакции системы на возмущение были проведены на лабораторных установках ранее.

Анализ экспериментов показал, что кривые откликов лабораторного аппарата, снятые при различных расходах жидкости и разных оборотах мешалки, идентичны, т.е. структура потока в аппарате в довольно широких пределах не зависит от скорости вращения мешалки и скорости подачи жидкости, структура потоков близка к модели идеального перемешивания. .

С целью получения максимально возможных по достоверности данных гидродинамической обстановки в реальном аппарате с целью исключения искажений, которые неизбежно возникают при масштабном переносе результатов полученных на лабораторных установках, были проведены исследования на промышленном аппарате. Схемы экспериментальной установки приведены на рис. 12.11, результаты сведены в табл. 12.5-12.8. на рис. 12.12.,12.13.

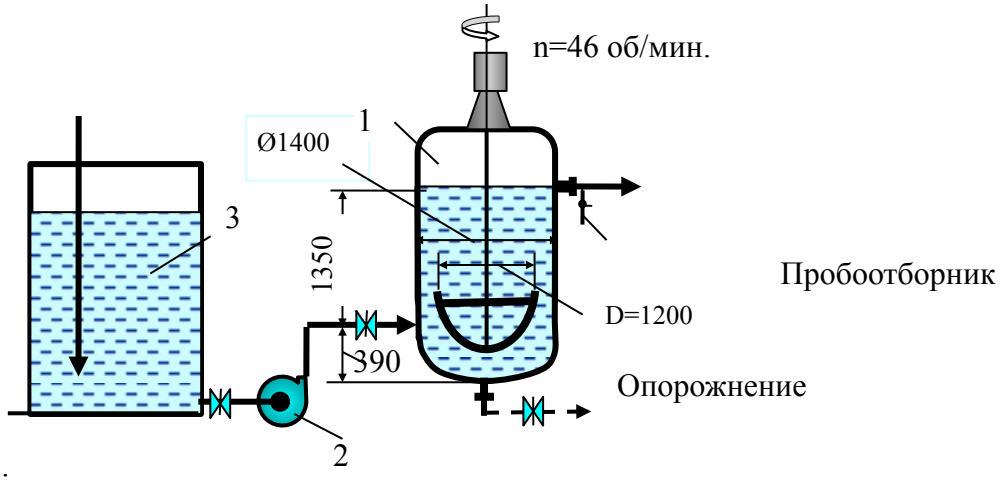


Рис.12.11. Схема экспериментальной установки

1 – Химический аппарат V=3.2м^3 с рамной мешалкой с эл. дв. ВАО42-4, N=5,5 квт, n мешалки = 46 об/мин (0,765 сек $^{-1}$); 2- Насос; 3 – Емкость V=16м^3 с плоским днищем;

Анализ результатов исследований показывает, что подобный аппарат может быть отнесен к реаль ые автором совмес ограда полите химическом процес тенсивного перемешивания (на края лопастей мешалок). Этот факт должен обязательно учитываться при обвязке химических реакторов

Методика эксперимента по изучению распределения времени

пребывания (РВП) на промышленном аппарате.

РВП изучалась при исследовании реакции системы (реактора) на возмущение, подаваемое на вход в реактор. В качестве возмущающего агента использовался трассер, не вступавший в химическое взаимодействие с веществами находящимися в аппарате и с материалом стенок.

В выходящем из реактора потоке замерялась концентрация трассера) и регистрировалась.

Эксперимент проводился следующим образом:

- объёмным способом устанавливался расход воды, подаваемой насосом в реактор;
- заполнялась половина объёма реактора водой;
- определялась концентрация трассера в исходной воде (фон);
- включалось перемешивающее устройство;
- вводилось предварительно рассчитанное количество трассера в реактор;
- доводился уровень воды в реакторе до перелива;
- перемешивание содержимого реактора осуществляется пока концентрация трассера не достигла расчётного значения;
- включался насос подачи воды в реактор;
- оттарированный ранее расход поддерживался постоянным в ходе эксперимента;
- через определённые промежутки по времени производился отбор проб на выходе из реактора. Интервал отбора проб:

$$\Delta\tau = 0{,}1\frac{V}{q} = 0.1\bar{\tau}$$

где V – объём жидкости в аппарате, м^3;

q – расход жидкости через аппарат, м^3;

$\bar{\tau}$ - среднее время пребывания жидкости в аппарате,мин.;

После того, когда время (τ) стало большим ($\bar{\tau}$) интервал отбора проб увеличивался в 3-5 раз. Эксперимент проводился до времени: $\tau \le 4\bar{\tau}$;

- определялась концентрация трассера в пробах;
- эксперимент при постоянном расходе повторялся 2-3 раза.
- эксперименты проводились при различных расходах.

Таблица 12.5

Результаты экспериментов к функции РВП.

№№ п/п	Полезный объём аппарата, $м^3$	Время	Концентрация трассера , мг/л ($CuCl_2$)			
		Время от начала эксперимента, мин	I Эксперимент, расход стока q=15,43 $м^3$/ч, среднее время пребывания стоков ваппарате 615сек.	II эксперимент. Расход стока 15,43 $м^3$/ч, время пребывания стоков в аппарате 600 сек.	III эксперимент. Расход стока 15,29 $м^3$/ч, время пребывания стоков в аппарате 603 сек.	IV эксперимент. Расход стока 15,34 $м^3$/ч, время пребывания стоков в аппарате 602 сек.
I	2,562	0	12,4	П,65	11,9	11,75
2		I	12,0	10,98	10,2	10,12
3		2	11,6	10,32	9,8	-
4		3	10,4	9,06	8,8	-
5		4	10,0	8,06	7,8	8,64
6		5	9,40	7,66	7,2	-
7		6	8,65	6,87	7,0	-
8		7	8,15	6,53	7,2	7,08
9		8	7,20	6,14	6,2	-
10		9	6,40	5,80	5,4	-
II		10	5,90	4,61	4,2	5,35
12		12	-	-	-	4,80
13		13	4,21	3,28	3,00	-
14		14	-	-	-	3,90
15		16	3,80	2,68	2,00	3,25
16		18	-	-	-	2,50
17		19	3,40	2,10	1,8	-
18		20	-.	-	-	1,95
19		21	3,10	1,76	1.4	-
20		24	2,94	1,42	-	-
21		25	-		1,3	1,26
22		27	2.60	1,22	-	-
23		28	-		1,1	-
24		30	2.41	10,11	0,9	0,95
25		33	2.20	0,88	-	-
26		34	-		0,7	0,66
27		36	2.17	0,71	-	-
28		37	-		0,5	-
29		39	1.85	0,68	-	-

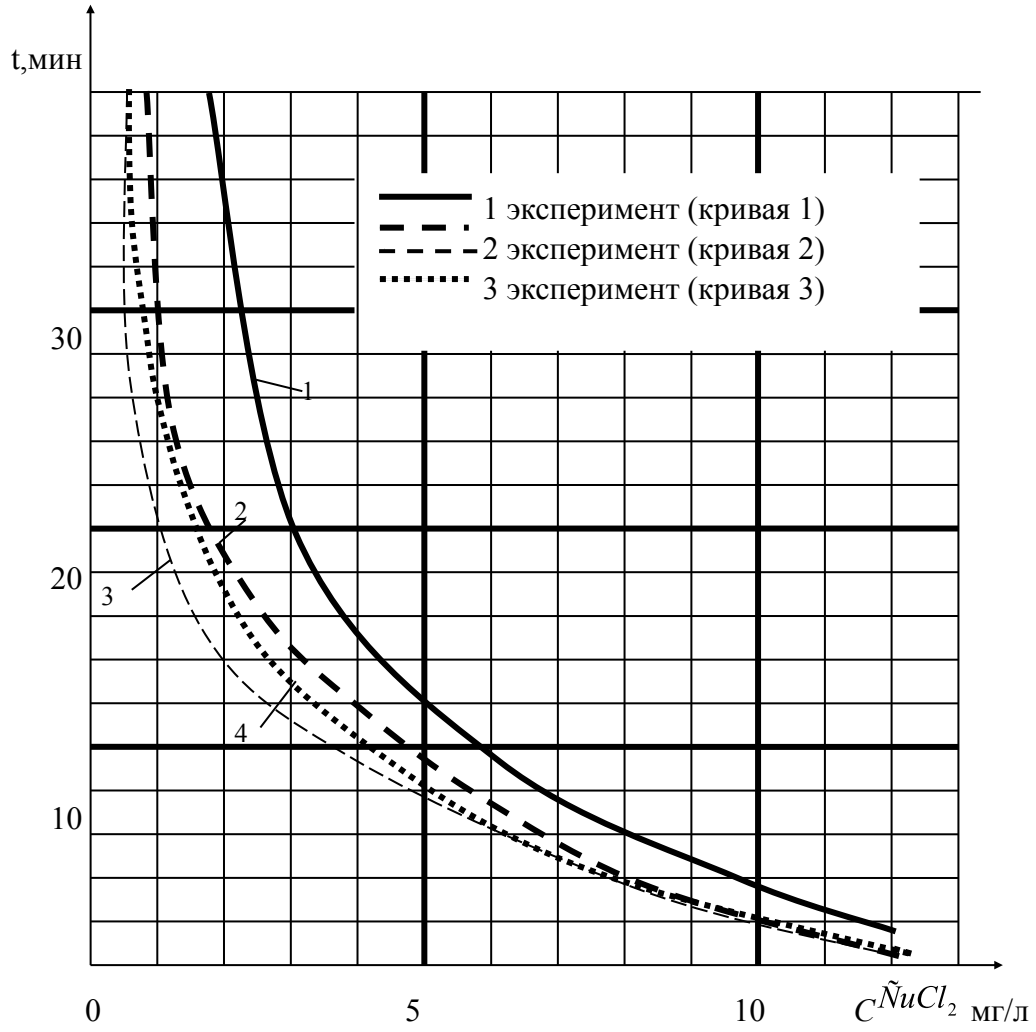


Рис.12.12.Кривые распределения времени пребывания (РВП) к табл. 11.5.

Таблица 12.7

Результаты экспериментов к функции РВП

№ № п/п	Полезный объём аппарата, м³	Время с начала эксперимента, мин	Концентрация трассера , мг/л ($CuCl_2$)		
			I Эксперимент, расход стока q=13.9 м³/ч, среднее время пребывания стоков в аппарате 657сек	II эксперимент. Расход стока 14,0 м³/ч, время пребывания стоков в аппарате 663 сек.	III эксперимент. Расход стока 14,0 м³/ч, время пребывания стоков в аппарате 660 сек.
I	2	3	4	5	6
I		0	8,37	10,4	8,24

2		I	8,0	8,4	6,99
3		2	7,62	-	-
4		3	7,07	-	-
5		4	6,67	7,6	6,24
6		5	6,20	-	-
7		6	5,74	-	-
8		7	5,07	6,00	4,99
9		8	4,47	-	-
10		9	3,87	-	-
II		10	3,37	6,50	4,24
12		12	-	4,60	3,49
13		13	2,77	-	-
14		14	-	3,50	3,02
15	2,562	16	2,31	4,10	2,99
16		18	-	2,20	2,38
17		19	1,78	-	-
18		20	-	2,00	2,34
19		22	1,30	-	-
20		25	1,13	1,70	1,24
21		28	0,91	-	-
22		30	-	0,85	1,04
23		35	-	0,65	0,58
24		40	0,34	0,55	0,53
25		45	-	0,29	0,18

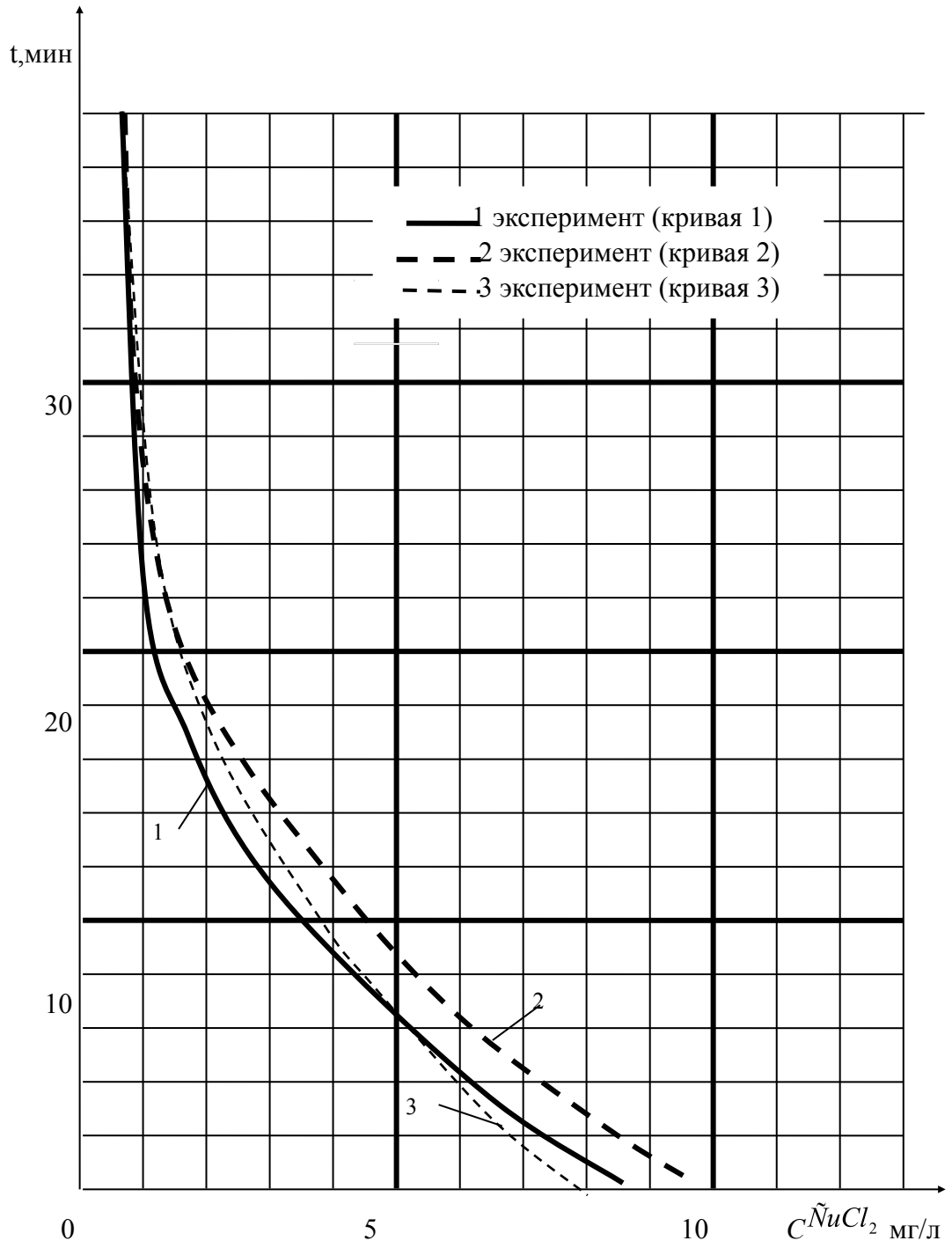


Рис. 12.13.1. Кривые распределения времени пребывания (РВП) к табл. 12.7.

Таблица 12.8.

Результаты экспериментов функции РВП.

№№ п/п	Полезный объем аппарата V, $м^3$	Время от начала экспери-мента, t.мин.	Концентрация трассера, мг/л ($CuC1_2$)	
			I эксперимент, расход стока q=8,7$м^3$/ч. Среднее время пребывания стоков в аппарате 1031 с.	II эксперимент расход стока q=9,65 $м^3$/час. Среднее время пребывания в аппарате 1020с.
I	2	3	4	5
I		0	11,60	10,37
2		2	14,85	9,62
3		4	9,60	8,37
4		б	8,85	–
5		8	8,17	-
6		10	7,45	7,12
7		12	6,75	-
8		14	5,35	-
9		16	4,80	4,87
10		18	4,25	4,07
II		20	-	3,27
12		24	3,45	2,77
13	2.562	30	1,95	1,97
14		36	1,65	-
15		40	-	1,72
16		42	I ,33	-
17		48	1,05	-
18		50	-	1,17
19		54	0,89	0,82
20		60	0,72	–
21		66	0,27	-
22		70	-	0,55

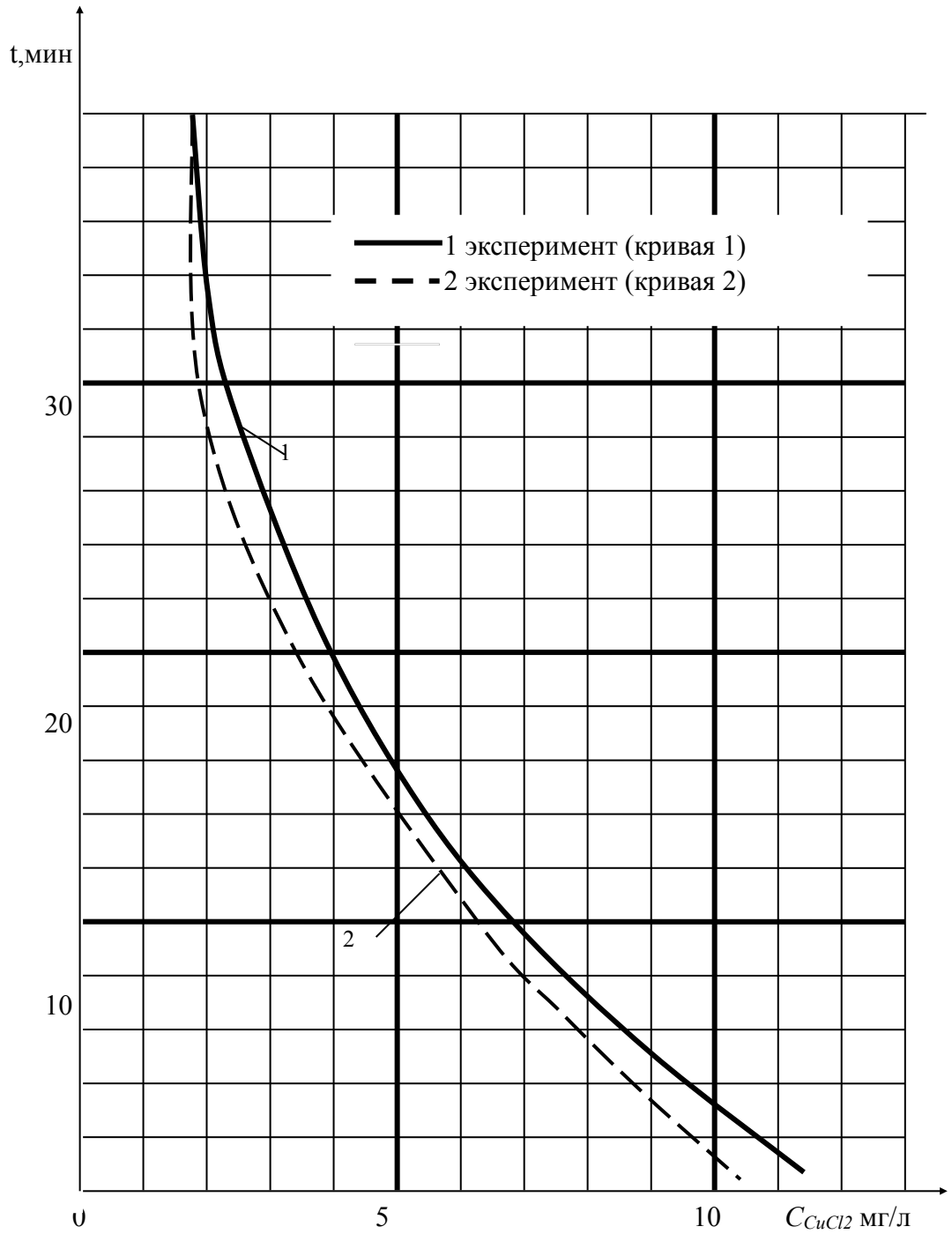


Рис.12.13.2. Кривые распределения времени пребывания (РВП) к табл. 12.8

12.7.3. Исследование структуры потоков в аппарате с турбинной мешалкой, секционированной диском (А.С. 1098194)

С целью экспериментальной проверки выводов полученных в теоретических исследованиях процессов сорбции, агрегирования и массообмена было проведено исследование структуры потоков в секционированных аппаратах.

Описание установки.

Для проведения, экспериментов была собрана конструкция по а.с. 1098194 и изготовлен аппарат на базе стандартного емкостного аппарата показанного.на рис 12.14.

1 Данный аппарат снабжен четырехлопастной мешалкой турбинного типа, делающей 48 об/мин, и секционирован дисками с 4-мя лопастями.

Методика проведения экспериментов и обработка данных.

При изучении структуры потоков ввод .жидкости осуществляется через нижний штуцер аппарата, а кондуктометрическая ячейка располагается на уровне перелива, как показано на схеме лабораторной установки (рис12.14) .Кривые отклика снимались индикаторным методом

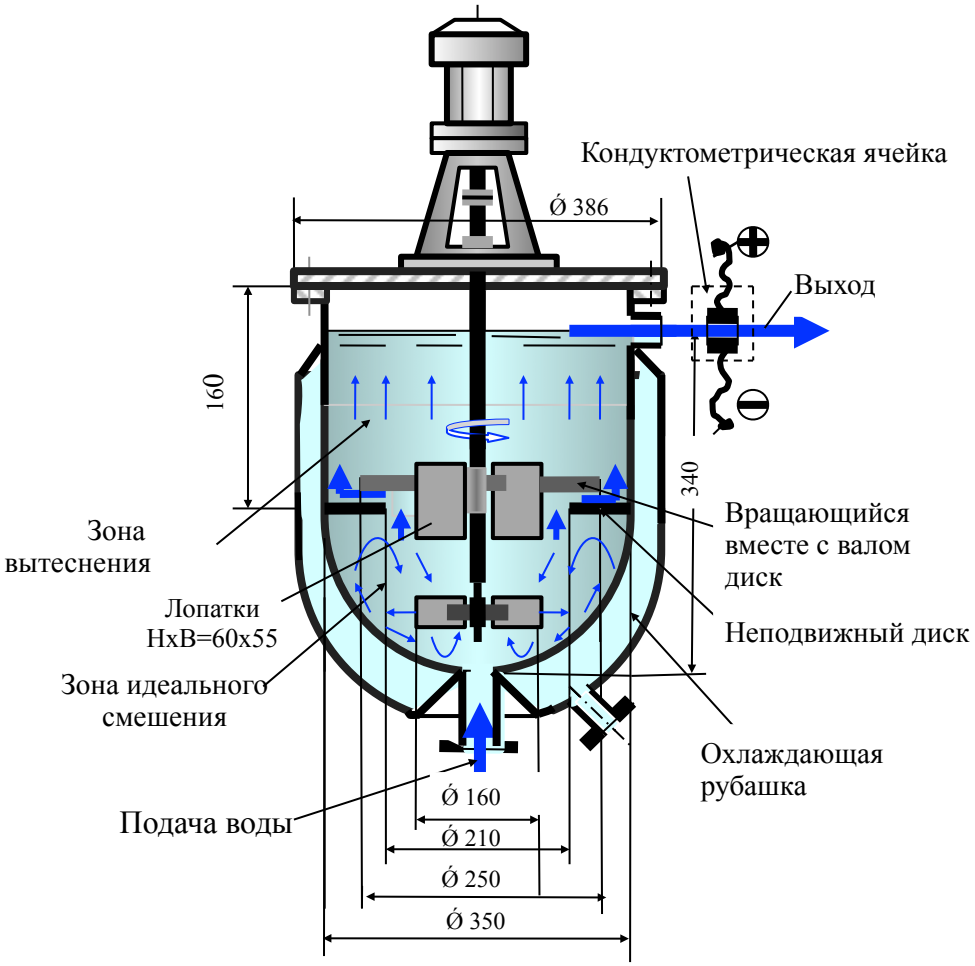


Рис. 12.14. Стандартный химический аппарат с турбинной мешалкой дооборудованный устройствами согласно А.С. 1098194

.

В качестве индикатора был выбран раствор соли KCl, который вводился импульсно перед нижним штуцером аппарата. Полученные кривые отклика показаны на рис. 12.14.1, 12.14.2.12.14.3.

Условия эксперимента вместе с полученным данными после обработки сведены в таблицу 12.9 Как видно из табл. 12.9, первые эксперименты (75,76),проведенные на аппарате без разделительного диска, а только с мешалкой, позволили обнаружить, что в

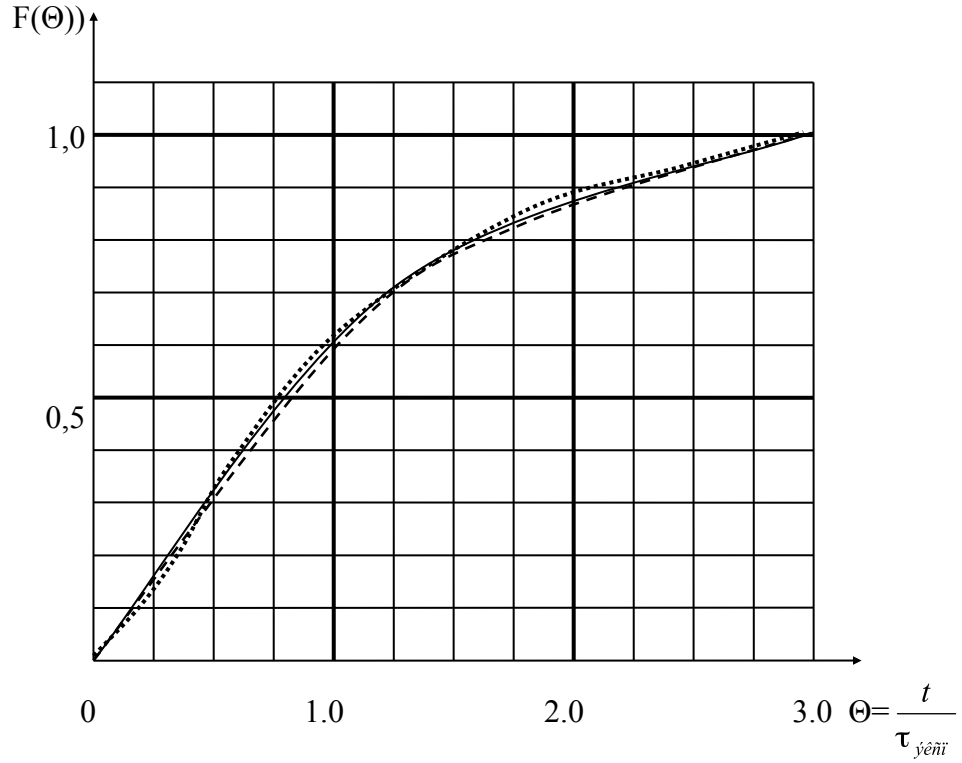


Рис. 12.14.1. Безразмерная кривая отклика аппарата V=25л с турбинной мешалкой (48 об/мин) эксп.75( ),76 ( )при подаче жидкости снизу, а выходе – на переливе, ‘эксп. 80 ( ), когда ввод индикатора осуществлялся через

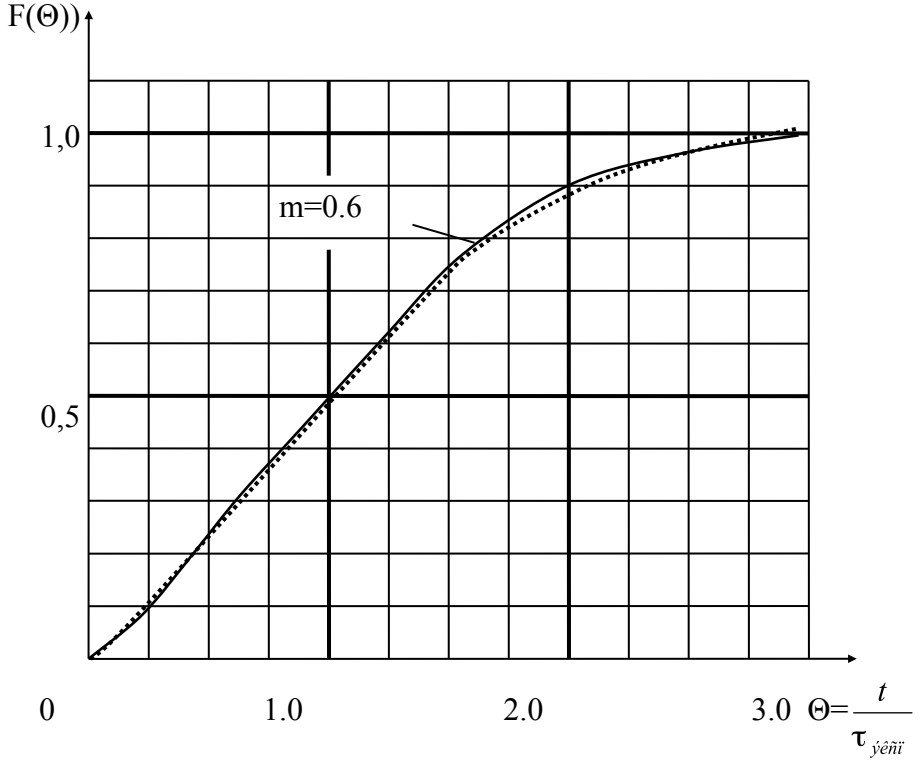


Рис.12.14.2. Безразмерная кривая отклика ячеечной модели с неравными ячейками $m=\tau_1/\tau_2$ в секционированном аппарате V=25л с турбинной мешалкой (48 об/мин) эксп.73 ( ),74 ( ) при подаче жидкости снизу, а выходе – на переливе.

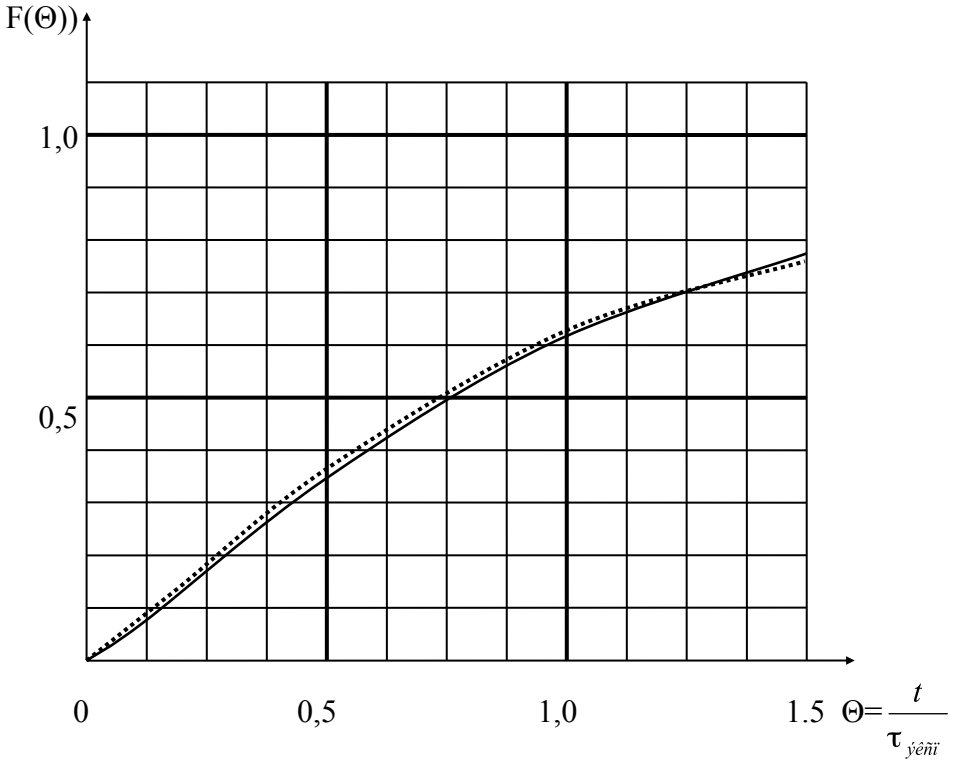


Рис. 12.14.3. Безразмерная кривая отклика аппарата V=25л с турбинной мешалкой (48 об/мин) эксп.72 ( ),71 ( )при подаче жидкости снизу, а выходе – на переливе

данной конструкции значение величины $\alpha = \frac{\tau_{ýêñ}}{\tau}$ мало (α =0,65-0,70).

Это свидетельствует о том, что, несмотря на интенсивное перемешивание не происходит достаточного смешения индиктора с водой и часть его без перемешивания поступает на выход.

Попытка интенсификации процесса смешения вещества на входе путем присоединения высокоэффективного центробежного смесителя типа "улитка" (зксп. 80) не дала положительных результатов, о чём свидетельствует низкое значение (α =0,66) и как. видно из рис12.14.1., где представлены кривые отклика (эксп. № 80, 75, 76) , они практически одинаковы. То есть можно сделать вывод, что качество смешения вещества в аппарате в основном определяется перемешивающим устройством,

Эксперименты с разделяющим диском (71, 72) показали, что в данном случае значение величины велико (α =2,3÷2,8) , причем отмечается большой разброс данных. Этот разброс данных свидетельствует о том, что распределение входящего в аппарат вещества происходит медленно.

Для устранения этого эффекта на вал мешалки была установлена уплотняющая втулка, к которой и крепился разделяющий диск. Обработка кривых отклика в этом случае (экс. 73, 74) позволила получить значения α =0,87÷0, 90, что свидетельствует о хорошем (но не "идеальном") смешении входящего в аппарат вещества, которое происходит в нижней зоне мешалки (под диском), а в верхнюю зону уже поступает перемешанное вещество.

Незначительное отклонение α от I можно объяснить тем, что в данной конструкция из-за приподнятости диска неизбежно, незначительная часть потока перетекает в верхнюю зону.

С точки зрения модели структуры потоков значения σ^2 и H соответствуют двухячеечной модели неравного объема с параметром $\tau_1 / \tau_2 = 0,60$, которой отвечает кривая отклика, показанная вместе с экспериментальными кривыми на рис. 12.14.3. , и из рис. 12.14.3. ясно

видно хорошее совпадение данных.

Необходимо отметить, что соотношение объемов нижней зоны (до диска) к верхней (выше диска) зоне аппарата (рис. 11.14) :

$$\frac{V_1}{V_2} = 14\ddot{e}\frac{9.8\ddot{e}}{14\ddot{e}} = 0{,}7$$

Таблица 11.9.

Параметры структура потоков в секционированное аппарате V=25 л с турбинной мешалкой по а.с. 1098194.

№№ экспе-ри-мента.	Исходные данные,			Результаты обработки				Особенности эксперимента
	$q_{v,}$ л/мин	$V,$ л	$\tau_{i,}$ мин	t_1, мин	$\alpha = \frac{\tau_{\acute{y}\hat{e}\tilde{n}\ddot{i}}}{\tau_i}$	σ^2	H	
I	2	3	4	5	6	7	8	9
71	1,9	26	15	4 0	2,8	0,704	0,336	
72	1,8	27		34	2,3	0,617	0,314	Диск не уплотнен
73	1,6	24	14,5	12,5	0,87	0,470	0,277	Диск уплотнен втул-
74	1 ,0	24	14 , 5	13	0,90	0,500	0,281	кой на валу мешалки
75	1,6	27	17	12	0,70	0,657	0,326	Без диска с одной
76	1,6	27	17	11	0,65	0,558	0,307	мешалкой
80	1 ,4	24,8	18, 1	12	0,68	0,549	0,303	Ввод через «улитку»

Т.е. получилось точное соответствие модели геометрическим размерам аппарата.

Выводы.

Секционирование аппаратов улучшило структуру потоков со всех сторон. Так с одной стороны улучшилось качество смешения входящего потока, что следует из высокого значения $\acute{a}=\tau_{экс}/\tau_t$ сдругой стороны произошло улучшение структуры потоков с точки зрения приближения её к модели идеального вытеснения

12.7.4. Исследование эффективности работы статического смесителя

Перемешивание - одна из технологических операции широко применяемых в химической промышленности для осуществления различных физических процессов, и служащая для выравнивания полей концентраций и температур, и зачастую определяющая скорость протекания этих процессов, поскольку в этом случае оказывает влияние не только на скорость процесса, но и на качество очистки.

Именно поэтому изучению вопросов перемешивания в химических реагирующих средах, а так же разработке конструкций аппаратов для осуществления процессов перемешивания уделяется в настоящее время большое внимание

Для расчета химических реакторов наряду с данными по кинетике химических процессов необходимо знать уровень смешения реагентов [15,24], а также состояние потоков реагентов, подаваемых в аппарат.

При этом различают два крайних состояния по уровню смешения: полная сегрегация (*ПС*) и максимальная смешанность (*МС*). И два крайних положения при оценке состояния потоков на входе в аппарат: потоки, предварительно смешанные, и потоки, подаваемые раздельно [24].

В зависимости от того, какая ситуации реализуется в химическом аппарате, существенным образом зависит степень превращении обработанной смеси на выходе из аппарата.

Так, для аппарата идеального перемешивания в случае подачи на вход предварительно перемешанных потоков реагентов, ожидаемая , степень превращения на выходе из аппаратов характеризуется значениями X_1 и X_2 соответственно для состояния *ПС* и *МС*.

При подаче на вход аппарата несмешанных потоков ожидаемая степень превращения уже лежит в пределах от *0* до X_1. Поэтому для обеспечения эффективной работы аппарата, с высокой степенью превращения необходимо обеспечить состояние предварительного смешения даже при подаче реагентов в аппарат раздельными потоками.

В химической промышленности широко используют аппараты с механическими мешалками.

Состояние предварительной смешанности можно добиться в таких аппаратах с помощью специальных мер [23], но при этом необходимо обеспечить высокие скорости вращения мешалки, что приводит к значительному усложнению конструкции. В связи с этим, важное значение приобретают малые по объёму смесители, в которых для перемешивания реагентов используется кинетическая энергия потоков [19,22,25,38].

Эти смесители применяются в химической промышленности для осуществления процессов перемешивания в различных системах (жидкость-жидкость, жидкость-газ, жидкость-твёрдое тело).

Широкое использование статических смесителей в промышленности ограничено из-за отсутствия методических материалов по их расчёту. Теоретическое описание перемешивания реагентов представляет значительные трудности, а систематических экспериментальных исследований пока недостаточно. В своё время автором в содружестве с сотрудниками кафедры «Процессы и аппараты химической технологии» ВолгПИ д.т.н. Дарманяном и д.т.н. Тишиным была проделана работа для изучения режимов работы статического смесителя, совместно с которыми была создана соответствующая конструкция, защищённая а.с. № 1606167.

Схема установки изображена на рис. 12.15. Установка состоит из статического смесителя непрерывного действия, в который из ёмкостей 1 и 2 с помощью насоса 3 подаются растворы реагентов (едкого натрия и ацетилацетата). Расход реагентов регулируется с помощью вентилей 4 и регистрируется с помощью ротаметра 5. Растворы реагентов поступают в смеситель, перемешиваются и вступают в химическое взаимодействие, а затем проходят кондуктометрическую ячейку 7 и поступают в сборную ёмкость, из которой периодически сливаются.

Электропроводность смеси, а вместе с ней и степень превращения реагентов регистрируются с помощью измерительной системы.

Параллельно с замером электропроводности брали пробы реакционной массы. Степень превращения определялась методом потенциометрического титрования. Температура смеси в аппарате фиксировалась с помощью термопары и потенциометра.

Смеситель представляет собой аппарат объёмом 110см^3, Он состоит из цилиндрического корпуса диаметром 64мм, закрытого с обеих сторон крышками и снабжённым тангенциальным патрубком и двумя штуцерами для подачи реагентов. Для вывода смеси используется осевой отводящий патрубок.

Перемешивание реагентов в статическом смесителе осуществляется за счёт турбулизации потока во всём объёме смесителя. Эффективность перемешивания в аппарате оценивалась как с точки зрения перемешивания химических реагентов на молекулярном уровне, т.е. микроперемешивания [24].

Структура потоков в аппарате исследовалась по известной методике [15] путём анализа кривых отклика на импульсное возмущение. По одному из штуцеров в аппарат подавалась

дистиллированная вода с постоянным расходом. Затем в поток с помощью шприца впрыскивался раствор хлористого натрия. Одновременно момент впрыска отмечался на ленте самописца. Электропроводность выходящего потока регистрировалась с помощью измерительной системы и записывалась на ленте самописца. Измерения прекращались, когда уровень электропроводности падал до значений, соответствующих

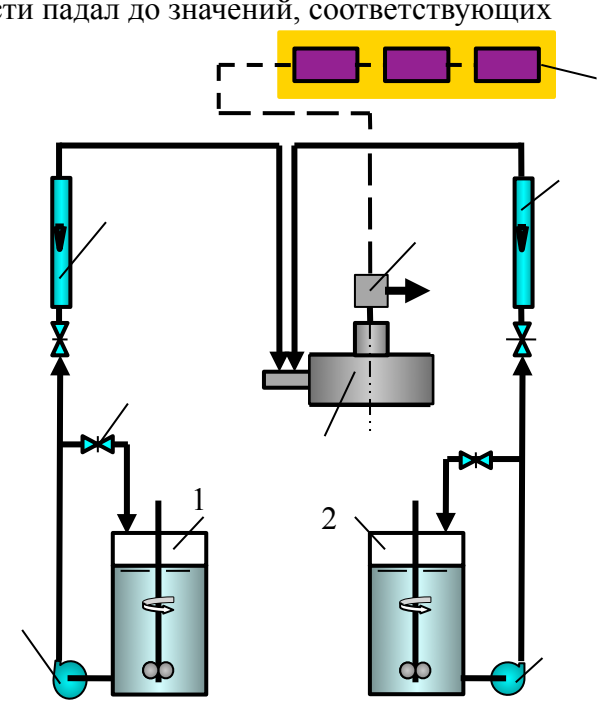


Рис 12.15. Схема экспериментальной установки

1, 2 – ёмкости для реагентов; 3 – насосы; 4 – вентили; 5 – ротаметры; 6 – смеситель; 7 – кондуктометрическая ячейка; 8 – система для замера электропроводности.

дистиллированной воде. Обработка кривых отклика велась по известной методике[8]. Осуществлялся перевод кривых РВП в безразмерные координаты:

$$\Theta = \frac{t_i}{\bar{\tau}}$$

$$C(\Theta_i) = \bar{\tau}\frac{C(t_i)}{\sum C(t_i)\Delta t}$$

$$\bar{\tau} = \frac{\sum C(t_i)t_i}{\sum C(t_i)}$$

где Θ_i - безразмерное время;

$C(\Theta_i)$ – безразмерная координата;

$C(t_i)$ – текущее значение концентрации индикаторатна выходе из аппарата;

Δt_i - шаг по времени между соседними значениями концентраций индикатора.

Затем вычислялись значения интегральной функции РВП

Полученные данные представляли в полулогорифмических координатах.

Для исследования процесса микроперемешивания реагентов использовалась известная и хорошо изученная реакция омыления ацетата [14.15.16]

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \xrightarrow{k} C_2H_5OH + CH_3COONa$$
$$A \qquad B$$

Данная реакция является гомогенной реакцией второго порядка [45]. Скорость которой описывается следующим выражением:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \times C_A \times C_B$$

Возможность применения малых концентраций химических реагентов (C_o=0,01-0,25моль/л), а также протекание химического превращения при комнатных температурах обеспечили широкое применение данной реакции для изучения процесса перемешивания в химических реакторах. Константа скорости данной реакции определяется выражением:

$$K = 2.365 \times 10^7 \times \exp(-\frac{11400}{RT}),\ \text{л/моль·с}$$

При изучении микроперемешивания использовали следующую методику: в ёмкости заливали растворы реагентов с требуемой начальной концентрацией, затем тарировали ротаметры по каждому потоку, после чего подавали оба реагента через смеситель.

На выходе через определённые интервалы времени брали пробы реакционной массы. Реакция в пробе останавливалась раствором щавелевой кислоты, избыток которой потом оттитровывался раствором щёлочи на приборе ЭВ-74. При этом каждый эксперимент повторялся 2-3 раза, а расчёт степени превращения вещества Хв осуществлялся как среднее в нескольких (три-четырех) параллельных опытах, что позволило достигать точность 0,5-1,0% по Хв.

В опытах варьировались начальные и конечные концентрации реагентов, расходы, и соотношения реагентов, скорости истечения реагентов из сопел, температура смеси.

При любых технологических условиях соблюдалось требование, что средние значения концентраций реагентов по всему объёму смесителя равны между собой $C_{Ao} = C_{Bo}$. Степень превращения веществ $X_в$ по результатам титрования вычислялась по формуле

$$\tilde{O}_{\hat{a}} = 1 - \frac{C_B}{C_{Bo}} = 1 - \frac{2n \times V_r \times C_r - V_{\grave{o}} \times C_{\grave{o}}}{C_{Bj} \times n \times V_{\ddot{i}\eth}}$$

где Vпр – объём пробы после добавления в щавелевую кислоту реакционной массы;

V_r - объём раствора, отбираемого на анализ;

V_m - объём раствора щёлочи, пошедшей на титрование;

C_m - концентрация раствора щёлочи, применяемая для титрования;

Cr - концентрация щавелевой кислоты, применяемой для остановки реакции в пробе;

n - доля объёма пробы, взятой на тирование.

Результаты экспериментов представлены на рис. 12.15.1 и .12.15.2.

Результаты работы и их обсуждение.

Результаты исследований показали, что во всём диапозоне изменения расходов потоков реагентов структура потоков в статическом смесителе соответствует модели идеального перемешивания.

Таким образом, с точки зрения структуры потоков изменение нагрузки не сказывается на характеристиках аппаратов.

Исследования на модельной реакции в том же диапозоне изменения нагрузок показали, что эффективность работы в данном случае оценивалась по степени превращения вещества *Хв*, достигаемой на выходе аппарата. Максимальная степень превращения соответствовала вычисленному по интегралу Данквертса:

$$X_B = 1 - \int_o^{\infty} \frac{e^{-\Theta} d\Theta}{1 + D_a \times \Theta}$$

где Θ - относительное время;

Da = $k * C_o * \bar{\tau}$ - число Дамкеллера;

$\bar{\tau}$ - среднее время пребывания.

Как видно на рис. 8.9.2 при увеличении D_a до 0,5, эффективность работы смесителя возрастает при любых соотношениях расходов реагентов. При дальнейшем увеличении числа D_a степень превращения, а следовательно, эффективность, падает. Значительное влияние на эффективность оказывает соотношение скоростей истечения струй из сопел:

$$\Delta = \frac{V_{\max} - V_{\min}}{V_{\min}}$$

где $V_{max.}$ V_{min} – скорости истечения струй, большая и меньшая соответственно.

По мере уменьшения D_a влияние Δ на эффективность несколько падает (рис.11.5.2), но характер кривых сохраняет свой вид.

По оси ординат на рис.11.5.1 отложена разность между рассчитанным по интегралу Данквертса значением степени превращения и её экспериментальным значением, равная

$$\Delta X = Xmeop - Xэксп$$

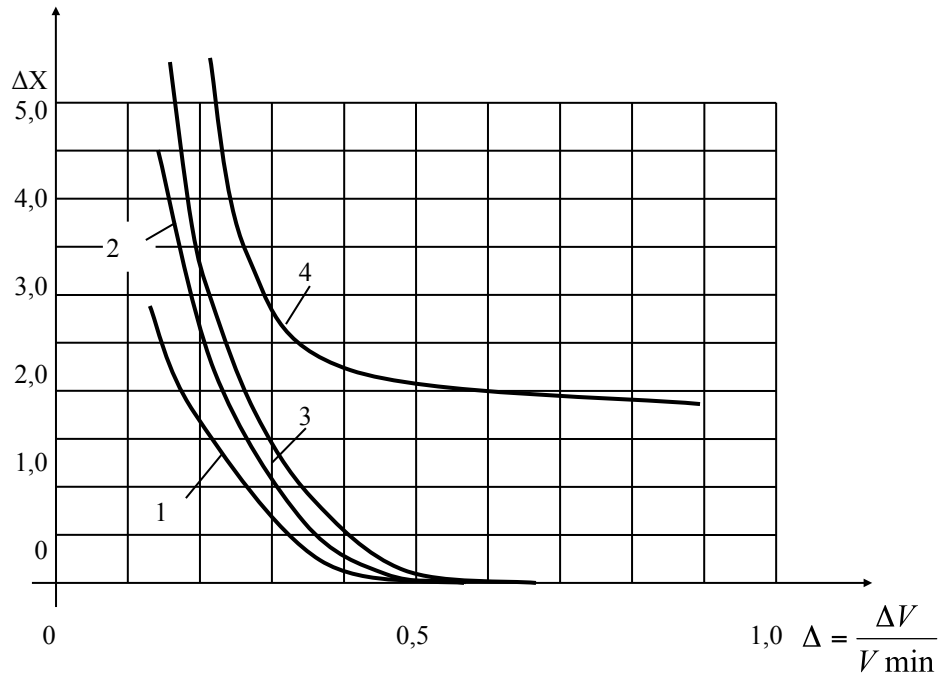


Рис.12.15.1. Зависимость отклонения экспериментальной степени превращения от теоретической (X) от относительной скорости истечения струй

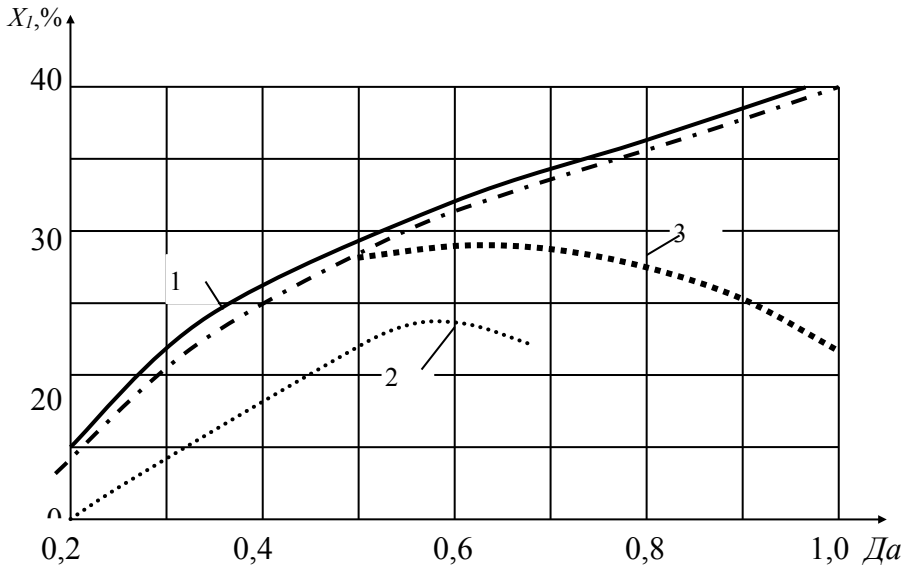


Рис. 12.15.2. Результаты экспериментальных исследований зависимости степени превращения от числа Дакеллера

1 – (C_{Bo}=0,200 моль/л; 2 - C_{Bo}=0,127 моль/л) – равные расходы расчётная для

Выводы и предложения.

По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

1. Использование статических смесителей предложенной конструкции позволит интенсифицировать процессы перемешивания химических реагентов.
2. Для обеспечения эффективной работы смесителей необходимо обеспечить следующие условия: Da=0.4; Δ =4÷5.

Полученные данные можно использовать при проектном расчёте статических

12.8. Исследования и совершенствование осветлителей .

12.8.1. Выбор схемы осветления обработанных стоков

Помимо показателей качества воды, приведённых выше, большое значение имеют физико-химические свойства взвеси. Они образуются в результате воздействия товарными реагентами и отработанными растворами, используемыми в качестве реагентов, на многокомпонентную систему.

Установлено, что основная масса хлопьев имеет плотную структуру, они достаточно хорошо осаждаются. По внешнему виду система напоминает речную маломутную воду, скоагулированную железными коагулянтами. Отличие заключается в том, что
когда ,например ,периодически повышается концентрация меди – преобладают весьма мелкие хлопья, укрупнение которых протекает медленно. В те же периоды, когда преобладает содержание железа, укрупнение хлопьев происходит достаточно быстро.

Эта параллель с явлениями, наблюдаемыми при водоподготовке, позволила при подборе схемы осветления ориентироваться на опыт, накопленный в практике коммунального водоснабжения.

Так колебания концентрации взвеси в значительных пределах определили двухступенчатое осветление, а периодические изменения природы дисперсности и структуры хлопьев потребовали предварительное хлопьеобразование перед первой ступенью осветления.

Методика исследований.

Исследование проводились только на натурном стоке с использованием промышленных аппаратов и полупроизводственных нестандартных установок для компоновки схемы доочистки.

Такая линия была разработана автором и под его руководством смонтирована на очистных сооружениях базового объекта. Она состояла из полупроизводственных установок 1 и 2 ступеней для осветления стоков и промышленных аппаратов для обессоливания электродиализом и ионообменном.

Линия была оборудована необходимыми промежуточными ёмкостями для накопления стоков и насосами для перекачки в систему технического водоснабжения.

Отбор проб для определения содержащихся в воде основных лимитированных показателей проводился на всех стадиях обработки стоков Для определения использовались стандартные методики.

Серии «сквозных» экспериментов чередовались с отработкой параметров отдельных её элементов.

Результаты исследований, приведены в следующих разделах.

12.8.2. Контактное хлопьеобразование перед осветлением в тонкослойном модуле и на выходе

Формирование хлопьев гидроокисей в реакторе-нейтрализаторе стимулируется введением щёлочи при активном массообмене за счёт перемешивания системы мешалками. Однако длительное перемешивание приводит к разрушению хлопьев и утраты их тиксотропных свойств. В практике водоподготовки эти последствия устраняются подбором соответствующего времени пребывания системы в реакторе.

В наших условиях, целесообразно в качестве реактора использовать зернистый слой, который обеспечит накопление и укрупнение хлопьев перед седиментацией.

При движении суспензий в зернистой среде происходят процессы кольматации пор и суффозии из них накопившегося материала.

В начальный период преобладает задержание взвеси с изъятием из потока твёрдой фазы. В конечный увеличение концентрации твёрдого в потоке за счёт изъятия агрегатов взвеси из пор фильтрующего слоя.

Исследователей интересовало как начальная стадия, так и конечная для реализации фильтрования суспензии и регенерации загрузки.

Рассмотрим фильтр, находящийся в состоянии пересыщения осадком, в стационарном состоянии, когда количество осадка в нём меняется. В каждом сечении фильтра концентрация осевших частиц равна концентрации отрывающихся частиц.

Предположим, что поступающая на вход фильтра концентрация осевших частиц с концентрацией C_0. Вследствие сделанного предположения, на выходе (а также в любом сечении фильтра) концентрация суспензии также равна C_0, однако распределение частиц по размерам меняется, и в выходном сечении содержание вторичных (укрупнённых) частиц будет максимальным.

Обозначим текущую концентрацию первичных частиц в растворе C_1, в осадке – a_1, соответственно вторичных частиц – C_2 и a_2.

Уравнение баланса для них имеет вид:

$$V\frac{\partial c_1}{\partial x}+\frac{\partial a_1}{\partial t}=0, \qquad V\frac{\partial C_2}{\partial x}+\frac{\partial a_2}{\partial t}=0 \qquad (1)$$

где V – скорость фильтрации. В силу стационарности режима имеет очевидные соотношения:

$$C_1 + C_2 = C_0, \qquad a_1 = a_2 = a0 \qquad (2)$$

Где a_0 – полная ёмкость фильтра. Кинетика прилипания первичных частиц описываеися внешнедиффузионным уравнением:

$$\frac{\partial a_1}{\partial t}=\beta C_1 \qquad (3)$$

причём в силу (4.2) отрыв частиц определяется скоростью прилипания первичных частиц взвеси, т.е

$$\frac{\partial a_2}{\partial t}=-\frac{\partial a_1}{\partial t}$$

Решение системы (1) - (3) имеет вид:

$$\frac{\tilde{N}_1}{\tilde{N}_0}=\exp\left(-\frac{\beta x}{V}\right), \quad \frac{C_2}{C_0}=1-\frac{C_1}{C_0} \qquad (4)$$

и является стационарным. Таким образом, степень обогащения суспензии вторичными частицами определяется кинетикой прилипания частиц. Чем выше кинетический коэффициент β и длина фильтра l. тем эффективнее происходит процесс агрегирования.

Кинетический коэффициент β зависит т свойств осадка и гидродинамических условий в закольматированном слое.

В литературе отсутствуют данные о параметрах фильтрования в области пересыщения

фильтра осадком. Однако, для оценок можно воспользоваться теми данными, которые приводятся в литературе для стадии формирования осадка (в докритической области).

Кинетический коэффициент β для песчаных фильтров по данным Минца [78.79] зависит от скорости V и диаметра зёрен загрузки в соответствии с формулой

$$\beta = b_0 * V^{0,3} * d^{-1,4} \quad (5)$$

может быть рассчитано методом технологического моделирования. Более точные зависимости от условий фильтрации могут быть определены на основе экспериментальных данных.

Укажем способ выбора условий фильтрования в «запредельной» области. Длина фильтра l, размер зёрен d и скорость V фильтрации выбираются таким способом, чтобы для суспензии заданного качества обеспечить заданную степень осветления на чистой загрузке, см. формулу (4). Тогда соответствующая степень агрегирования может быть достигнута при тех же условиях фильтрации в области пересыщения фильтра.

Поскольку степень осветления после контактного зернистого хлопьобразователя (КЗХО) практически не лимитируется , а длина фильтра должна быть минимальной, остаётся варьировать размером зёрен и скоростью движения жидкости в фильтре. Скорость должна быть достаточной для транспортирования крупных агрегатов взвеси в поровом пространстве, а величина поровых каналов на порядок выше хлопьев.

Расчёты показывают, что для агрегатов взвеси 1 мм скорость фильтрования более 6 м/час, диаметр горловин поровых каналов не менее 10 мм (что соответствует размерам зёрен 40-60мм).

Простая форма зёрен и их гладкая поверхность гарантирует отрыв и выход в зону седиментации достаточно крупных агрегатов.

Массовому отрыву и выносу созревших хлопьев предшествует стадия «насыщения» фильтра, которая тем продолжительнее, чем больше длина (высота) зернистого слоя и больше период «старения» осадка.

Это также надо учитывать при выборе конструктивных размеров КЗХО.

Схема хлопьеобразования на опытной установке представлена на рис.12.16.

Исследования на реальном стоке базового предприятия подтвердили все эти положения. Вместе с тем установлено, что часть дисперсной взвеси (в основном микрохлопья гидроокиси меди) не участвую в процессе хлопьеобразования на ультрокрупнозернистой загрузке. Дополнитнльно КЗХО из гранул вспененного полистирола диаметром 1-3 мм, установленный на выходе из тонкослойного модуля, обеспечил укрупнение хлопьев гидроокиси меди при ограниченной длине зернистого слоя.

Таким образом, показана принципиальная возможность избирательного хлопьеобразования и накопления осадка с преобладающим содержанием металлов.

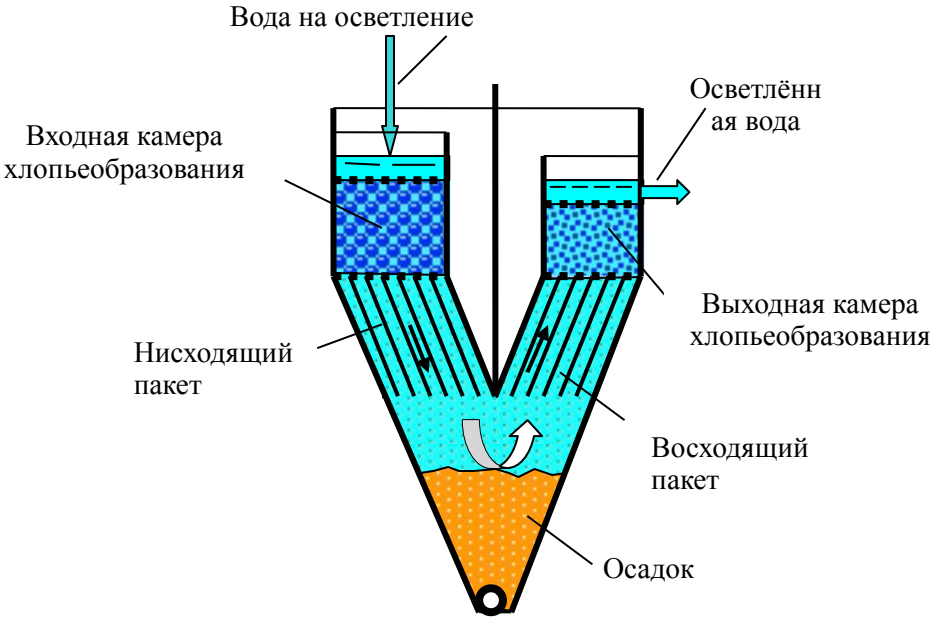


Рис12.16. Схема тонкослойного модуля с встроенными камерами хлопьеобразования

Важной особенностью КЗХО является его низкая чувствительность к колебаниям концентрации взвеси и к изменениям скорости движения системы в пористой среде (разумеется в известных пределах). Это позволяет существенно улучшить осветление стоков при колеблющемся их расходе и изменяющемся их составе в высокопроизводительных осветлительных устройствах.

12. 8.3. Тонкослойное осветление

Повторное использование промышленных сточных вод невозможно без тщательного их осветления на выокопроизводительных сооружениях. Осветление в тонком слое является базой интенсификации устройств для отстаивания

Имеются пособия по расчету и эксплуатации таких устройств. [81] в В Беларуси производство пакетов для тонкослойных отстойников поставлено на индустриальную основу [82.83]. Казалось бы нет причин, сдерживающих их распространение и в нашей стране.

Тем не менее, в практике проектирования очистных сооружений иногда наблюдается тенденция к возврату устаревшей техники осветления.

Ряд проектов .выпущенных в радиопромышленности и других смежных отраслях в конце 70-90х годов, содержал конструкции полочных отстойников . Реализация проектов выявила сравнительно невысокий эффект осветления, необратимое заполнение межполочного пространства осадком, недолговечность материала полок. Это и послужило в ряде случаев поводом для отказа от тонкослойного отстаивания.

По моему мнению, выявленные дефекты отнюдь не дискредитируют саму идею, а только подтверждают ошибочность заимствования техники из смежных отраслей без предварительного учета особенностей собственной технологии образования и обработки стоков.

Главная причина заключается в том что концентрация взвеси, её состав и свойства на предприятиях приборо- машиностроения меняются непрерывно. Это противоречит основному принципу конструирования и расчета геометрических размеров полочных отстойников: постоянство нагрузки, начальной и конечной концентрации взвеси, её дисперсности и плотности. Кроме того, в реальных стоках масса частиц гидравлической

крупности менее 0,05:см/с составляет более 80%

Использованные в проектах конструкции рассчитывались на более благоприятные для работы условия - крупнодисперсную взвесь с высокой плотностью.

Не менее важным следует считать более высокий удельный объем гидроокисного осадка (10-15%)и сравнительно низкую концентрацию твердой фазы(4-5 г/л) .При таких свойствах осадка требуется значительный объем иловой части должныбыть учтены также высокие структурно-механические и адгезионные свойства осадка при выборе режимов его удаления из межполочного пространства и накопителя

Выбор материала полок и конструкции их крепления; в пакетах традиционно сложен.

В настоящее время имеется ряд технических решений , где можно выбрать наиболее приемлемые конструкции Во всех случаях трудности уменьшаются по мере сокращения длины полок,

Учитывая изложенное, сформулированы основные принципы подхода к конструированию модулей для стоков с преобладающим содержанием гидроокисной взвеси с низкой плотностью, переменной концентрацией и свойствами.

I. Отстойник выполняется многосекционным для удобства организации периодической их продувки| , предупреждающей зависание осадка в межполочном пространстве и переполнение отстойной части, Обязательно наличие отдельного осадкоуплотнителя. на группу секций.

Соотношение отстойной и осадочной части от 1:6 до 1:10.

2. Для сокращения общей высоты отстойника целесообразно принимать нисходяще-восходящие модули. При этом площадь сечения нисходящего модуля может быть вдвое меньше расчетной площади восходящего модуля. Таким образом, значительная часть осадка из нисходящего модуля будет вымываться попутным потоком жидкости. Снижение кощентрации взвеси и скорости движения в восходящем модуле способствует более глубокому осветлению воды.

Таким образом, упрощаются системы подвода-отвода и распре деления воды по сечению модуля»

3. Укрупнение и стабилизация величины частиц взвеси достигается принудительным хлопьеобразованием .При необходимости дополнительный фильтр может быть установлен над восходящим модулем. Он является дополнительным хлопьеобра-зователем перед сооружениями второй ступени осветления.

На рисунке12.17. показана схема модуля, изготовленного из металла и установленного на линии доочистки стоков.

Модуль содержит две камеры хлопьеобразования – водную и выходную, два полочных пакета – нисходящий и восходящий, конусную часть для сбора и уплотнения осадка. Площадь восходящего пакета вдвое больше площади нисходящего, угол наклона 60^{O}.

Входная камера загружена кубиками вспененного полистирола, размерами 40÷60мм, выходная зёрнами гранулированного полистирола диаметром 2÷5мм. Общая площадь отстойника 0.54$м^2$.

Были исследованы различные режимы работы отстойника при различных нагрузках на аппарат от 2 до 8$м^3/м^2$/час;

1. Нисходяще-восходящий модуль
2. Нисходяще-восходящий модуль с ПАА.
3. Нисходяще-восходящий модуль с КЗХО (рис 12.18.).

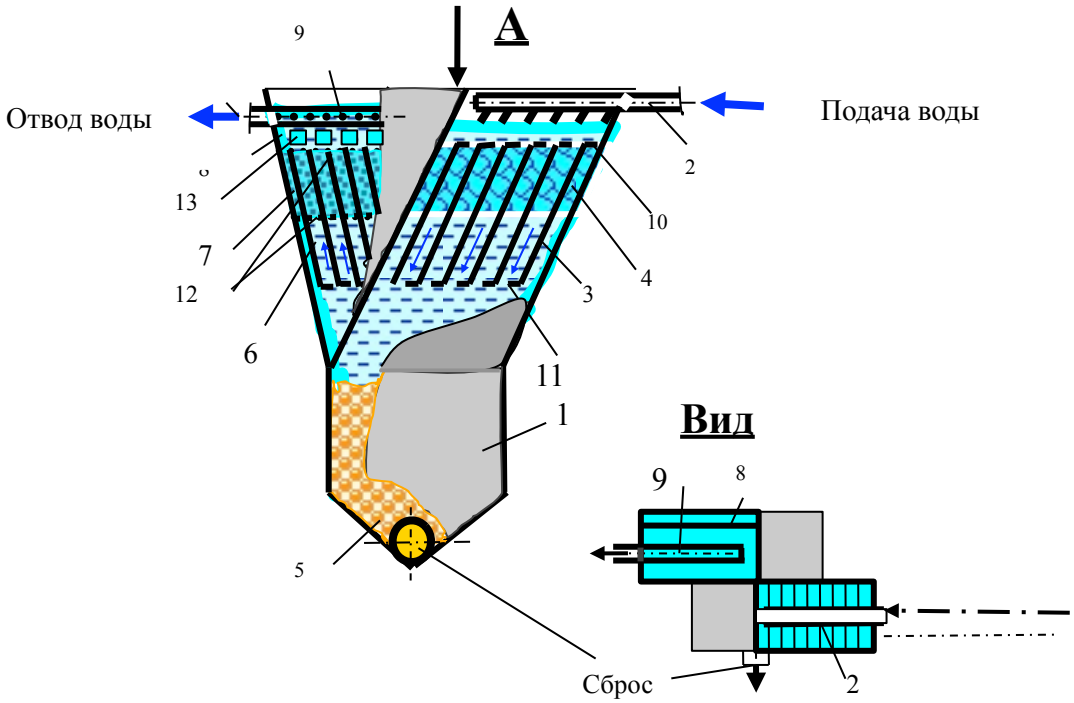


Рис. 12.17. Схема тонкослойного отстойника. А.С. №3862844

1 –металлический корпус; 2 – распределительная система для подачи загрязнённой воды; 3 –прямоточный модуль; 4 крупнозернистая загрузка; 5 – осадкоуплотнитель; 6 – противоточный модуль; 6 – мелкозернистая загрузка; 8 – вертикальная перегородка; 9 – сборная система; 10,11 - противоположно направленные козырьки на верзних и нижних концах для удержания загрузки; 12 –сетка, ограничивающая сверху и снизу мелкозернистую загрузку; 13 – перепускные окна.

Первые два режима показали разброс данных по эффекту осветления на 30%. Третий режим отличался сравнительно небольшим разбросом даже при много большем наборе данных.

Опытно-промышленная установка в состав которой входит описанный выше модуль эксплуатируется много лет

Средние показатели качества отстоя приведены в таблице 12.10.

Таблица 12.10
Показатели работы модуля

Показатели	Взвешенные вещества, мг/л	Железо общее, мг/л	Хром, мг/л	Медь, мг/л	pH
Осреднённое значение на выходе	30,0	1,5	0,1	2,6	9,3

Опытный модуль имел незначительный объём осадкоуплотнителя – 0,5 м^3. При среднем расходе стоков до 2.5м^3/час и удельном объёме осадка 3% опорожнение его проводилось через 14÷18 часов работы. Средняя влажность осадка 92%.

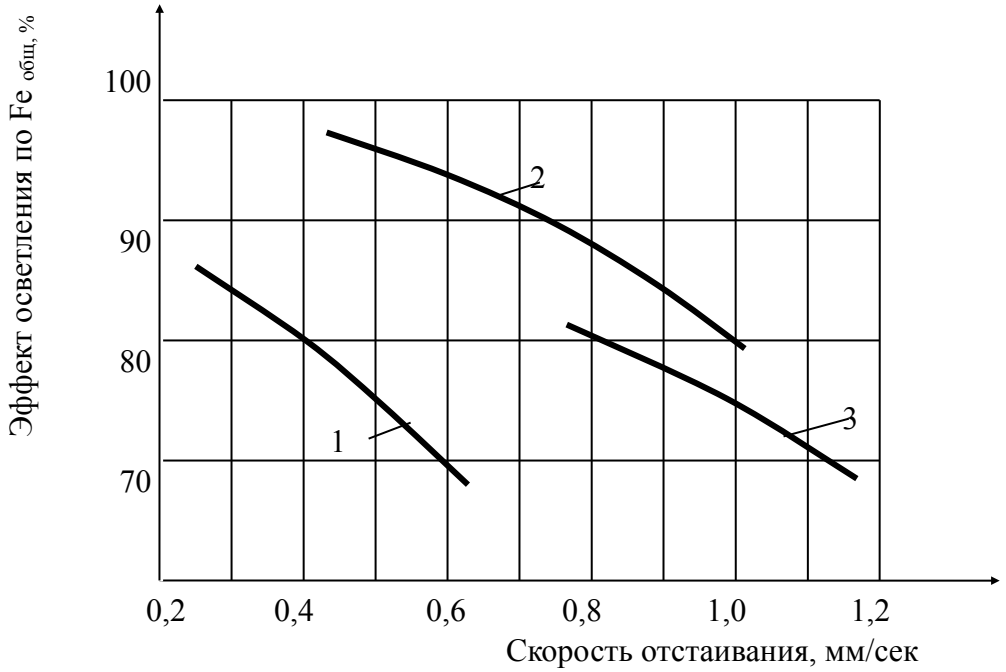


Рис.12.18.. Влияние скорости отстаивания на эффект осветления

1 – полочный отстойник без КЗХО; 2 – полочный отстойник с КЗХО;

Производились параллельные наблюдения за работой модуля и производственного вертикального отстойника, были организованы замеры скорости отстаивания, определялось содержание взвешенных веществ на выходе, содержание железа общего на входе и выходе, подсчитан эффект осветления по железу. Замеры и отбор проводились в дневную и вечернюю смены. Всего проведено 7 циклов наблюдений в разные дни недели месяца.

Два цикла совпали с периодом работы вакуум-фильтров, сопровождавшимися выносом взвеси из вертикальных отстойников. Качество отстоя после модуля при этом оставалось в пределах средних значений. В отдельные часы скорость движения воды в вертикальном отстойнике менялась от 0,015 до 0,45см/сек. Скорость в модуле колебалась между 0,06 и 0,09см/с. См. рис. 12.18

Качество воды на выходе из отстойника иногда приближалось к качеству отстоя после модуля. Средние результаты 5 циклов приведены в таблице Таблица 12.11.

.

Таблица 12.11

Сравнение работы полочного и вертикального отстойников

Показатели работы	Скорость потока, см/сек	Взвешенные вещества мг/л	Железо общее мг/л эффективность,%
Осреднённое значение полочного/вертик. отстойников	0,08/0,024	32,3/201	1,63/11,5 91/38

Данные таблицы свидетельствуют о том, что даже при скорости отстаивания, втрое превышающей скорости в вертикальном отстойнике эффект осветления полочного отстойника остаётся вдвое выше.

Сравнение явно в пользу тонкослойного отстаивания с предварительным контактным хлопьеобразователем.

Таким образом, применение полочных отстойников с нисходяще-восходящим модулем и встречными контактными камерами реакции позволяет резко интенсифицировать процессы осветления и существенно повысит качество очищенной воды. Вместе с тем, эксплуатация их по сложности приближается к обслуживанию механических фильтров, что и следует отмечать в проектах.

12.9. Выбор варианта схемы доочистки промышленных сточных вод

Способ и схема доочистки воды зависит в основном от качества исходного стока и требований к дочищенной воде. Имеет также значение расход воды, наличие свободных площадей и энергоресурсов. При невысоком содержании загрязняющих компонентов в исходном стоке, умеренных требований к технической воде и ограниченных её расходах, схема доочистки может быть несложной.

Простейшим решением является выделение потоков наименее загрязнённых сточных вод и возврат их после очистки на нужды технического водоснабжения. (рис.12.19.)

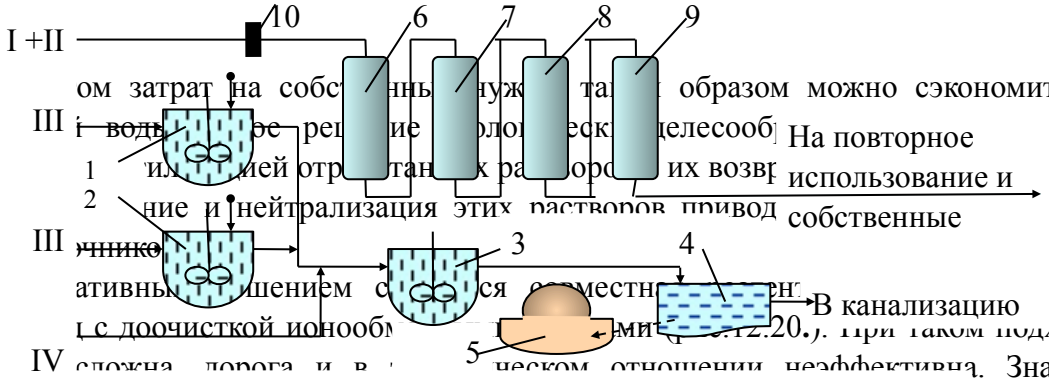


Рис. 12.19. Упрощённая схема с возвратом части стоков

ом затрат на собст нны нуж та образом можно сэкономить до 20% тех водо е реш ие олог ческ целесооб етании с мак ил ией отр тан х ра оров их возв асолению вод чнико ативны шением с ся совместн ен видов сто с доочисткой ионообм мит ис.12.20.). При таком подходе линия доо сложна, дорога и в ческом отношении неэффективна. Значительные объ ение ставят под вании орное упика нации вдвое [2].

Условные обозначения к рис. 1.1 – 1.3.

I – промывной хром сток; II – промывной кислощелочной сток; III – цианстоки; IV- ОТР с Cr^{6+};V – щелочные ОТР; VI – кислые ОТР; 1- Электрохимическая обработка промывных кислотно щелочных и хромсодержащих стоков;

1* - линия обработки хромстоков; 2 – линия обработки цианстоков; 3 – линия нейтрализации стоков; 4 – осветлитель; 5 – узел обезвоживания осадка; 6,7 – зернистые фильтры; 8,9 – ионообменные фильтры; 10 – узел лектрохимической

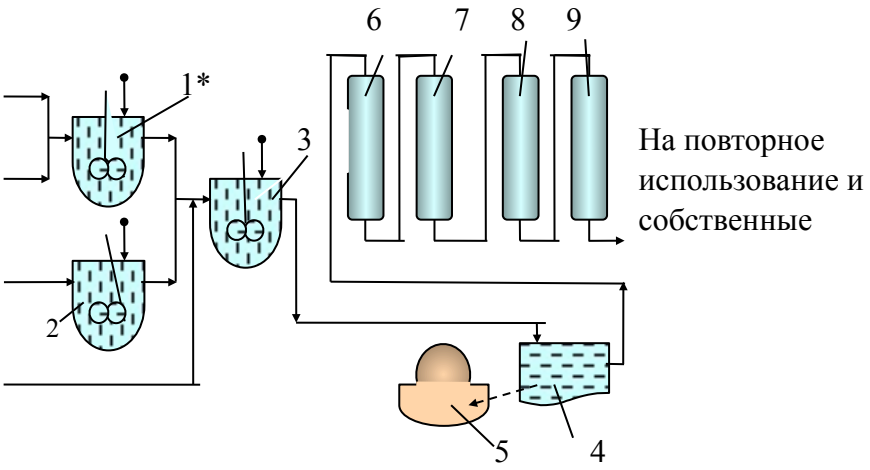


Рис.12.20. Упрощённая схема с возвратом всего стока

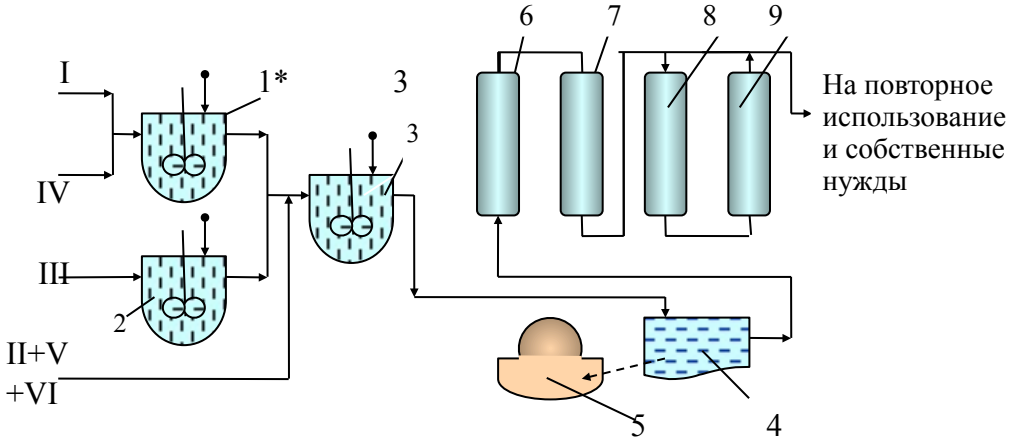


Рис. 12.21. Упрощённая схема с байпасным ооессоливанием

Условные обозначения к рис. 1.1 – 1.3.

I – промывной хром сток; II – промывной кислощелочной сток; III – цианстоки; IV-ОТР с Cr^{6+};V – щелочные ОТР; VI – кислые ОТР; 1- Электрохимическая обработка промывных кислотно щелочных и хромсодержащих стоков; 1* - линия обработки хромстоков; 2 – линия обработки цианстоков; 3 – линия нейтрализации стоков; 4 – осветлитель; 5 – узел обезвоживания осадка; 6,7 – зернистые фильтры; 8,9 – ионообменные фильтры; реагенты ⟶

Приведенные решения базируются на идее доведения всего объёма дочищенного стока до качества близкого стандарту питьевой воды.

Далеко не все технологические процессы действительно нуждаются в воде такого качества.

Для ряда производств некоторые «гостируемые» показатели, например цветность 30^0 градусов и жёсткость 3,5 мг-экв/л совершенно неприемлемы, в то время как стандартное содержание взвеси до 1.0 мг/л и коли индекс 3 - явно избыточное требование.

Вероятно система ступенчатого водоиспользования, при которой вода подготавливается в соответсвии с технологическими требованиями для ряда производств, более гибка и экономична (рис.12.22.) . Несмотря на кажущуюся сложность, она может оказаться единственно возможной.

Особенно экономичным такое решение представляется в сочетании с малоотходной технологией реагентной обработки стоков от гальванического производства, покраски и производства печатных плат. Низкое содержание взвешенных и растворённых веществ в

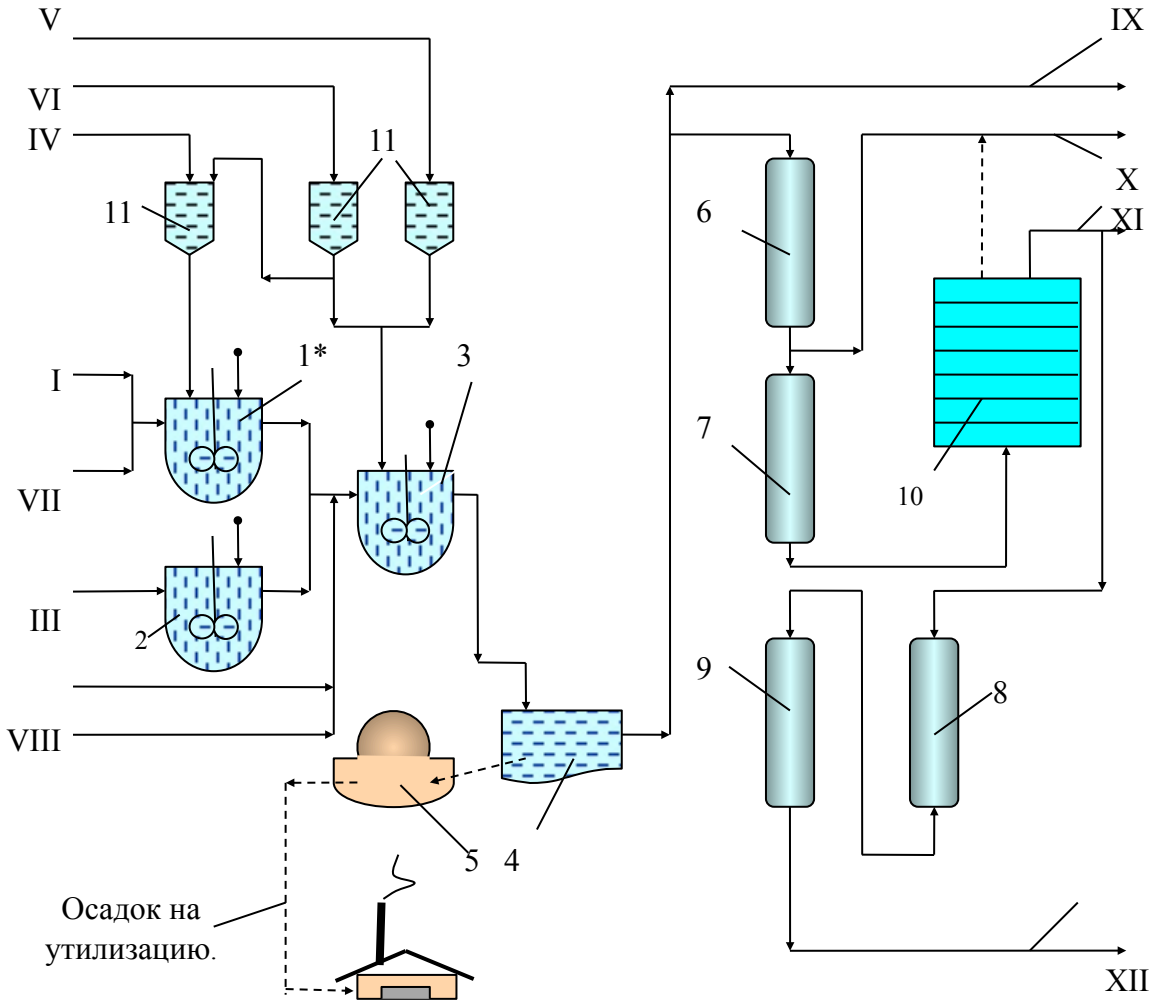


Рис. 12.22. Блок- схема малоотходной технологии обработки стоков ПЗП и ППП БЭМЗ с базовой схемой доочистки стоков

I – промывной хром сток; II – промывной кислощелочной сток; III – цианстоки; IV- ОТР с Cr^{6+};V – щелочные ОТР; VI – кислые ОТР; VII – стоки с комплексными соединения тяжёлых металлов; VIII – краскосодержащий сток; IX- осветлённые стоки в «грязный» оборотный цикл;

X – фильтрат в «грязный» оборотный цикл; XI – обессоленная на ЭДУ вода в «чистый» оборотный цикл; XII деионизованная вода в «чистый» оборотный цикл;

1- Электрохимическая обработка промывных кислотно щелочных и хромсодержащих стоков; 1* - линия обработки хромстоков; 2 – линия обработки цианстоков; 3 – линия нейтрализации стоков; 4 – осветлитель; 5 – узел обезвоживания осадка; 6 – зернистые фильтры; 7 – сорбционные фильтрв; 8,9 – ионообменные фильтры; 10 – Электродиализная установ ⟷ Реагенты ных растворов.

стоке упрощает и осветление и обессоливание. Расширяется возможность использования ступенчато-байпасной схемы с различными сочетаниями аппаратов для осветления и обессоливания.

Надёжная автоматическая система управления реакторами обеспечивает перед отстаиванием pH в пределах 8,6÷9,3, хром (VI) менее 0.5 мг/л, железо менее 30 мг/л, меди – 50 мг/л, взвешенные вещества 300-700 мг/л, общее солесодержание до 900 мг/л.

Как видно, крайние пределы концентраций немного ниже величин, наблюдаемых в

типовых реагентных схемах, что облегчает все процессы доочистки, что и подтвердили натурные исследования.

12.9.1. ФИЛЬТРОВАНИЕ

Любые осветлители непрерывного действия на I ступени не гарантируют от проскоков взвеси и не обеспечивают глубокого осветления. Поэтому вторая ступень осветления посредством фильтрования через пористую среду совершенно необходимаю Перед установками для обессоливания желательно иметь двойное фильтрование.

Аппаратурное оформление фильтрования для получения питьевой или технической воды из природных вод весьма разнообразно. В том случае, если исходным материалом являются нейтрализованные и осветлённые промышленные воды, выбор фильтровальных установок должен производиться с учётом особенностей состава твёрдой фазы и её концентрации в суспензии.

Исследования показали, что характер осадка, образующегося в поровом пространстве фильтрующей среды, отличается от осадка природных вод. Наличие в нём карбонатных соединений приводит к «цементации» зернистого слоя. При фильтровании сверху-вниз, это способствует образованию корки на поверхности загрузки, при фильтровании снизу-вверх – заростанию дренажных систем.

Возможно также обрастание зёрен закристаллизовавшееся массой осадка. Всё это приводит к необратимым изменениям пористой загрузки и снижению эффективности очистки.

Наибольшие трудности возникают при регенерации загрузки. Интенсивность промывки, принятая в водопроводных фильтрах, не обеспечивает качественную отмывку фильтрующего слоя. Эергичная промывка с применением пара, сжатого воздуха, реагентов нарушает дренажные системы и поддерживающие слои.

Эксплуатация водопроводных фильтров в системах доочистки сточных вод выявила неприемлемость принципа достижения максимальной грязеёмкости загрузки, поставив на ведущее место удобство и надёжность регенерации фильтрующего слоя. Именно этим соображениям должен быть подчинён выбор материалов и крупности зёрен загрузки, подбор систем для подвода и отвода воды, выборнаправления и скорости фильтрования.

Исследования в этой области проведённые Митиным [85] показали, что наиболее универсальным решением из материалов высокой плотности является каркасно-засыпной фильтр (КЗФ) а.с. №1022722 и каркасно-щелевой фильтр (КЩФ), а.с. 829131.

Сущность устройства заключается в объединении крупнозернистой и мелкозернистой фракций для совместного функционирования при фильтровании и регенерации (рис. 12.23.) . Диаметры зёрен каркаса изасыпки подобраны таким образом, чтбы мелкая фракция свободно проникала в межзерновое пространство крупной фракции.

Каркас фильтра составляет крупные зерна из тяжелых пород, например гранита, неправильной формы, с размером зерен, в 40÷20 раз превышающим размер зерен загрузки, обычно применяемой в коммунальном водоснабжении. В пористом пространстве каркаса помещается зернистая загрузка с частицами 1-3 мм. Высота каркаса в 1,3÷1,5 раз превышает высоту засыпки $H_з$, чтобы обеспечить необходимую высоту "кипения" слоя при промывке в неподвижном каркасе.

Такае устройство фильтра обеспечивает более благоприятные условия отмывки осадка, поскольку энергия при соударении зерен загрузки с каркасом выше, чем при соударении частиц друг с другом. Поэтому затраты на отмывку осадка в каркасно-засыпном фильтре оказываются ниже.

При отмывке каркас остаётся неподвижным» Если обозначить через $\chi_{\hat{e}}$ - порозность каркаса, то при промывке в каркасно-засыпном фильтре для достижения необходимой скорости для взвешивания зерен засыпной фракции требуется меньшая объёмная скорость, равная $\chi_{\kappa} w$ по сравнению w для традиционных фильтров.

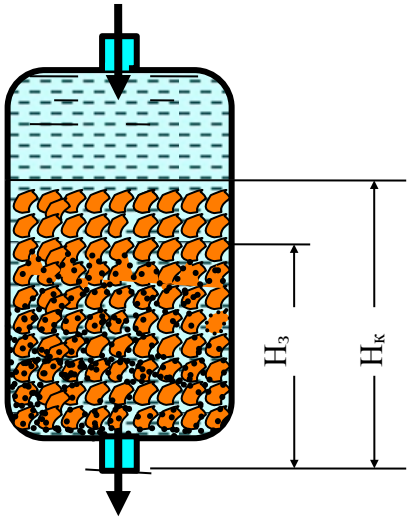


Рис. 12.23. Схема каркасно-засыпного фильтра

Исходя из феноменологической модели фильтрования [86], а также решения задачи

динамики сорбции для смеси сорбентов [87] рассмотрим модель динамики сорбции на каркасно-засыпном фильтре и на этой основе остановимся на вопросе об их эффективности и расчёте.

Рассмотрим, какое влияние на равновесие и кинетику процесса осветления оказывает наличие каркаса

Каркасно-засыпной фильтр представляет собой типичный пример фильтра, составленного из смеси загрузок с различными фильтрационными свойствами. Допустим, что размеры зёрен засыпной части и каркаса равны $d_з$ и $d_к$, порозность каркаса $\chi_{\hat{e}}$, засыпки внутри каркаса - $\chi_{ç}$

Положим также, что засыпан в фильтр определенный объем мелкой фракции V, а площадь сечения фильтра – S.

Если мелкая фракция засыпана в фильтр без каркаса, то высота слоя равна $t_c = \frac{V}{S}$,

При расходе в единицу времени w линейная скорость V=w/S.Тогда зависимость коэффициента распределения Γ и кинетического коэффициента β от V и $d_з$ даётся выражениями [9]

$$\beta_0 = b_0 V^{n_1} d^{n_2}; \qquad (1)$$

$$\tilde{A} = q_0 V^{n_3} d^{n_4} \qquad (2)$$

где $n_1 \rangle 0$, а n_2, n_3, n_4 – отрицательны. Например, для песчаных фильтров

$$n_1, = 0{,}3,\ n_2 = -1{,}7,\ n_3 = -0{,}7,\ n_4 = -0{,}7.$$

Коэффициенты $в_0$ q_0 зависят от условий предобработки суспензии и определяются экспериментально, например, методом технологического моделирования.

Сравним теперь этот фильтр с каркасно-засыпным при условии, что объемная скорость и площадь сечения остаются постоянными.

При пористости каркаса $\chi_{\hat{e}}$ свободное сечение при засыпке мелкой фракцией с

пористостью $\chi_{\hat{e}}$ равно $\chi_{\hat{e}} * \chi_{\varsigma}$ где V скорость фильтрации в однородном фильтре. Поскольку $\chi_{\ddot{e}} \langle 1$ то свободное сечение в каркасно-засыпном фильтре меньше, чем в однородном фильтре с мелкой загрузкой, и эффективная скорость фильтрации равна $V_{\acute{y}} = \frac{V}{\chi_{\hat{e}}}$ V, где V - скорость фильтрации в однородном фильтре. Следовательно, кинетический коэффициент в засыпке увеличится.

Уровень "проскока" в фильтрате, как известно, определяется по формуле [6]:

$$\frac{C(t)}{C_0} = \exp(-\frac{\beta t}{V}) \qquad (3)$$

где C_0- концентрация исходной суспензии, I - длина фильтра. Для каркасно-засыпного фильтра $l_з = l / \chi_{\text{К}}$, а $V_э = V/\chi_{\ddot{e}\,к}$. Следовательно, уменьшение проскока происходит за счет увеличения кинетического коэффициента β.

Однако увеличение β в действительности больше, поскольку кроме адгезии внутри засыпки происходит формирование осадка в местах контакта зерен с каркасом. Это дополнительное увеличение кинетического коэффициента β можно оценить по следущей очевидной формуле:

$$\beta_{\acute{y}} = \beta_{\varsigma}(1 + \frac{d_{\varsigma}}{d_{\hat{e}}}) \qquad (4)$$

Действительно, относительное увеличение кинетического коэффициента для мелкой фракции (засыпки) пропорционально относительному увеличению удельной поверхности за счет каркаса.

Для частиц неправильной формы, из которых сложен каркас, величина $\chi_{\hat{e}} \cong 0{,}5$. По формуле (I) для песчаных загрузок увеличение β

примерно составляет~25%, а с учетом формулы (4) для $d_з / d_к \cong 0{,}05$ составит ~ 30%.

Оценим изменение емкости фильтра. Очевидно, что локальная емкость фильтра уменьшится, поскольку в соответствии с формулой (2) частицы каркаса обладают значительно меньшей емкостью, чем частицы засыпки. Кроме того, величина емкости меньше из-за увеличения локальной скорости, В качестве примера оценим вклад загрузки каркаса в грязеёмкость фильтра для условий: $d_з / d_к = 10$. Тогда локальная емкость каркаса составит 0,12 от локальной емкости засыпки.

Локальная емкость засыпки также несколько уменьшится, поскольку локальные скорости в каркасе выше. Так, для $\chi_{\hat{e}} \cong 0{,}5$. локальная емкость составит 65%от исходной»

Таким образом, емкость загрузки в целом составит $(0{,}12 \div 0{,}65\chi_{\hat{e}}) \cong 0{,}45a_0$. Поскольку высота слоя в каркасе увеличится в $\chi_{\hat{e}}^{-1}$ раз, то уменьшение полной емкости будет незначительным. Для рассмотренного примера полная емкость фильтра составит 90% от исходной.

Резюмируя, отметим, что каркасно-засыпной фильтр обладает лучшей кинетикой и несколько меньшей емкостью, чем фильтр, загруженный только мелкой фракцией загрузки.

Это уменьшение грязеёмкости легко компенсируется небольшим увеличением высоты фильтрующего слоя (~10÷20% высоты).

Сочетание двух фракций зернистого материала с резко отличающимися размерами зёрен придают фильтрующему слою сумму свойств, которыми по отдельности не обладают ни мелкозернистые ни ультракрупные загрузки.

Прифильтровании каркас играет роль зернистого хлопьеобразователя, что препятствует кольматации верхнего слоя мелкозернистого материала и повышает динамические

характеристики фильтрования. При промывке расширение мелкозернистого материала в порах нерасширяющейся крупнозерннистой загрузки создаёт высокую энергию соударения зёрен «засыпки» с поверхностью каркаса. В результате процессы интенсифицируются при меньших расходах промывной воды.

Повышение грязеёмкости фильтра может быть достигнуто за счёт увеличения высоты слоя каркаса, а поваышение эффекта осветления – за счёт изменения величины зёрен засыпки.

Фильтры такой конструкции, разработанные Митиным и изготовленный по чертежам автора работы, использованы в схеме доочистки базового предприятия (рис. 12. 24 ,12.25).

Фильтр изготовлен из ёмкости с эллиптическим днищем и съёмной крышкой. Внутри фильтра расположен каркас с крупностью зёрен 40÷60мм. Крупность зёрен «засыпки» 1-2 мм. Высота слоя загрузки 800 мм. В верней части фильтра в надкаркасно пространстве установлен кольцевой жёлоб для сбора и отвода промывной воды. К фильтру подключены трубопроводы подачи воздуха, исходной и промывной воды, отвода фильтрата.



Рис. 12. 24. Опытный каркасно-засыпной фильтр,
смонтированный в линии доочистки стоков на БЭМЗ

Фильтр был выполнен в корпусе, имевшейся на объекте ёмкости, поэтому высота фильтрующего слоя вдвое меньше стандартной.

Для получения фильтрата требуемого качества необходимо соответственно снижать скорость фильтрования .

Оценено влияние скорости фильтрования на качество фильтрата – табл. 11.12 .

Таблица 10.6.1.1

Влияние скорости фильтрования на эффект осветления

Скорость фильтрования, м/ч, приведённая к стандартной высоте слоя	до 4,0	до 6.0	до 8.0	до 10	более 10
Эффект осветления в % по взвешенным веществам	96,0	91,0	86,4	65,1	менее 15.0
Эффект осветления в % по железу общему	76,0	70,0	56,0	32,0	менее 30,0

Таким образом, при подаче на фильтр осветлённой сточной воды с содержанием взвешенных веществ около 30 мг/л железа до 2 мг/л и скорости фильтрования 5÷6 м/час обеспечивалась очистка более чем на 90% по взвешенным веществам (менее 6 мг/л) и более чем на 70% по железу (менее 0,5 мг/л).

При этом периодические повышения содержания загрязнений в отстоенном стоке не оказывалось существенно на качестве фильтрата.

В большей мере на качество фильтрата влияла длительность межпромывочного периода работы фильтра. В опытах это время колебалось от 5 до 16 часов.

Промывка фильтра осуществлялась обратным током воды из бака фильтрата тем же насосом, что и подача стоков на фильтрование.

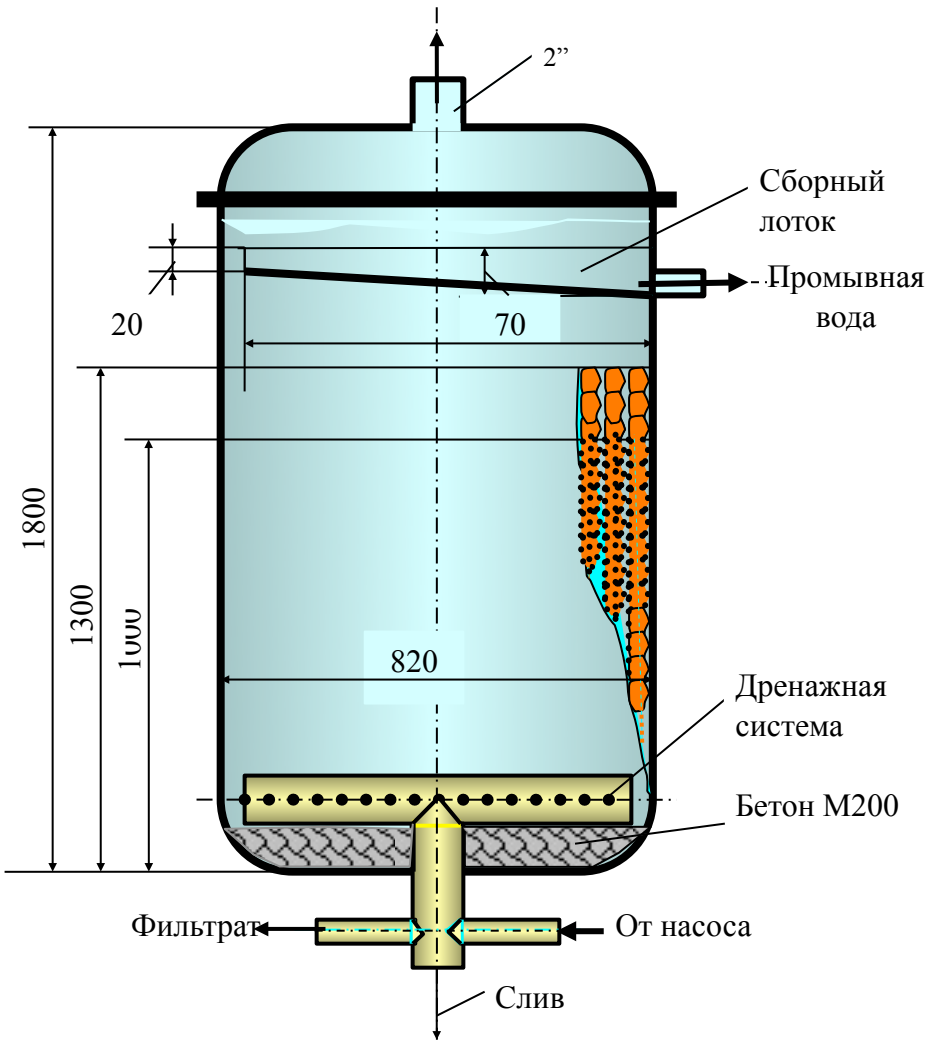


Рис.11.25. Напорный каркасно- засыпной фильтр, смонтированный на базовом предприятии

Наблюдение за ходом промывки загрузки и оценка качества промывки проводились по известным методикам [88].

На рисунке 12.26 приведены два характерных графика изменения содержания взвешенных веществ в промывной воде на выходе из фильтра. Для иллюстрации выбраны опыты, проведены опыты с интервалом в 11 месяцев и сопровождавшиеся контрольными промывками.

Анализ кривых показывает, что максимум концентрации загрязнений приходиться на конец первой минуты промывки и что около 80% загрязнений вымывается из загрузки за 2 минуты. За пять минут промывка практически завершается, о чём свидетельствует низкое загрязнение воды и контрольные промывки.

Петля на восходящей ветви объясняется сходом осадка из промывного желоба, а низкая начальная концентрация загрязнений в промывной воде – определённым объёмом относительно чистой воды над фильтрующей загрузкой. Словом, наблюдалась типовая картина промывки.

По понятным причинам более глубоких исследований данного фильтрата не производилось, в частности не было необходимости выводить его на экономические режимы по удельному расходу промывной воды. Тем не менее, установлена величина удельного

сопротивления расхода промывной воды в зависимости от длительности фильтроцикла: после 10 часов работы – 13%, 14 часов – 8,4%, 24 часов – 4%. Последняя величина лежит в п р е д е л а х н о р м ы .

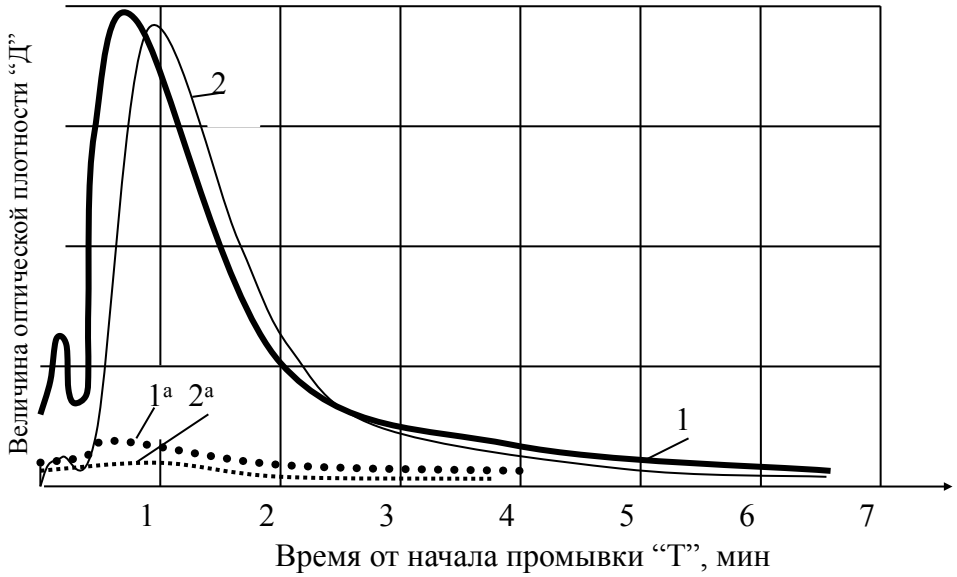


Рис. 11.26. Графики изменения оптической плотности промывной воды основной и контрольной промывок фильтра с каркасно-засыпной загрузкой

1 и 1а – основная и контрольная промывка (эксперимент 12)
2 и 2^{а} – основная и контрольная промывка (эксперимент 19).

После года эксплуатации каркасно-засыпного фильтра он был вскрыт для осмотра состояния загрузки и водоотводящих систем. Наблюдались заиление отводящего кольцевого лотка и пристеночного пространства над лотком. Состояние основной массы загрузки было удовлетворительным. Изменения, внесённые в конструкцию лотка и систему отвода промывной воды предотвратили «заиление» в «теневых» зёрнах в последствии.

Есть все основания предполагать, что переоборудование стандартных механических фильтров (например, таганрогского завода) под каркасно-засыпную загрузку не вызовет осложнений и даст должный эффект при эксплуатации в системах доочистки промстоков.

12.9.1.1. Динамика процесса поверхностной коагуляции в фильтрах в области пересыщения осадком

12.9.1.1.1. Особенности фильтрования в области пересыщения осадком

Эффект осветления в зернистых фильтрах достигается за счет адгезии частиц взвеси в пористом пространстве фильтра. Существующие теории процесса осветления [78,89] ограничиваются рассмотрением процесса фильтрования в докритической области, пока сформировавшаяся дисперсная структура осадка устойчива по отношению к касательным гидродинамическим напряжениям. По мере кольматации и старения осадка в лобовых частях

фильтра может быть достигнуто равенство, сдвигающих гидродинамических напряжений и прочности осадка на сдвиг. Такое состояние осадка является неустойчивым.

Дальнейшее нарастание концентрации осадка может привести к его пересыщению. Эта ситуация при фильтровании суспензий аналогична процессу пересыщения растворов. Появление в таких растворам центров кристаллизации приведет к лавинообразному выпадению кристаллов,

Подобное явление происходит и в случае пересыщения фильтра осадком, локальный отрыв агрегатов частиц в слое вызывает увеличение локальных скоростей. Хотя это увеличение вначале может быть незначительным, тем не менее в условиях неустойчивого равновесия его может быть достаточно для срыва дополнительных агрегатов частиц.

Далее процесс развивается лавинообразно, пока сформировавшаяся "пробка", или зона повышенного содержания вторичных частиц не достигнет тех зон фильтра, которые находятся в докритическом состоянии.

Описанный эффект неоднократно наблюдался в натурных условиях и описан Д.М. Минцем [79].

Состояние пересыщения фильтра осадком является нежелательным в практике осветления растворов. Однако он может использоваться с целью увеличения размера частиц взвеси за счет поверхностной коагуляции.

Процесс укрупнения хлопьев зависит от свойств дисперсной фазы суспензии, поступающей на фильтр, размера и формы зерен за грузки и скорости потока.

12.9.1.2. Математическая модель хлопьобразования в области пересыщения осадком

Рассмотрим фильтр, находящийся в состоянии пересыщения осадком, в стационарном состоянии, когда количество осадка в нем не меняется. В каждом сечении фильтра концентрация осевших частиц равна концентрации отрывающихся частиц. Предположим, что поступающая на вход фильтра суспензия состоит из мелких частиц с концентрацией C_0. Вследствие сделанного предположения на выходе (а также в любом сечении фильтра) концентрация суспензии также равна C_0, однако распределение частиц по размерам меняется, и в выход ном сечении содержание вторичных (укрупненных) частиц взвеси будет максимальным.

Обозначим текущую концентрацию первичных частиц в растворе C_1, в осадке – a_1 соответственно вторичных частиц - C_2 и a_2. Уравнение баланса для них имеют вид:

$$V = \frac{\partial C_1}{\partial x} + \frac{\partial a_1}{\partial t} = 0; \quad V\frac{\partial C_2}{\partial x} + \frac{\partial a_2}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

где V - скорость фильтрации. В силу стационарности режима имеем очевидные соотношения:

$$C_1+C_2=C_0; \qquad a_1 + a_2 = a_0 \qquad (2)$$

где a_0- полная емкость фильтра. Кинетика прилипания первичных частиц описывается внешнедиффузионным уравнением:

$$\frac{\partial \grave{a}_1}{\partial t} = \beta C_1 \qquad (3)$$

причем в силу (2) отрыв вторичных частиц определяется скоростью прилипания первичных частиц взвеси, т.е.

$$\frac{\partial \grave{a}_2}{\partial t} = -\frac{\partial a_1}{\partial t}$$

Решение системы (1)-(3) имеет вид:

$$\frac{C_1}{C_0} = \exp\left(-\frac{\beta x}{V}\right), \quad \frac{C_2}{C_0} = 1 - \frac{C_1}{C_0} \qquad (4)$$

и является стационарным. Таким образом, степень обогащения суспензии вторичными частицами определяется кинетикой прилипания первичных частиц. Чем выше кинетический коэффициент β и длина фильтра I, тем эффективнее происходит процесс агрегирования.

Кинетический коэффициент β зависит от свойств осадка и гидродинамических условий в закольматированном слое. В литературе отсутствуют данные о параметрах фильтрования в области пересыщения фильтра осадком. Однако для оценок можно воспользоваться теми данными, которые приводятся в литературе для стадии формирования осадка (в докритической области).

Кинетический коэффициент β для песчаных фильтров по данным Минца [78] зависит от скорости V и диаметра зерен загрузки в соответствии с формулой:

$$\beta = b_0 * V^{0.3} * d^{-1.7} \qquad (5)$$

Численное значение коэффициента b_0 может быть рассчитано методом технологического моделирования. Более точные зависимости от условий фильтрации могут быть определены на основе экспериментальных исследований.

Укажем способ выбора условий фильтрования в "запредельной" области. Длина фильтра l, размер зерен d- и скорость фильтрации V выбираются таким образом, чтобы для суспензии заданного качества обеспечить заданную степень осветления на чистой загрузке,

см. формулу (4). Тогда соответствующая степень агрегирования может быть достигнута при тех же условиях фильтрации в области пересыщения фильтра.

12.9.1.3. Сорбционная очистка

Использование сорбции для глубокой очистки сточных вод достаточно распространено, а перед мембранными методами обессоливания – неизбежно. Удаление избыточной органики и СПАВ, железа и других металлов удлиняет сроки эксплуатации мембран, повышает эффективность обессоливания. В свою очередь сорбционные методы чувствительны к содержанию грубодисперсных примесей в исходной воде (более 10 мг/л) Тщательное предварительное осветление позволяет снизить нагрузку на сорбент и удлиняет срок его службы до межрегенерационного периода [89].

Наиболее эффективно используется ёмкость пылевидных сорбентов (крупность фракции менее 0,5мм). В связи с тем, что аппаратурное оформление в этом случае сложное, в практике доочистки сточных вод применяют гранулированные или молотые сорбенты (крупность фракции 1-5мм).

В доочистке находят применение самотечные и низконапорные фильтры со стационарным плотным слоем сорбента.

Разумеется, наилучшим сорбентом считаются активированные угли: КАД, БАУ, ГАУ, АГ Так исследования ВОДГЕО [91] на угле АГ-5 показали его высокую сорбционную ёмкость и механическую прочность. Он хорошо выдерживал промывку нефильтрованной водой, удалял до 80% железа, ёмкость по ПАВ достигала 20 мг/л, а по нефтепродуктам 150 мг/л. Угли БАУ и КАД отличаются высокой ёмкостью по хрому (VI), до 24 мг/л и 93мг/л соответственно [92] Уголь марки ДАГ поглощал до 75% железа и до 90% нефтепродуктов [93]. К сожалению, сорбенты на древесных углях дороги, выпуск их ограничен, следовательно ограничены и возможности применения их для очистки сточных вод. Специально для этих целей осваиваются производства активированных углей из отходов резины, лигнина и другого

доступного сырья: полукоксов, торфа, бурых углей и
т. д. Стоимость таких сорбентов и ёмкость намного ниже [90].

Регенерация отработанных сорбентов связана с ощутимыми потерями сорбента, при этом доля потерь выше у сорбентов более низкой ёмкости

Все эти соображения должны учитываться при выборе оборудования в практических условиях.

12.9.1.4. Зернисто намывные фильтры

Удешевление сорбционной очистки сточных вод может быть достигнуто применением сорбентов, которые используются без регенерации. К ним относятся котельные и доменные шлаки, горелые породы, глины, пылевидный каменный уголь, цеолит, вермикулит, зола, торф и т.п.

Использование тонкодисперсных сорбентов возможно в намывных фильтрах. Помимо патронных, дисковых и каменных фильтров, в которых сорбент наносится на фильтрующую перегородку и заменяется после отработки, представляют интерес зернисто-намывные фильтры. (рис12.27).

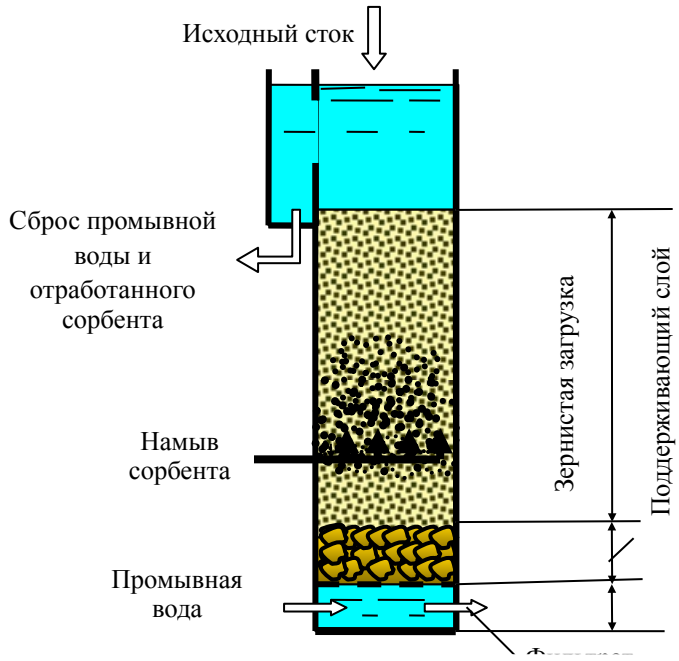


Рис.12.27. Схема работы зернисто-намывного фильтра

Фильтры такой конструкции позволяют совместить в одно аппарате и механическую и сорбционную очистку [95].

При намыве пылевидного сорбента он удерживается у поверхности зёрен фильтра, и чем больше поверхность загрузки, тем больше конечная сорбционная ёмкость. Так для песка 1-2 мм она в 1,6 раза больше, чем для песка 2-3 мм при той же высоте слоя.

В зернисто-намывные фильтры из тяжёлых материалов концентрированную суспензию сорбента намывают восходящим потоком до проскока взвеси на выходе [96].

При использовании загрузки из лёгких материалов сорбент намывается аналогичнымобразом, но с постепенным понижением скорости намыва [97]. Естественно, после намыва увеличиваются начальные потери фильтра, особенно в мелкозернистых

загрузках [88].

Учитывая это обстоятельство, на базовом предприятии были поставлены опыты по использованию намывного сорбента (торфа) в крупнозернистых фильтрах (рис.12.27). Высота слоя зернистого фильтра 950 мм, крупность зёрен керамзита 3-5 мм, концентрация сорбента по высоте слоя увеличивается к уровню намыва.

Осреднённые данные опытов приведены в табл.12,13. Они свидетельствуют о том, что задерживающая способность зернисто-намывных фильтров существенно выше, чем у обычных скорых фильтров.

К сожалению, промышленный выпуск активированного торфа в ближайшие годы не предусмотрен. Поэтому на базовом предприятии работы по совершенствованию этих фильтров были приостановлены.

Таблица 12.13.

Результаты опытно-промышленных исследований зернисто-намывного фильтра

№№ п/п	Показатель или элемент	Величина характеристики
1.	Фильтрующий материал	Дроблённый керамзит
2.	Сорбент	Торф пылевидный менее 0,5мм
3.	Концентрация сорбента в намывном фильтре	От 5% до 1% по объёму фильтра
4.	Скорость фильтрования	4-5 м/ч
5.	Продолжительность фильтрации	18 часов и более
6.	Снижение содержания: взвешенных веществ, железа, органических загрязнения (поХПК)	 Не менее 80% Не менее 90% Не менее 70%
7.	Длительность промывки с интенсивностью 16 л/с·м^2	5-6 мин
8.	Удельный расход промывной воды	Менее 5%

12.9.1.5. Проектирование фильтра сорбера.

Фильтры сорберы как и осветлительные фильтры выполняются в напорном варианте на базе корпуса ФСУ-2,0-6 или ФСУ -3,0-6 с высотой слоя активной загрузки 2500 мм [98]. Скорость фильтрования 4-6 м/ч. Фильтры оборудуются системами гидровыгрузки материала. А также системами промывки загрузки в корпусе фильтра.

Целесообразно на каждые два фильтра предусмотреть обвязку, обеспечивающую двухстадийную обработку во встречных потоках и параллельную работу (рис.12.28) в

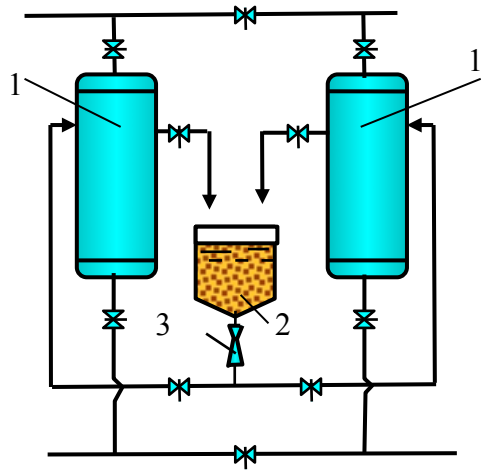


Рис. 12.28. Схема обвязки сорбционных фильтров

1. – напорный сорбционный фильтр; 2 – ёмкость для сорбента;

сочетании с повышенной интенсивностью промывки до 6 л/см^2. Это позволит приспособить фильтры к работе на широкой номенклатуре зернистых сорбентов и облегчит их переоборудование на зернистые намывные фильтры при наличии пылевидных сорбентов. засыпки.

12.10. Исследования и разработка «попутных» технологий очистки сточных вод ПЗП и ППП.

12.10.1. «Попутная» технология очистки сточных вод от комплексных соединений меди

Обследования многочисленных предприятий радиопромышленности и смежных отраслей показали, что подавляющее число очистных сооружений запроектировано только для сточных вод производств защитных покрытий (ПЗП). Сброс сточных вод производств печатных плат (ППП) на эти очистные сооружения ,как правило, осуществляется без учёта специфических свойств этих загрязнении.

Такой подход стал причиной выброса в канализацию лимитированных загрязнений, в особенности комплексных соединений меди. Известно, что указанные соединения меди (аммиакаты, тартраты и т.п.), направляемые без предварительной обработки в нейтрализатор всех видов сточных вод, в отстойных сооружениях не задерживаются. Положение ещё более усугубляется ростом доли сточных вод ППП в объёме стоков, подлежащих очистке. Так например, на базовом предприятии то за период с 1978 г. по 1988 г. эта доля возросла с 10 до 60%, при общем увеличении объёма подвергаемых очистке стоков, более чем в два раза. При этом радикальная реконструкция водоохранных сооружений хронически отставала от развития новых сткообразующих производств. Дефицит товарных реагентов, выделение площадей под очистные сооружения по остаточному признаку, отсутствие необходимого оборудования поставили предприятия в сложное положение. Это положение ещё более усугубилось резко возросшими требованиями контролирущих организаций к качеству очищенных сточных вод,

С целью оказания предприятиям своевременной помощи, разработка технологии обработки промывных сточных вод, загрязненных наиболее встречающимися комплексными соединениями меди (аммиакатами), производилась по двум направлениям:

- разработка " попутной" технологии обработки сточных вод, загрязнённых аммиакатами меди, совместно с хромпромывными сточными водами в рамках рациональной технологии (РТ);

- разработка технологии концентрирования промывных стоков и извлечение меди на них с последующим возвратом доочищенных стоков на повторное использование.

Поиск попутной технологии диктовался на то время ограниченными возможностями проектных и строительных организаций, дефицитностью товарных реагентов, отсутствием оборудования и материалов для доочистки сточных вод. Такой подход позволял без особых затрат в рамках существующих очистных сооружений ПЗП в относительно короткие сроки силами предприятий предотвратить выброс аммиакатов меди в канализацию.

Детальное изучение свойств отработанных технологических растворов (ОТР) и углубление представлений о процессах, происходящих в аппаратах, позволили оптимизировать технологию совместной обработки сточных вод, содержащих аммиакаты меди, в рамках РТ, а также разработать процесс концентрирования и извлечения меди из промывных сточных вод с возвратом очищенных сточных вод на повторное использование.

11.10.1.2. Обзор методов очистки сточных вод от меди, приемлемых для предприятий приборо и машиностроительных отраслей.

Особое место в решении проблемы обезвреживания сточных вод гальванического производства печатных плат занимает очистка от соединений меди.

В настоящее время разработано и опробовано достаточно большое число разнообразных методов. Одним из наиболее распространённых методов очистки сточных вод от меди и её соединений является реагентный.

Сущность метода заключается в осаждении меди в виде труднорастворимых соединений - гидроокиси или основной соли [99].

$$Cu^{2+} + OH^{-} \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow$$

$$2Cu^{2+} + 2OH^{-} + 2CO_3^{2-} \rightarrow Cu_2(OH)_2\,CO_3\downarrow$$

Известен способ очистки сточных вод от ионов меди, заключающийся в обработке их известью с добавлением сернокислого железа. Однако степень очистки сравнительно низка ~ 70%, а стоимость реагентов высока. Способ требует большого количества реагентов.

С целью повышения степени очистки ст очных вод от меди и удешевления процесса используют в качестве реагента алевролит. Алевролит представляет собой руду , содержащую SiO_2; Fe_2O_3; Al_2O_3; CaO; MgO в различных соотношениях. Степень очистки от меди до 97% [100]. Внедрение метода возможно только в регионах, где имеется эта руда.

Отдельные авторы [101] для повышения степени очистки и скорости процесса предлагают вводить в медьсодержащие сточные воды последовательноионы меди, полиэтиленимин (*ПЭИ*-флокулянт) и додецилсульфат натрия (*ДДСNa*) 1 : 4÷7 : 2÷2,7. В результате образуются гидрофобные агломераты голубого цветв, имеющие 0,5÷2,0мм в поперечнике, которые всплывают на поверхности воды и легко удаляются. Основное преимущество данного метода в том, что он применим в широком интервале pH=3,5÷10. Внедрение указанного метода сдерживается дефицитностью реагентов, сложностью поддержания оптимальных соотношений стоков и реагентов и имеющим место вторичным загрязнением стоков. ПАВами.

Ряд авторов предлагает извлекать медь из сточных вод методом «цементации». Цементация меди может осуществляться на железно скрапе или никелевом песке. При этом в кислой среде медь выделяется на железе или никеле в виде металла, вмес о них в раствор переходят катионы железа или никеля [1]

$$2Cu^{2+} + 2Fe^{0} \rightarrow 2Fe^{2+} + 2Cu^{0}\downarrow$$

$$2Cu^{2+} + 2NiO \rightarrow 2Ni^{2+} + 2Cu^{0}\downarrow$$

Известен метод «цементации» на порошкообразном железе [102].

В Литве разработан способ удаления меди «цементацией», где в качестве металлоцементаторов используется алюминий АД-1, дюралюминий Д-16 и углеродистая сталь По дванным авторов в растворах при pH=3,2 процесс идёт с достаточной скоростью. При перемешивании сжатым воздухом в течении 5 часов концентрация меди снижается до норм ПДК [103].

Применение методов цементации оправдано тоько для извлечения меди из концентратов. Недостатками этого метода является переход в обрабатываемую воду катионов металлов, на которых идёт процесс «цементации», и не достаточный эффект очистки.

Кроме вышеизложенных методов очистки сточных вод от меди, применяются электрохимические методы, основанные на процессе электролиза [99]. Данный метод экономически целесообразен тогда, когда концентрация меди в растворе не ниже 0,5г/л, т.е. для очистки промывных стоков он не пригоден.

Отдельные виды сточных вод ППП наряду с ионами тяжёлых металлов содержат аммиак. Очистка стоков такого вида представляет особую трудность. В присутствии аммиака медь образует прочные растворимые комплексы $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Cu(NH_3)_2]^{+}$, которые практически не задерживаются в осветлителях.

Фирма «Гальванотек» для обеспечения полного осаждения меди осаждением щёлочью предлагает осаждение её сульфидами после разрушения комплекса. Это вызвано тем, что сульфиды тяжёлых металлов обладают более низкой растворимостью, чем гидроксиды и более стойки, чем аммиакаты меди [104]. Этот метод требует большого расхода реагентов, приводит к значительному вторичному загрязнению обрабатываемых сточных вод.

Известен также способ очистки сточных вод от меди осаждением щёлочью в присутствии натриевых соли монохлоруксусной кислоты, Остаточная концентрация ионов меди составляет 0,1-0,15мг/л. Осаждение происходит через 15 минут [108]. Внедрение метода сдерживается дефицитностью используемого реагента.

В отдельный класс могут быть вынесены способы очистки сточных вод, содержащие аммиак, от меди путём предварительной их обработки реагентами с последующим нагреванием.

Известен способ очистки сточных вод от меди, содержащих аммиак, от ионов одно- и двухвалентной меди, по которому сточные воды обрабатывают щёлочью, повышая pH до 12. Одновременно с обработкой щёлочью сточные воды подвергаются кипячению с упаркой. В результате происходит осаждение меди в виде её окиси. Очищенные от меди стоки нейтрализуются серной кислотой.

Авторы[98] предлагают способ очистки сточных вод, от меди путём обработки их щёлочью и нагреванием при одновременной аэрации сжатым воздухом с целью увеличения глубины очистки. Выпавший осадок отфильтровывают.

Для повышения производительности процесса очистки сточных вод от меди авторы [99] предлагают обработку сточных вод вести щелочным реагентом, предварительно нагретым до $90 \div 107^{0}$C. В результате образуется плотный осадок с хорошей структурой, легко отделяющийся от жидкой фазы.

Разновидностью указанного метода является метод, в котором в качестве щелочного реагента используется смесь едкого натра и соды в весовом соотношении 0,6:1,0 – 1,2:1,0 соответственно. Получается осадок с хорошими фильтрационными свойствами и обезвоживание его можно проводить на вакуум-фильтрах.

Применение этого класса методов оправдано только для извлечения меди из концентратов, так как на высокую энергоёмкость, большую потребность в реагентах, эффективность этих методов для очистки промывных стоков, имеющих малые концентрации меди и большие объёмы, недостаточна.

За рубежом широкое распространение для очистки сточных вод от меди получили мембранные технологии (обратный осмос, электродиализ, ионный обмен) [109-111].

Эти прогрессивные методы позволяют извлекать медь и обеспечивать практически любую глубину очистки, но они требуют тщательной подготовки воды перед их применением. Необходимо поддерживать величину pH в строго определённых пределах, а также удалять грубодисперсные примеси и вещества, способные кристаллизоваться, забивать поры и отравлять мембраны.

Распространение этих методов в нашей стране сдерживается отсутствием стойких мембран, достаточного количества смол и соответствующего оборудования.

Приведенный обзор показывает, что отечественная и зарубежная практика не располагает техническими решениями для осуществления простой, надёжной и экономичной очистки сточных вод от комплексных соединений меди , приемлемых для проектирования технологических схем очистки и внедрения их на очистных сооружениях машино и приборостроительных отраслей

Эти решения требуют остродефицитных материалов, оборудования, новых химических реагентов. Они энергоёмки и зачастую приводят к значительному вторичному засолению сточных вод.

Постановка задачи исследований.

Из приведенного обзора видно, что для своевременного решения экологических проблем, возникшей с широким применением щелочного травления в производстве печатных плат и связанного с этим сбросом в промканализацию комплексных соединений меди , необходимо:

1. Оптимизировать «попутную» технологию обработки сточных вод, загрязнённых аммиакатами меди

2. Учитывая острый дефицит товарных реагентов, детально изучить технологические свойства ОТР на предмет их использования вместо или совместно с товарными реагентами.

3. Исследовать влияние «мешающего фона, вносимого ОТР, на чувствительные элементы датчиков САР процессом обработки промывных сточных вод, загрязнённых аммиакатами меди и хромом (VI).

4. Проверить возможность использования традиционных методов «цементации» и электролиза для извлечения меди из образующихся концентратов м элюатов.

5. Разработать технологию извлечения и концентрирования меди из её комплексных соединений с последующим возвратом дочищенных сточных на повторное использование.

11.10.1.3. Исследование процесса совместной обработки промывных сточных вод, содержащих аммиакаты меди и хром (VI) с использованием в качестве регаентов кислых отработанных травильных растворов

В промывных водах и ОТР ППП и ПЗП медь содержится в виде простых и комплексных ионов:

$$Cu(OH)_2+4NH_3 \leftrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} +2OH^-$$

При этом степень окисления меди в ОТР и промывных водах равна 2 или 1 образуется в результате окислительно-восстановительных процессов травления. Координационные числа указанных степеней окисления до 4 и 2 соответственно. Следует отметить, что в комплексной форме ионы меди присутствуют в технологических растворах, однако для тех из них , где устойчивость ионов невелика (аквакомплексы, комплексы с хлор-ионами) их влиянием для упрощения химизма пренебрегают.

Объясняется это тем, что такие малоустойчивые комплексные ионы практически не

искажают типичные свойства "простых" ионов меди. В частности они не препятствуют осаждению меди гидроксилами.

Медь в отработанных технологических растворах и промывных водах кислого травления (раствор $CuCl_2$)

Металлическая медь с пробельных участков печатных плат переводиться в раствор в ходе окислительно- восстановительных реакций с ионом меди (II). Медь (II) в травильном растворе находиться в динамическом равновесии:

$$Cu^{2+} + 3Cl^- + H_2O \leftrightarrow [CuCl_3(H_2O)]^- \quad (1)$$

$$Cu^{2+} + 4Cl \leftrightarrow [CuCl_4]^2 \quad (2)$$

По литературным данным, равновесие в этих реакциях значительно сдвинуто влево, поэтому можно говорить о присутствии «простых» ионов меди (II), как было сказано выше.

Процесс травления описывается следующими уравнениями

$$[CuCl_3(H_2O)]^- + Cu^0 + Cl^- \rightarrow 2[CuCl_2]^- + H_2O \quad (3)$$

$$[CuCl_4]^{2-} + Cu^0 \rightarrow 2[CuCl_2]^- \quad (4)$$

$$2[CuCl_2]^- + 2Cl^- \rightarrow 2[CuCl_2]Cl^{2-} \quad (5)$$

Согласно отраслевых стандартов в травильном растворе присутствует избыток хлор-ионов, вносимых туда соляной кислотой (80-100г/л) и хлористым аммонием (100-120г/л). В этих условиях хорошо идут процессы по уравнениям (4) и (5), осадок меди (I) не выпадает.

Цвет раствора переходит из зелёного в чёрный. При разбавлении такого раствора (например в промывной ванне), возможно выпадение белого осадка однохлористой меди $CuCl_2$.

В средней зоне травящей способности pH раствора составляет 0,2-0,3. Важным свойством меди (I) в водной среде является способность окисляться кислородом воздуха.

При интенсивной аэрации и хорошем перемешивании, например, при струйной промывке протравленных печатных плат), учитывая что травящая способность раствора не всегда используется до конца и концентрация меди (I) не достигает высоких значений, возможно её полное окисление кислородом воздуха до меди (II) . В этом случае промывной сток не обладает восстановительными свойствами.

Выработанный до конца ОТР хлорной меди, если он не имел продолжительного контакта с атмосферным воздухом и не подвергался регенерации окислителями, обладает свойствами восстановителя.

Травильные растворы и промывные воды производства печатных плат, содержащих аммиакаты меди,

Отраслевыми стандартами предусматриваются в технологических линиях травильные ванны, где процесс происходит в щелочной среде (pH около 9,8), создаваемой избытком аммиака (от 15 до 17 мг/л).

Действующим агентом, как и в ваннах травления с кислой средой, является медь со степенью окисления (II). Медь(II) вносится в раствор в виде соли $CuCl \cdot 2H_2O$ (140-160 г/л). В ванне также присутствует хлористый аммоний (40-60 г/л) и углеаммонийные соли

$NH_4CO_3 + NH_4HCO_3$, в количестве 20-30 г/л, обладающие буферной ёмкостью и щелочным резервом.02

В процессе приготовления раствора протекает ряд реакций и устанавливается равновесие. В несколько упрощенном виде их можно представить уравнениями:

$$CuCl_2 \rightarrow Cu^{2+} + 2Cl^- \quad (6)$$

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4OH \leftrightarrow NH^{4+} + OH^- \quad (7)$$

$$NH_4Cl \leftrightarrow NH_4^- + Cl^- \quad (8)$$
$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4OH + NH_4HCO_3 \quad (9)$$
$$Cu^{2+}\ NH_3 \leftrightarrow [CuNH_3]^{2+} \quad [10]$$
$$[CuNH_3]^{2+} + NH_3 \leftrightarrow [Cu(NH_3)_2]^{2+} \quad (11)$$
$$[Cu(NH_3)_2]^{2+} + NH_3 \leftrightarrow [Cu(NH_3)_3]^{2+} \quad (12)$$
$$[Cu(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 \leftrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} \quad (13)$$

Ввиду большого избытка ионов NH_4^- равновесие по принципу Ле-Шателье сдвинуто сильно влево, т.е. в растворе присутствует большое количестве "свободного" аммиака. Этот аммиак практически мгновенно вступает в реакцию. В растворе устанавливается равновесие, выражаемое суммарным уравнениями:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrow 4NH_3 + Cu^{2+}$$

Константа этой реакции в стандартных условиях имеет численное значение

$$K = 2{,}14 \times 10^{-13} \quad [97],$$

что говорит о практически полном отсутствии ионов меди(II) в растворе, а с учетом избытка аммиака равновесие еще более сдвигается влево.

Процесс травления можно записать так:

$$Cu^0 + [Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightarrow 2[Cu(NH3)_2]^+$$

т.е. раствор насыщается комплексными ионами меди(1), обладающими довольно высокой устойчивостью ($K=1,\ 35\cdot10^{-23}$). Скорость травления падает, и согласно технологической карты, должен производиться сброс части объёма ванны и восстановления травящей способности путем барботажа воздухом и подачи раствора, содержащего смесь хлористого аммония с последующей корректировкой pH раствором аммиака. Сброшенная часть раствора должна собираться с целью утилизации меди.

После травления следует циркуляционная промывка в крепком растворе аммонийных солей (280 - 290 г/л NH_4OH). В силу большого избытка аммония медь обоих степеней окисления может присутствовать в этой ванне только в виде аммиакатов. Должно происходить частичное окисление комплекса меди(I) на поверхности плат кислородом воздуха, т. к.струйная промывки обеспечивает довольно интенсивную аэрацию:

$$2[Cu(NH3)_2]Cl + 0{,}5O_2 = 2NH_4OH \rightarrow 2[Cu(NH_3)_4]C_{l2} + 3H_2O$$

Последующая промывка также производится струйным методом, водопроводной Здесь протекают два процесса - разбавление и дальнейшие окисление меди(I) кислородом воздуха. Наибольший интерес представляет воздействие разбавления, т.к. оно .вызывает резкое уменьшение концентрации аммиака, что приводит к сдвигу равновесия влево:

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \leftrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- \quad (14)$$

Образуется небольшое количество взвеси бледно-голубого цвета. Процесс протекает ступенчато, по механизму, указанному выше. В растворе появлается значительное количество аммиакатов меди с измененной координационной сферой, вместо молекул аммиака присутствуют молекулы воды.

Таким образом, следует вывод, что крайне нежелательным фактором, затрудняющим последующую очистку промывного стока, является подмешивание к нему концентрированных аммиаксодержащих сбросов, где содержание "свободного" аммиака достаточно велико и обеспечивает устойчивость комплексных ионов.

Связывание при удалении от «свободного» аммиака из растворов, либо снижение его концнтрации технически приемлемыми методами, является основой возможных технологий Так как соединений меди, цинка, кадмия, никеля в виде тартратов, и в соединениях с тиомочевиной немного, подробно на них внимание не заостряем. Тем не менее при

разработке технического решения по деструкции и удалению тяжелых металлов из комплексных соединений необходимо учитывать присутствие этих соединений.

Исследование процесса деструкции аммиакатных комплексов

Как было показано, для разрушения комплексных ионов нужно либо ослабить, либо свести к минимуму способность центрального иона к комплексообразованию или усилить диссоциацию комплекса. Комплексные ионы $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Cu(NH_3)_2]^{+}$, удобнее и легче разрушить путём понижения pH, приливая к раствору, какую либо из кислот

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H^{+} \rightarrow Cu^{2+} + 4NH^{4+}$$
$$[Cu(NH_3)_2]^{+} + 2H^{+} \rightarrow Cu^{+} + 2NH^{4+}$$

Оценка эффективности деструкции аммиакатных коплексов меди различными кислыми ОТР была осуществлена в серии экспериментов. Для сравнения указанные комплексы разрушались 10% раствором серной кислоты, традиционно используемой в качестве товарного реагента.

В лабораторных исследованиях использовались модельные растворы, содержащие аммиакаты меди и натурные образцы ОТР. Модельные растворы готовились непосредственно перед проведением исследований путём разбавления отработанных растворов водопроводной водой. Исследования проводились на установке, изображённой на рис. 12.29.

В ходе экспериментов после доведения pH в реакционном объёме до 1,8÷2,0 кислыми ОТР и перемешивания в течении 1 минуты, в него вводился 5% раствор известкового молока до pH 8,5÷9,0. Обработанный такимобразом сток перемешивался в течении 10 минут и отстаивался 1,5 часа. По истечении указанного времени отстое определялась медь, железо общее и двухвалентное, хром (VI). Помимо этого часть отстоя фильтровалась для определения меди в фильтрате.

Результат обработки известковым раствором промывного, содержащего медно-аммиачные комплексы стока с предварительным разрушением указанных комплексов путём подкисления его ОТР сведены в таблицу 12.14.

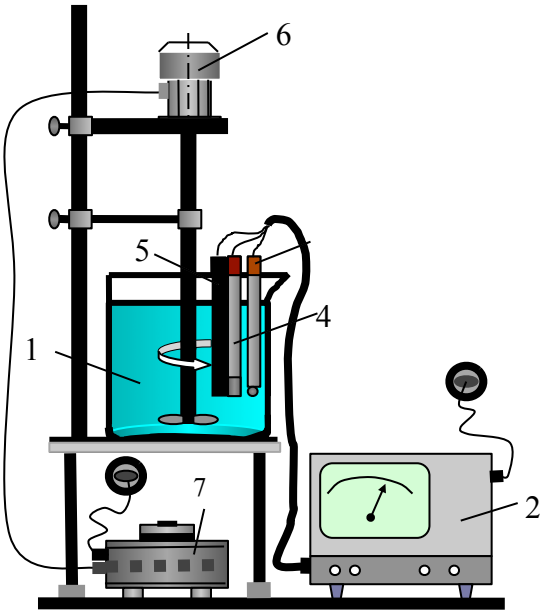


Рис. 12.29. Экспериментальная установка

1 - лабораторный реактор; 2 – иономер ЭВ-74; 3 – измерительный электрод; 4 – электрод сравнения; 5 – электрод термокомпенсации 6 - электродвигатель с мешалкой; 7 – ЛАТР.

Полученные данные свидетельствуют, что применение кислотных ОТР для предварительного разрушения комплекса $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ позволяет достигнуть достаточно высокого эффекта очистки. В процессе лабораторных исследований в оценке эффективности деструкции аммиакатных комплексов потребовалось изучение процесса травления, состава и технологических свойств ОТР с целью выявления возможности использования их в процессе совместной обработки медь и хромсодержащих стоков.

Таблица 12.14

Результаты обработка медьсодержащего стока ППП с предварительным разрушением
медьаммиачного комплекса путём подкисления

№№ п/п	Исходный модельный р-р			Подкисленный модельный р - р				Обработанный известью сток					Эффект очистки, %	Примечание
	pH	Содержание меди, мг/л		Наименование реагента	pH	Содержание основных компонентов		pH	Содержание меди мг/л		Содержание железа, мг/л			
		общее со взвесью	в фильтр-ованной пробе			$Fe_{общ}$, мг/л	$CuO_{общ}$ мг/л		в отстое	в фильтрате	$Fe_{общ}$	Fe(II)		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	8,05 7,98 8,50 8,82 8,90	15,3 15,6 32,0 65,5 66,0	1,49 1,80 3,30 8,16 12,70		1,97 1,97 1,96 1,97 1,80	- - - - -	- - - - -	8,55 8,70 8,50 8,55 8,82	0,97 0,39 1,72 3,22 3.11	0,56 0,19 1,11 2,70 2,28	- - - - -	- - - - -	93,6 97,5 94,6 95,1 96,4	*Новая партия извести
2	7,98 8,02 8,48 8,52 8,50 8,75 8,80 8,88 9,0	14,16 14,88 30,02 31,47 33,34 60,55 65,05 56,40 140,0	0,90 1,34 2,95 2,97 3,30 7,65 8,10 11,60 33,60	Отработанный травильный р-р HCl: H_2SO_4**= =1.7: 0,7	1,92 1,94 2,00 2,00 1,97 1,97 1,85 ,1,93 1,95	- - 91,4 - 109,8 - - 89,6 89,4	- - - - - - - - -	8,62 8,68 8,57 8,57 8,50 8,55 8,56 8,50 8,50	0,25 0,02 0,28 0,106 0,31 1,17 0,33 0,42 3,12	0,02 отс. 0,07 отс 0,13 0,68 0,02 0,22 2,24	0,45 -0,37 - 0,46 0,32 -0,38 0,37	0,04 - 0,01 - 0,01 0,05 - 0,06 отс.	98.4 99,9 99,1 99,7 98,9 98,1 99,5 99,4 97,7	**Содержание железа в ОТР: $Fe_{общ}$ =10,59мг/л Fe(II)=8.94 мг/л

3	8,06 8,50 8,80	15,01 29,73 60,70	1,56 3,36 8,80	ОТР HNO_3 (Ванна травления меди)	1,95 1,92 1,95	- - -	304,0 315,0 344,0	8,55 8,60 8,55	0,75 1,55 2,75	0,33 0,82 1,99	- - -	- - -	99,75*** 99,5*** 99,2***	***Эффект рассчитан с учётом наличия 15
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
4	8,27 8,59 8,80	15,74 31,64 61,56	1,21 3,44 10,50	Смесь ОТР с HNO_3****	1.88 1.95 1.88	- - -	135.7 135.7 164.6	8.55 8.55 8.55	1.06 1.42 3.55	0.45 0.88 2.43	- - -	- - -	99.2*** 98.9*** 97.8****	меди в травильном растворе ****Смесь ОТР с линии анодирования, олово-висмут, цинкования 1:1:1,75
5	8,20 8,65 8,80	15,74 31,74 62,44	1,52 3,94 10,33	Смесь ОТР 3-х кислот $HCl:H_2SO_4$ и HNO_3	1.94 1.97 1.95	91.05 74.40 70.50	73.9 78.8 109.5	8.55 8.55 8.55	0.28 0.71 2.40	0.1 0.28 2.11	0.135 отс. 0.137 0.144	отс. отс. отс.	99,6*** 99,1*** 97,8***	***Эффект рассчитан с учётом наличия меди в травильном растворе ****Смесь ОТР с линии анодирования, олово-висмут, цинкования 1:1:1,75
6	8,60	29,2	2.03	ОТР $HCl:H_2SO_4$	1.87	90.50	-	8.55	0.30	0.09	0.4	0.03	98.99	
				ОТР HNO_3****	1.87	-	140	8.55	1.20	0.88	0.21	отс.	99,4***	
				Смесь ОТР $HCl:H_2SO_4$ и HNO_3 2,4:1:1	1,87	-	80,0	8,55	0,88	0,42	0,67	0,16	98,9	

12.10.1.4. Процесс травления, состав и технологические свойства ОТР.

Как известно, окисные плёнки препятствуют осаждению покрытий в гальваническом производстве и удаляются травлением. Сущность кислого травления заключается в химическом растворении окислов на поверхности обрабатываемых металлов и их сплавах.

Состав окисных плёнок неодинаков по толщине. Обычно внешний слой обогащён высшими окислами, тогда как у поверхности металла располагаются преимущественно низшие окислы. Толщина и структура окислов зависит от химического состава материала и физико-химической обработки. При высокой температуре и свободном доступе кислорода на поверхности стальных заготовок образуется окалина, состоящая из трёх окислов (начиная от поверхности металла) FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3. Окалина, образованная при низких температурах, состоит только из двух окислов Fe_3O_4, Fe_2O_3 [114].

Для травления чёрных металлов используют концентрированные растворы серной и соляной кислот. На поверхности стальных деталей, покрытых коррозией и погружённых в водный раствор соляной кислоты, протекают процессы растворения продуктов коррозии металла:

$$Fe_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O$$
$$Fe^0 + 2H_2Cl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$$

При травлении в серной кислоте протекают следующие процессы:

$$FeO + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2O.$$
$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$
$$Fe_3O_4 + 4H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4H2O$$
$$Fe^0 + 2H_2SO_4 \rightarrow FeSO^4 + H_2\uparrow$$
$$Fe_2(SO_4)_3 + Fe \rightarrow 3FeSO_4$$

Для обработки поверхности деталей из меди и её сплавов используют азотную кислоту или смеси азотной и серной.

Состав ОТР зависит от многих факторов, материала и удельной поверхности изделий, толщины и вида окалины, способа травления и т.п.

Трудно растворимые высшие оксиды, сложные шпинели (ферриты, хромиты), цементит, карбиды составляют до 30% от массы окалины и переходят в ОТР в виде взвеси.

Катионный состав растворов зависит от растворимости и материала обрабатываемой детали. Железо, при кислотном травлении переходит в основном в виде иона Fe^{2+}, а в а в присутствии азотной кислоты – частично или полностью в виде иона Fe^{3+} [115].

Анионный состав ОТР, за исключением разлагающейся при травлении азотной кислоты, мало отличается от состава исходного раствора с учётом корректировки.

Концентрация свободных кислот и солей в ОТР определяются степенью выработки раствора. Как сообщают некоторые авторы, содержание в травильном растворе $FeSO_4$ в количестве 49г/л уменьшает скорость травления на 30% [114]. Максимальная же степень выработки при периодическом процессе позволяет получить ОТР с содержанием до 200г/л солей [115].

В процессе лабораторных исследований различных кислых ОТР гальванического производства базового предприятия был установлен химический состав. Определение железа проводилось бихраматометрическим методом согласно ОСТ 107.460.092.001-86. Результаты приведены в таблицах 11.15-11.17.

Таблаца 12.15

Отработанные травильные растворы с HCl (кислота техническая, 37%-ная, ТУ 6-01-1194-79)

Наименование линии	Наименование операции	Состав и концентрация раствора, г/л	Объем ванны, л	К-во ванн	Сменяемость раств-ора раз в год	Общий объем • ОТР в год, л	Концентрация железа в ОТР, мг/л		Годовая масса железа в ОТР, кг		Потреб-ность кислоты на одну заправку	Потре-бность кис-лоты в год, кг
							Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}		
\	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Олово - висмут	активация	HCl 50-100	1400	1	6	84 00	2.1	63.0	0,20	0.53	276	1656
Олово – висмут н/у	то же	то же	840	I	6	5040	320	131	1,613	0,'68	170	1020
Трававлени е стали	травление	HCl 180-300	1000	1	24	24000	4155	-	9272	-	650	15600
Травление стали	травление	уротропин	850	3	24	71200	7820 3011 6	560 530	160,0 61,5	11.45 10,80	550	39600
Цинкование	активация	HC1 50-100	7800	I	6	46800	660 3951	14140 : 42	13,45 184,9	288,50 1,97	1580	9480
Цинкование	активация	HC1 50-100	440	1	24	10560	531	-	5,61	-	87,0	2088
Ан.окс.хр.	травление	HC1 180-300	300	1	12	3600	5440	270	19,59	0,97	195	2340
Ширпотреб	чернение	Уротропин HCl -80% от объёма	90	1	12	1080	-	-	-	-	86	1032
Снятие недоб-рокач. покрытия.	Снятие хрома	HC1 1:1	600	1	6	3600	223	-	0,80	-	357	2142
Магниевые сплавы	активация	HCl 50-100	100	I	6	600	45	88	0.03	0,05	59,5	357
Химникель	активация	HCl 195-400	100	1	12	1200	7130	130	8,56	0,16	200	2400
Всего:												166080

555,97 315,11 74958

Примечание: на базовом предприятии степень выработки травильного раствоа по железу используется не полностью

При экономичной оргашзации процесса травления в ОТР будет гораздо большее количество

железа(II).

Таблаца 11.16.

Наименование линии	Наименование операции	Состав и концентрацля раствора, г/л	Объем ванны,	К-во ванн	Сменяемость раствора раз в год	Общий объем • ОТР /в год л	Концентрация железа в ОТР, мг/л	
							Fe^{2+}	Fe^{3+}
\	2	3	4	5	6	7	8	9
Анодирование	осветление	HNO_3 300-400	1400	1	12	16800	-	125
Анодирование	осветление	HNO_3 ¾ объёма HF ¼ объёма	1400	1	6	8400	-	360
Олово-висмут	травление	HNO_3 300-400	1400	1	12	16800	-	1694
Цинкование	осветление	HNO_3 2-4	1300	1	24	31200	-	223
Цинкование	осветление	HNO_3 2-4	450	1	24	10800	-	894
Олово-висмут (нест.уч.к)	травление	HNO_3 300-400	800	1	12	9600	-	5575
Подготовка магниевых сплавов	травление	HNO_3 300-400	180	1	6	1080	-	-
Химическое никели-рование	снятие покрытия	HNO_3 70% от объёма, укс.-к-та 30%	10	1	12	240	-	-
Ширпотреб	осветление	HNO_3 300-400	400	1	4	1600	-	-
Металлизация пластмасс	снятие покрытия	HNO_3 1:1	70	1	12	840	-	-
Всего						70460		

								формальдег стиролы,поли	
		Всего				70460			11

Отработанные травильные растворы с H_2SO_4 (кислота «ч»,ГОСТ 4204-77)

Таблица 11.17.

Отработанные травильные растворы с HNO_3(70%-ная, ГОСТ 701-78)

Анализ состава кислых ОТР выявил технологические свойства, которые могут быть эффективно использованы при применении этих ОТР в различных процессах очистки промышленных сточных вод. В частности, они могут быть успешно применены вместо или совместно с товарными реагентами в качестве восстановителей, окислителей, коагулянтов, сорбентов и т.д. Так например, отработанные травильные растворы, содержащие железо(II), могут быть использованы в качестве реагента-всстановителя при обработке сточных вод, загрязнённых хромом (VI).

Как известно, восстановление хрома (VI) солями двухвалентного железа протекает с достаточно высокой скоростью по уравнению

$$Cr_2O_7^{2+} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+}2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Однако, следует отметить, что на большинстве предприятий кислые ОТР объединяются в единый поток. Как правило, в этом потоке, присутствуют сильные окислители (азотная кислота и т.п.), которые легко окисляют железо (II) до железа (III).

$$6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Окислению железа (II) способствует и тот факт, что традиционно потоки перед их обработкой направляются в усреднители. В усреднителях, как правило, перемешивание осуществляется сжатым воздухом. По причине этого, кислородом воздуха железо (II) полностью окисляется до железа (III), при этом теряет свои восстановительные качества.

Для выявления потерь восстанавливающей способности ОТР при смешении всех видов кислых ОТР использовались натурные образцы. Предварительно в каждом из них было определено содержание железа (II) и железа (III). Далее образцы смешивались в соотношении, имеющем место на базовом предприятии.

Смесь № 1 – ОТР с *HCl и* H_2SO_4 в соотношении 1,7: 0,7.

Смесь №2 – 2,4 объёма смеси №1 и 1 объём ОТР с HNO_3.

В приготовленных смесях также определили содержание железа (II) и железа (II). Затем в одинаковых условиях проведена обработка натурного образца хромсодержащего стока (концентрация Cr^{6+}-34,8мг/л) смесями №1 и №2. При этом в образце, обработанном смесью №1, содержащей заранее рассчитанное количество железо (II) , Cr^{6+} отсутствовал, а в образце, обработанном смесью №2, обнаружен хром (VI) в количестве 23,04мг/л.

Эксперимент, проведенный на натурных образцах, подтвердил предположение о окисляющем воздействии азотной кислоты на железа (II), уменьшая восстановительную способность смеси №1, что привело к неполному восстановлению Cr^{6+}. В смеси осталось более половины исходного количства Cr^{6+}.

Из проделанных экспериментов следует, что для эффективного использования кислых ОТР, содержащих восстановители, необходимо выделять ОТР, содержащие окислители, в частности, азотную, в отдельный поток, используя их окисляющую способность, например, в процессах обработки стоков, содержащих органику и др.

Кроме того, при смешении всех видов ОТР происходит интенсивное выделение газов.

11.10.1.5. Оптимизация процесса совместной очистки промывных сточных вод, содержащих хром (VI) и аммиакаты меди с использованием в качестве реагентов кислых ОТР.

С целью поиска оптимального варианта совместной очистки промывных сточных вод, содержащих хром (VI) и аммиакаты меди, с использованием в качестве реагентов кислых ОТР была проведена серия лабораторных экспериментов:

- совместная очистка медьсодержащего стока с хромсодержащим без усреднения

обработанного стока со всеми видами сточных вод, нейтрализацией и дальнейшим отстаиванием;

-совместная «попутная» обработка медьсодержащего стока с хромсодержащим, с последующим усреднением со всеми видами сточных вод, нейтрализацией и отстаиванием.

В первой серии экспериментов совместная обработка медь и хромсодержащих сточных вод осуществлялась следующим образом:

Вначале была проведена обработка хромсодержащего стока путём введения в пробу кислых ОТР, не содержащих азотную кислоту с концентрацией железа (II), достаточной для полного восстановления хрома (VI), Затем в обработанный хромсодержащий сток ввели модельный раствор, содержащий аммиакаты меди, при pH=1,95÷2,3.

После перемешивания в течение 1-2минут в смесь дозировалась известковое молоко (5% раствор) до pH=8,5÷9,0. Затем, после десятиминутного перемешивания смесь отстаивалась 1.5 часа. Результаты сведены в таблицу 12. 18.

Вторая серия экспериментов предусматривала исследование процесса «попутной» технологии обработки промывных стоков, содержащих аммиакаты меди, совместно с промывными хромсодержащими сточными водами.

Эта серия экспериментов отличалась от первой тем, что перед подщелачиванием смесь хромстоков и медьсодержащих сточных вод была предварительно усреднена со всеми видами сточных вод гальванического производства, а затем подщелачена известковым молоком до pH=8,5÷9,0 и подвергнута отстаиванию в течении 1,5 часа.

После отстаивания стоков в отстое определялась концентрация меди, железа общего, железа (II), хрома (VI), цинка, никеля. Часть отстоя фильтровалась для определения меди в фильтрате. Результаты экспериментов сведены в табл. 12.19.

Анализ результатов позволяет сделать вывод, что в смеси промывных медь- и хромсодержащих сточных вод, подкисленной ОТР, медноаммиачные комплексы разрушаются более полно, чем при подкислении ОТР промывных сточных вод, содержащих указанные комплексы без соединений хрома.

В обоих случаях содержащиеся в отработанных травильных растворах и хромстоке ионы тяжёлых металлов способствуют более глубокой очистке от меди, и благодаря образованию гидроксидов этих металлов, обладающих высокой сорбционной поверхностью.

Ещё более глубокой очистке способствует совместная нейтрализация обработанной смеси медь- и хромсодержащих промывных стоков с другими видами сточных вод и совместном их осаждении.

Таблица 12. 18.

Результаты совместной («попутной») обработки медь- и хромсодержащих

Исходные стоки и растворы								Смесь медь- и хромсодержащих стоков				Обра			
NN п/п	Хром-содер-жащие стоки		Кислотно-щелочной сток		Медьаммиачный модельный раствор			pH	Содержание основных компонентов			pH	Содержан		
	pH	Cr^{6+}, мг/л	pH	$Cu_{общ}$ мг/л	pH	$Cu_{общ}$ мг/л	Cu в фильт. пробе		Fe мг/л	Fe^{2+} мг/л	Cr^{6+} мг/л		Cr^{6+} мг/л	$Fe_{общ.}$ мг/л	Fe^{2} мг/
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	6,07	8,24	6,9	4,7	8,3	22,8	3,0	2,54 2,08 2,08	34,4 58,8 59,2	3,28 15,6 16,4	0,8 отс отс	8,65 8,9 8,7	0,5 отс отс	0,44 0,3 0,27	отс отс отс
2	7,1	9,12	6,3	9,5	8,5	49,1	5,84	1,9 2,0 2,3	76,6 77,7 53,0	31,8 30,1 11,3	отс отс отс	8,65 8,6 8,9	отс отс отс	0,33 0,46 0,27	0,0 0,0 0,0
3	6,8	12,8	6,5	4,3	6,8	104,4	17,4	1,9 2,0 2,0	85,9 73,16 71,94	22,6 12,3 12,3	отс отс отс	8,75 8,7 9,3	отс отс отс	0,22 0,26 0,25	0,0 0,0 отс
4	6,28	6,32	7,22	5,82	9,1	152,3	33,5	1,9 1,9 2,8	48.75 154,5 46,7	10,5 97,0 8,2	отс отс отс	8,7 8,7 8,75	отс отс отс	0,8 0,96 0,91	отс 0,0 0,0
5	6,62	19,2	* 7,12	15,0	9,3	170,2	35,2	2,0 2,0 1,9	84,6 85,9 133,1	11, 4 12,1 14,4	отс отс отс	8,65 8,7 8,65	отс отс отс	3,65 3,65 3,29	0,8 0,3 0,6

стоков с кислотнощелочными

Примечание: 1) для восстановления хрома (VI) в хромстоке использовались ОТР с HCl b H2SO4 в соотношении 1.7:07

2)*в кислотнощелочном стока наблюдалось большое количество ШШ.

Табл. 12.19.

Результаты совместной обработки медьсодержащего и хромсодержащего стоков

Исходные стоки						Смесь исходных стоков				Обр			
NN п/п	Хромсодер-жащие стоки		Медьаммиачный модельный раствор			Наименование реагента для восстановления Cr(VI)	Содержание основных компонентов			pH	Содержан		
	pH	$Cr^{6+,}$ мг/л	pH	$Cu_{общ}$ мг/л	Cu в фильт. пробе		$Fe_{общ}$ мг/л	Cr^{6+} мг/л	$Cu_{общ}$ мг/л		Cr^{6+} мг/л	$Fe_{общ}$ мг/л	Fe^{2-} мг/л
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	7,15	12,8		32,52	5,53	ОТР HCl:H_2SO_4	-107,5	отс	--	8,55	отс	0,510,	0,1
2	6,8	16,6	8,65	62,78	9,90	Содержание:	-	отс	-	8,55	отс	60	0,02
3	7,7	11,3	8,80	125,75	27,86	$Fe_{общ}$=14,6 г/л		отс		8,55	отс	0,56	0,56

12.10.1.6. Исследование процессов извлечения и концентрирования комплексных соедитнений меди из промывных медьсодержащих стоков с помощью ионообменных смол.

Сущность метода ионного обмена заключается в фильтровании обрабатываемого стока через слой ионообменного материала. Механизм ионного обмена описывается следующей реакцией:

$$PB^+ + A^+ \leftrightarrow PA^+ + B^+$$

Вначале ионит содержит только катионы B^+. Затем через него пропускают раствор, содержащий ион A^+ , котрый сорбирует и вытесняет ион B^+, т.е. фильтрат до определенного момента содержит только иолны B^+. При полном насыщении ионообменника ионами A^+ происходит их проскок в фильтрат.

Высокая эффктивность метода для каждого конкретного вида сточных вод определяется типом применяемого ионообменного материала.

Из ряда источников [109,111, 116] известно, что для обработки медьсодержащих сточных вод целесообразно применять катионит марки КУ-2-8. Он обладает высокой химической стойкостью, высокой механической прочностью и термической стойкостью, сохраняет большие значения обменной ёмкости в широком интервале pH среды. Катионит КУ-2-8. практически не отравляется органическими соединениями, обладает достаточно высокой селективнстью к медь-иону, легко регенерируется растворами кислот.

Катионит КУ-2-8. представляет собой сильнокислотный монофункциональный катионит полимеразационного типа. Его получают сульфированием сополимера стирола с дивинилбензолом. Работает катионит в солевой и H^+ -форме. В исследованиях катионит использовался в H^+ -форме. То обусловлено тем. что в такой форме он обладает большей обменной ёмкостью по меди, а также отпадает необходимость в последующей очистке от заменяющих медь ионов натрия [109].

Перевод катионита в H^+ - форму проводился *2H* раствором соляной кислоты.

В процессе синтеза смолы в реакционную смесь добавляют соли металлов переменной валентности (сернокислое железо, пирофосфат железа и т.п.). Поэтому при переводе смолы в H^+ - форму определялось в элюате и железо [117].

Полнота отмывки катионита от кислоты контролировалась по метиловому оранжевому.

Процесс сорбции меди и медноаммиачного комплекса на ктионите КУ-2-8 описывается следующими уравнениями:

$$2R\text{-}SO_3\text{-}H + Cu^{2+} \rightarrow (R\text{-}SO_3)_2Cu + 2H^+$$

$$2R\text{-}SO_3\text{-}H + [Cu(NH3)_4]^{2+} \rightarrow (R\text{-}SO_3)_2Cu(NH_3)_4 + 2H^+$$

Методика эксперимента.

Исследования по ионообменной очистке медьсодержащих сточных вод проводились на лабораторной установке, представленной на рис12.30. Диаметр стеклянных колонок - 20мм, площадь сечения - 314 мм^2 высота слоя
загрузки- 160мм, вес смолы 25г,

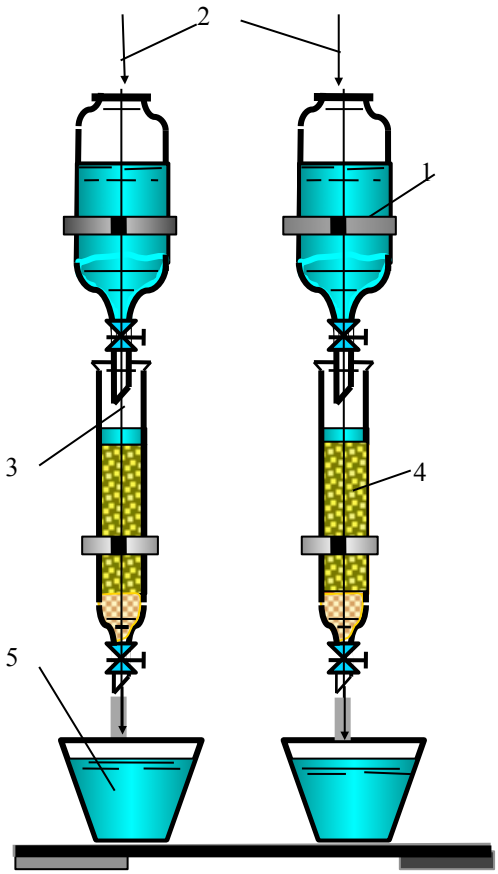


Рис12.30. Схема лабораторной установки

1 – воронка делительная; 2 – исходный сток; 3 – колонка;

Работа проводилась на натурных промывных медь- и медьаммиачных сточных, водах. Усредненный состав исходной промывной сточной воды представлен в табл. 12.20.

Табл. 12.20

Усредненный состав исходного стока

pH	Содержание меди в нефильтрованной пробе, мг/л	Содержание меди в фильтрованной пробе, мг/л	Содержание хлоридов, мг/л	Содержание: взвешенных веществ, мг/л	ХПК, мг/л
8,65	66,4	12,35	68,23	109,6	4,99

Содержание взвешенных веществ в сточных водах превышает требования, предъявляемые к ионообменникам. Поэтому на колонки сток, поступал после предварительного осветления на лабораторных песчаных фильтрах. Серия экспериментов проводилась и без предварительного осветления.

В процессе исследования осуществлялся периодический контроль состава фильтрата после катионита. В каждой пробе определялись pH, содержание меди, в средних пробах - содержание хлоридов, взвешенных веществ. Концентрация меди определялась фотоколориметрически с диэтилдитиокарбаматом натрия в фильтрованной и

нефильтрованной пробах. Фильтрование проб проводилось через бумажный фильтр "синяя лента".

Процесс ионообменной очистки стока осуществлялся до тех пор, пока концентрация меда в фильтрате не превышала 0,5 мг/л. Исследования проводились для различных условий: менялась исходная концентрации стока, скорость фильтрования,

В ходе экспериментов фиксировались объем стоков, прошедших через колонку до проскока меди, время фильтрования, Было определено количество сорбированных ионов в загрузке, рассчитан эффект очистки, Он составил 98÷99%-

Регенерация смолы.

Величина обменной емкости катионита сильно зависит от степени регенерации смолы. В каждом конкретном случае опытным путем необходимо устанавливать количество, концентрацию и скорость фильтрования регенерационного раствора, Для регенерации сильнокислотного катионита КУ-2- 8 в H^+-форме обычно применяется соляная или серная кислоты,

В исследованиях колонки выводились на регенерацию при содержании меди в фильтрате более 0,5 мг/л. Регенерация смолы проводилась серной кислотой. Такой выбор обусловлен тем, что элюаты регенерации направляются на электролиз. Наличие хлор-иона значительно ухудшает процесс электролиза, Однако использование серной кислоты имеет ряд недостатков

При десорбции возможно образование сульфата кальция, т, к. исходный сток содержит ионы кальция, В этом случае у смол резко снижается обменная ёмкость вследствие загипсовывания зёрен сорбента,

Для предотвращения этого явления при регенерации смолы применялся| слабый раствор кислоты (2-5%). Был опробован такой метод "ступенчатой регенерации», при котором изменялась концентрация регенерационного раствора от 2,5 до 10%. Скорость регенерации 2-5 м/час. Результаты исследований по регенерации катионита представлены в табл. 12.30. и на графике 12.31.

Таблица 12.30.

Десорбция ионов меди из катионита

№№ п/п	Вид регенерационного раствора	Объём регенерационного раствора, мл	Скорость регенерации м/час	Начальное содержание ионов меди в катионите, мг	Десорбировано ионов меди, мг	Степень регенерации
1.	2,5%-ный раствор H_2SO_4	500	3,0	102,52	102,5	100
2.	5%-ный раствор H_2SO_4	550	5,0	439,42	438,6	99,80
3.	10%-ный раствор H_2SO_4	250	3,0	612,15	604,2	98,73
4.	2,5%+10%-ный раствор H_2SO_4	360	2,1	298,2	294,9	98,90

Расход регенерирущего раствора уменьшается при снижении скорости фильтрования, но при этом значительно, увеличивается время регенерации смолы. Наиболее концентрированными по ионам меди являются первые порции (1/3) элюата, содержащие до 2,5 г/л, Именно эта часть и направлялась на электролиз. Последующие порции содержат от 500 мг/л до 100 мг/л

меди. Эти порции можно использовать для повторной регенерации.

Отмывка катионита от кислоты проводилась дистстиллированной водой , Расход воды на отмывку составил 5-12% от общего количества обработанного стока. Скорость отмывки: 2,0 ~ 3,0 м/час.

Таким образом, проведенные исследования показали эффективность применения ионного обмена для очистки промывных медьаммиачных сточных вод, Отсутствие хлоридов в элюате после катионита способствует процессу электролиза. Применение способа извлечения и концентрирования меди: из промывных медьаммиачных сточных вод на катионите позволяет достигнуть концентраций меди, приемлемых для её утилизации традиционными методами.

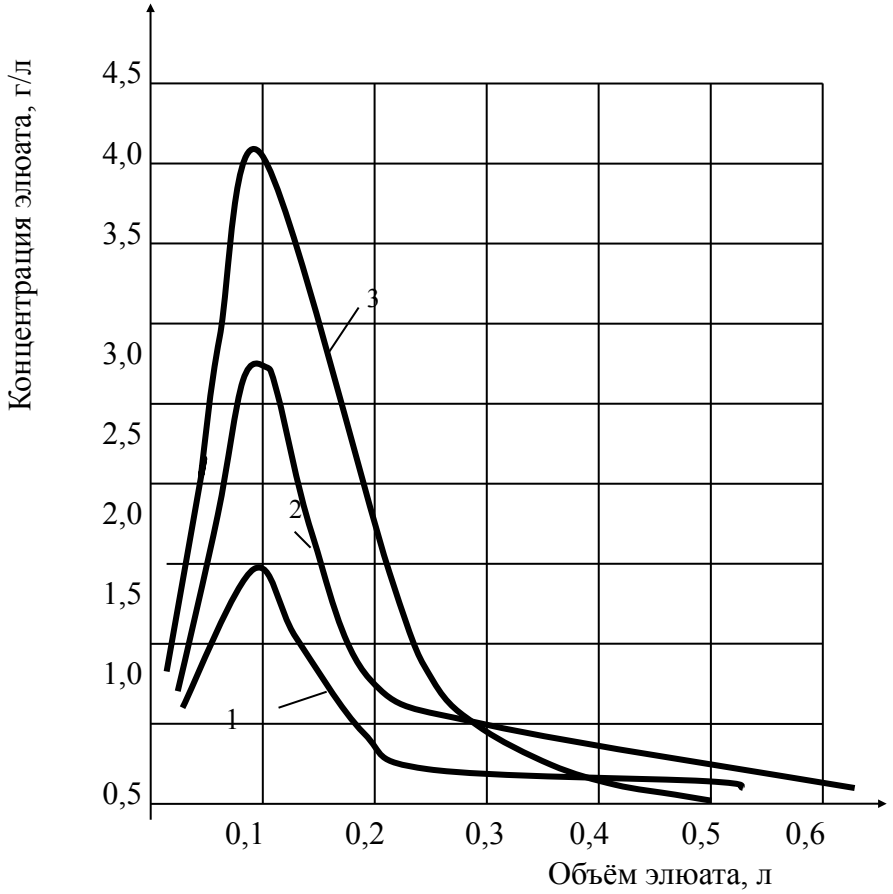


Рис12.31. Кривые регенерации

1- 2,5% H_2SO_4; 2 - 5% H_2SO_4; 3- 10% H_2SO_4;

12.10.1.7. Способы извлечения меди из элюатов.

Как известно, состав и концентрация ОТР, содержащих медь, значительно отличаются от элюатов, образующихся в процессе регенерации ионообменных смол. Отдельные игредиенты элюатов (аммиак, хлор, железо и т.п.) ухудшают работу установок, традиционно используемых дня извлечения меди из ОТР основного производства.

С целью нахождения оптимальных параметров работы установок по извлечению меди из элюатов были проведены дополнительно лабораторные исследования.

12.10.1.7. 1. Утилизация меди из элюатов после ионообменной очистки аммиакатных промвных сточных вод методом электролиза.

Медьсодержащие элюаты появляются после регенерации ионообменников в ходе очистки промывных сточных вод ППП , содержащих аммиакаты меди. Элюаты представляют собой ценное вторичное сырьё и подлежат утилизации. Одним из технически осуществимых способов утилизации является электролиз, позволяющий получить сравнительно чистую металлическую медь. Необходимым условием протекания процесса является подходящий состав электролита.

Десорбция аммиакатного комплексного катиона с ионообменной смолы производится серной кислотой 2÷10% концентрации, В ходе десорбции по даным [116] происходит следующий процесс:

$$R_2[Cu(NH_3)_4] + H_2SO_4 \rightarrow 2RH + CuSO_4 + (NH_4)_2SO_4 \quad (15)$$

Так как десорбция производится избытком серной кислоты, реакция среды, получаемого элюата сильнокислая (pH=0,5÷1,0), Для промывки плат после травленая на большинстве предприятий используется питьевая вода , содержащая катионы жёсткости.

При регенерации катионита серной кислотой кроме (15) протекают также реакции:

$$R_2Ca + H_2SO_4 \rightarrow 2RH + CaSO_4 \quad (16)$$

$$R_2Mg + H_2SO_4 \rightarrow 2RH + MgSO_4 \quad (17)$$

Таким образом, учитывая (15), (16), (17), элюат после регенерации катионитового фильтра имеет в основном следящий ионный состав: H^+, NH_4^+, Cu^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}.

Концентрация ионов меди при правильно проведенной регенерации может достигать 10÷20 г/л. [109] В случае необходимости может быть применено упаривание элюата перед электролизом. Концентрация $CaSO_4$ в элюате может достигать насыщения (2 г/л), в растворе появляется гипсовая взвесь, Это объясняется тем, что в поступающей на катионитовый фильтр промывной проточной воде концентрация кальция сравнима с концентрацией меди, а зачастую и превышает её.

Исходя из изложенного можно сделать вывод, что ионный состав элюата допускает проведение электролиза. Ванны близкого состава уже десятки лет успешно эксплуатируются в цветной металлургии, при гидрометаллургическом получении меди [118]. Особенностью элюата, как предполагаемого электролита, является низкая концентрация меди. Ряд авторов [99,119] указывают, что извлечение меди электролизом экономически оправдано при концентрации её в водных растворах порядка сотен мг/л и выше. Однако выход по току сравнительно невелик, процесс требует точного соблюдения режимов.

Существуют противоречия в, рекомендациях по оптимальной плотности тока на катоде, Так [116] рекомендуют 2-5 А/дм^2, [120] приводит значение 0,75÷1,35 А/дм^2 при выходе по току 60-90%. В [112] для мембранного камерного электролизера указывают 0,2÷0,8А/дм^2. В [118] приводится диапазон от 0,53 до 4,26 А/дм^2 с соответственным нарастанием удельных затрат электроэнергии. Существует также разница в предложенных режимах по напряжению.

Таким образом, возникает необходимость экспериментальной проверки и уточнения режимов электролиза применительно к осреднённому ожидаемому составу элюатов.

Электрохимические аспекты технологии катодного восстановления меди в кислых электролиатах достаточно хорошо изучены, а процессы апробированы.В цветной металлургии медьсодержащие продукты растворения руды дополнительно подкисляют серной кислотой после чего подвергают электролизу. Процесс ведут при перемешивании. Катоды – медные листы, аноды - нерастворимые, обычно из свинца или освинцованные,

В электролите должны отсутствовать ионы NO_3^-, Cl^- вызывающие растворение свинца анода. Кроме того хлор-ионы должны отсутствовать по соображению техники безопасности и экологической чистоты, т.к.при их окислении на аноде выделяется свободный хлор, приравнимаемый по токсичности к боевым отравляющим веществам.

На катоде восстанавливается медь:

$$Cu^{2+} + \bar{e} \rightarrow Cu^{+}$$

$$Cu^{+} + \bar{e} \rightarrow Cu$$

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$$

На аноде вначале происходит растворение свинца, так как потенциал, при котором происходит окисление свинца более отрицателен чем для ионов SO_4^{2-} и OH^-

($\varphi\ Pb^{2+}/Pb$ = -0.13 в).

Затем при взаимодействии ионов Pb^{2+}с анионом SO_4^{2-} образуется пленка из нерастворимого сульфата свинца, которая не проводит тока, На участках еще не покрытых пленкой $PbSO_4$ плотность тока резко возрастает. потенциал анода сильно смещается в положительную сторону, в порах пленки из сернокислого свинца образуется двуокись свинца

$$(\varphi\ PbO_2/PbSO_4 = 1.68)^-$$

$$Pb - 4e^- \rightarrow Pb^{4+}$$

$$Pb^{4+} + 2SO_4^{2-} \rightarrow Pb(SO_4)_2$$

$$Pb(SO_4)_2 + H_2O \rightarrow PbO_2 + H_2SO_4$$

Двуокись свинца проводит электрический ток, но защищает свинец от дальнейшего растворения, Анод становится инертным, потенциалего облагоражавается до потенциала выделения кислорода:

$$2H_2O - 4e^- \rightarrow 4H^+ + O_2 \quad (18)$$

или суммарно с катодным процессом;

$$2Cu^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2Cu + 4H^+ + O_2 \quad (19)$$

В молекулярном виде:

$$2CuSO_4 + H_2O \rightarrow 2Cu + H_2SO_4 = O_2 \quad (20)$$

Перенапряжение кислорода на двуокиси свинца велико. По мере уменьшения в растворе концентраций ионов меди. концентрационная поляризация катода возрастает. напряжение на ванне к концу электролиза превышает 2V.

Как видно из [118,119] помимо выделения меди на катоде в растворе происходит накопление серной кислоты. Этот дополнительный эффект имеет положительное значение. Такой обогащенный серной кислотой элюат может быть использован повторно.

Нежелательной примесью в электролите является железо. Ионы железа (II) при электролизе окисляются на аноде до железа(III), а последнее снова восстанавливается на катоде до железа(II), снижая тем самым выход меди по току.

Как было указано выше, присутствие хлор-иона в электролите недопустимо. Поэтому для регенерации катионитового фильтра., если предполагается последующая утилизация меда путем электролиза, применять соляную кислоту нельзя.

Экспериментальная часть. Описание установки

Электролиз элюатов производится на лабораторном бездиафрагменном электролизере с пластинчатыми электродами (см.рис. 12.32). Объём электролизёра 0,4 дм^3 до переливной

кромки. Материалл стенок - листовое оргстекло. Отношение площадей катодов и анодов *Sк : Sа.=1,* площадь катодов *Sк*=2,22дм^2 .

Материал катодов листовая медь М2 ГОСТ 495-77. Материал анодов листовой свинец

В электролизёре с помощью химического насоса осуществлялась принудительная циркуляция электролита, обеспечивавшая восходящую скорость между электродами порядка 1 см/с. Постоянный ток от полупроводникового выпрямителя с регулятором и напряжением на электродах замерялись приборами М2018.

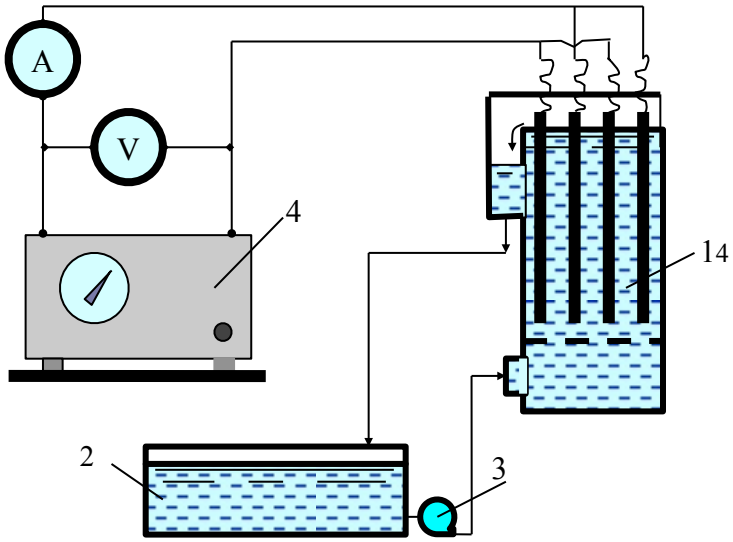


Рис. 12.32. Схема опытной установки для электрохимического извлечения меди

1- проточный электролизёр (с нерастворимыми анодами); 2 – ёмкость для раствора; 3 – циркуляционный насос; 4 – выпрямитель.

Подготовка электролита.

Поскольку процессы ионообменной очистка и регенерации производились на лабораторных колонках, объём полученных элюатов и их концентрация по меди, оказались невелики. Обычно они составляли 0,35÷0,7 дм^3 при концентрации общей меда порядка 0,5÷1,2 г/л. Поэтому, для объективного исследования процесса готовился ряд модельных растворов с учётом сопутствующих ионов. Модель элюатов приготавливалась из расчета кратности концентрирования на катионите $K_к$=20÷100, концентрации $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$по меди в исходном промывном сбросе перед катионированиэм 100 мг/л. концентрации в нём ионов Ca^{2+} также 100 мг/л. Концентрация ионов водорода в моделях элюатов доводилась серной кислотой до pH=0,5÷0,8. Ион NH^{4+} вводили перед подкислением в виде 25%-ного раствора аммиака в количестве, эквивалентном содержанию меда по аммиакату.

Модель элюата представляла собой пульпообразную жидкость голубовато-серого цвета, подобную натурному алюату.

Подготовка электродов.

Перед электролизом медные катоды тщательно зашкуривались мелко-зернистой наждачной бумагой обезжиривались этиловым спиртом и взвешивались с точностью до 0,01г.

Свинцовые аноды предварительно прорабатывались при плотности тока 2 А/дм^2 в 10%-ном раствора Na_2SO_4 при pH=1 с целью наращивания защитной плёнки двуокиси

свинца.

Описание опытов.

Электролиз производился при постоянной плотности тока и изменяемом вацряжении на элоктролизёре. Типичный график изменения параметров по ходу процесса представлен рис. 12.33. Катодная плотность тока в опытах принималась из ряда рекомендуемых различными источниками [116, 118, 119].

Электролиз в зоне малых (0,5÷1,2г/л) концентраций вели на элюатах, полученных из натурного стока, в зоне 2÷10г/л на модельных электролитах. Концентрации меди по ходу процесса определялась колориметрическим методом.

При сравнительно высоких плотностях тока медь сразу выделялась из электролита в виде шламовидого осадка, что говорит о сильной поляризация катода при данных концентрациях меди.

Таким образом, извлечение мода из элюатов после катионитовых фильтров, благодаря принятой технология концентрирования упрощается ввиду низкой концентрации хлор-ионов.

Процесс электролиза идет устойчиво при следующих режимах (растояние между электродами - 10 мм):

- катодная плотность тока - до 1 А/дм^2
- напряжение на электролизере - 1,82-2.25V
- скорость восходящего потока в межэлектродном пространст- I см/сек

Установлено, что для принятой технологии и характерного элаюата оптимальными являются следующие параметры:

- плотность тока на катоде -0,225-0,3А/дм^2
- напряжение на электродах -1,85-2,15V
- продолжительность электролиза -до 6 часов
- расстояние между электродами -не менее 8 мм
- скорость в межэлектродном пространстве восходящего потока элюата -не менее I см/сек

Процесс должен заканчиваться при скачке напряжения свыше 2,25-2,4V и бурном выделении водорода на катоде,. Указанным параметрам процесса соответствует появление рыхлого шламовидого осадка губчатой меди.

Отмечено, что применение нерастворимых анодов из свинца ГОСТ 5.1768-72 или освинцованного гальваническим путём металла обеспечивает устойчивость процесса.

При незначительной концентрации меди в элюате необходимо его концентрирование путём упаривания. Перед упариванием желательно отстаивание с декантацией для удаления гипсовой взвеси.

Конструктивные размеры аппарата могут быть приняты по данным справочной и нормативной литературы,

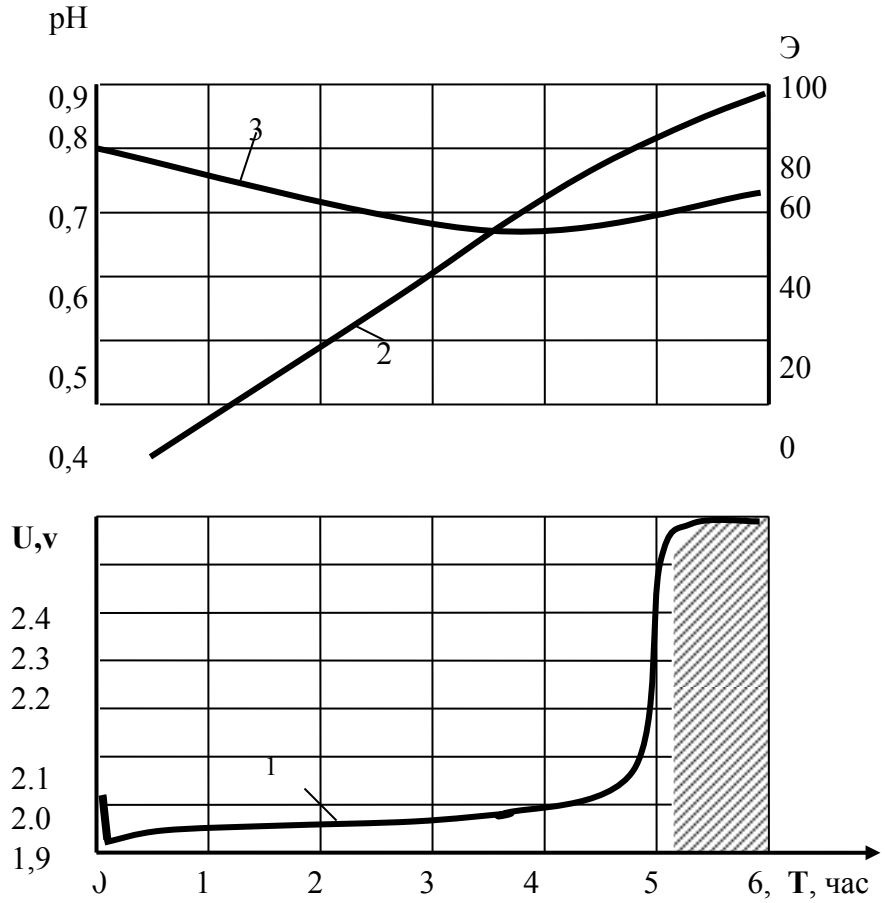


Рис.12.33. Типичные кривые изменения параметров при электролизе медьсодержащих стоков

Плотность тока - 0,300 А/дм^2, начальная концентрация меди – 10 г/л
U –напряжение,V; Т –время электролиза, час; Э – эффект извлечения меди,%;
pH – водородный показатель элюата.
1- кривая напряжения; 2 – кривая эффекта извлечения; 3 – кривая pH.
Штриховкой обозначен участок неустойчивого ведения процесса с преобладанием электролиза воды. Электролиз прекращён при появлении

Для уменьшения поляризационных явлений необходима высокая турбулентность в межэлектродном пространстве, которая достигается рециркуляцией или другими техническими решениями,

Следует иметь ввиду, что процесс электролиза сопровождается следующими нежелательными явлениями:

- сильной катодной поляризацией, особенно в зоне низких концентраций меди;
- металлическая медь при плотностях тока на катоде выше 1А/дм^2 может восстанавливаться в виде шламовидного осадка, что усложняет её выделение;
- в конце процесса электролизёр выделяет значительные количества гремучего газа.

12.10.1.7. 2 Исследование процесса извлечения меди из меднохлоридных ОТР и элюатов методом цементации.

В основе метода цементации лежат окислительно-восстановительные реакции. Химическую активность металлов в окислительно-восстановительных реакциях характеризует ряд напряжений. Каждый металл в ряду напряжений обладает способностью

вытеснять все следующие за ним металлы из растворов их солей. Величина стандартного электродного потенциала меди равна 0,34V. Медь может быть вытеснена из раствора её солей железом,цинком, алюминием. Стандартные потенциалы этих металлов равны соответственно -0,44V; 0,762V; 1,67V.

При погружении в медьсодержащие растворы стальных стружек происходит окислительно-восстановительная реакция, описываемая уравнением:

$$Cu^{2+} + Fe0 \rightarrow Cu + Fe^{2+}$$

Металлическое железо восстанавливает катион меди(II) до свободного металла, имеющего вид красной губчатой массы. Эффективность восстановителя оценивается его окислительно- восстановительным потенциалом. Если окислительно- восстановительный потенциал мал, процесс восстановления протекает медленно (на железе), если высок – бурно (на алюминии).

Основными задачами лабораторных исследований были:

-проверка метода цементации на растворах базового предприятия;

- определение оптимальных условий процесса;

-выявление технологических свойств отработанного «цементного» раствора с целью его дальнейшего использования в качестве реагента в процессах очистки сточных вод.

В процессе лабораторных исследований определялись концентрации меди и железа в начале и конце опыта по методикам ОСТ 107.460.092.004.01-86 и ОСТ 107.460.092.001-86.

Осреднённые результаты опытов по цементации с использованием в качестве восстановителя стальных стружек приведены в табл 6.2.

В процессе исследований установлено:

- эффективность извлечения меди из растворов методом цементации достаточно высока;
- процесс цементации следует проводить в кислой среде (pH=1÷2) с концентрацией меди не превышающей 60г/л;
- в присутствии азотной кислоты осаждение меди не происходит;
- в процессе цементации на железной с тружке в растворе накапливается

железо (II), которое с успехом может быть использовано в качестве реагента-восстановителя в процессе очистки сточных вод.

Обсуждение результатов лабораторных исследований.

Проведённые исследования позволили уточнить границы приемлемости «попутной» технологии обработки промывных сточных вод, содержащих аммиакаты меди в рамках РТ.

Показана целесообразность и высокая эффективность использования ОТР в процессах обработки сточных вод, содержащих медь.

Выполненные исследования позволили утвердиться в правильности выбранного технического решения: возможности извлечения и концентрирования комплексных соединений меди из промывных стоков ионообменниками.

Исследования способов извлечения меди из элюатов и концентратов методами электролиза и «цементации» показали хорошие результаты.

В ходе исследований намечены границы сквозного производственного эксперимента. На действующих очистных сооружениях.

Производственная проверка технологии совместной обработки промывных

сточных вод, загрязнённых хромом (VI) и аммиакатами меди.

Производствееная проверка осуществлялась на технологической линии базового предприятия, показанной на рис. 12.33.1.

Промывные сточные воды, содержащие аммиакаты меди с концентрацией до 150 мг/л общим объёмом V=10-11м^3/час и промывные хромсодержащие сточные воды V=20-31м^3/час, минуя усреднитель и смеситель попадают непосредственно в ресктор восстановления хрома(VI) в зону активного перемешивания, т.е. под мешалку. В качестве реактора используется стандартный химический аппарат, оборудованный лопасной мешалкой., выполненный из нержавеющей стали, ёмкостью 5м^3.

Обработка стоков осуществлялась «попутно» с хромпромывными стоками по ранее сложившейся технологии. В реакторе с помощью системы автоматического регулирования (САР) поддерживается кислыми ОТР величина pH=2.5÷27, а в отсутствии их – серной кислотой. При этом медноаммиачные комплексы разрушались и в условиях значительного разбавления больше не рекомбинировалиь. Присутствующая в реакционной системе одновалентная медь окислялась до двухвалентной, восстанавливая хромVI), частично уменьшая расход восстановителя, содержащегося в кислых ОТРт или товарном реагенте-восстановителе. Полнота восстановления хрома(VI) контролировалась с помощью стандартной САР, доработанной по а.с. 956434.

Обработанная смесь стоков из реактора восстановленя хромстоков направлялась в нижнюю зону реактора нейтрализации всех видов сточных вод. Смесь токов в реакторе подщелачивалась до pH=8,2÷8,5. Поддержание pH в реакторе осуществлялось САР,аналогичной в реакторе-восстановителе хромстоков. Места чувствительных элементов САР указаны на рис. 12.33.1.

В качестве щелочного реагента используется смесь щелочных ОТР, а в их отсутствии – раствор извести «пушонки».

После реактора-нейтрализатора обработанные сточные воды направлялись в оборудованные встроенной камерой хлопьеобразования и полочными вставками вертикальные отстойники V=200м^3 на. осветление. Осветлённая вода частично направлялась на доочистку , частично сбрасывалась в канализацию. Осадок из отстойников обезвоживался на вакуум-фильтрах БОУ-5-1,75. Обезвоживание осадка дополнительных затруднений не вызывало.

Эффективность совместной очистки сточных вод, содержащих аммиакаты меди и хром (VI), проверялась серией сквозных экспериментов. Точки отбора проб указаны на .. рис. . 12.33.1. Результаты анализов сведены в табл. 12.30.1

При соблюдении службой эксплуатации основного производства и очистных сооружений технологических требований эффект очистки по всем контролируемым параметрам достаточный.

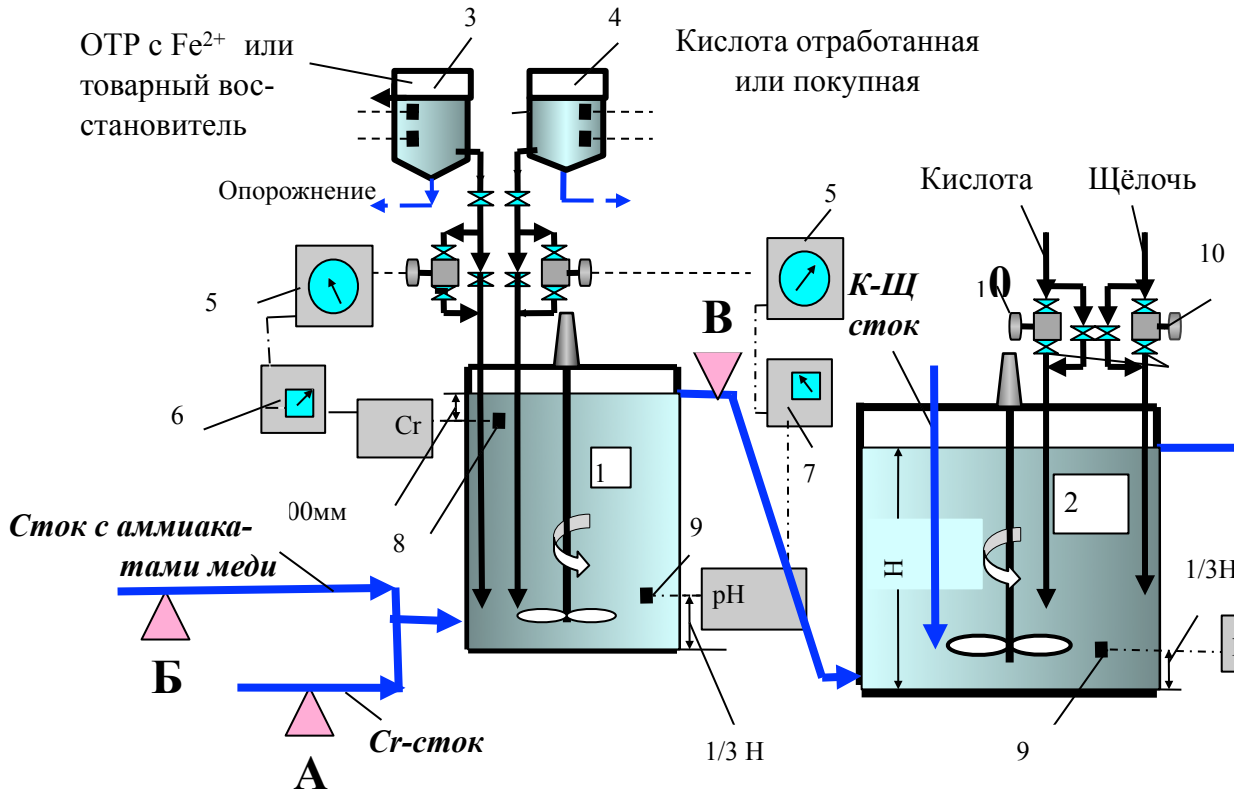


Рис. 12.33.1. Технологическая линия для опытно-производственной проверки
содержащих хром(VI) и аммиакатную медь с нанесением то
1 – реактор хромстоков; 2 – реактор нейтрализации всех видов сточных вод; 3 - дозатор
товарный восстановитель ; 4 - дозатор кислых ОТР или резервный покупной; 5 – потенци
вторичный прибор pH –метра: 8 – первичный датчик хромметра; 9 – первичный датчик pH
механизм с пневмозадвижкой

Таблица 12.30.1

Результаты анализов сквозных экспериментов

№ эксперимента	Точка А $q_{ср}$=38,6 м³/ч		Точка Б $q_{ср}$=11,5 м³/ч			Точка В $q_{ср}$=50,1м³/ч					Точка Г $q_{ср}$=276 м³/ч					
	pH	Cr(VI),мг/л	pH	Cu, нефидь-трованная,мг/л	Cu, фидь-трованная,мг/л	pH	Cr(VI),мг/л	Fe, мг/л		Cu*, мг/л	pH	$Cr_{общ}$, мг/л	$Fe_{общ}$,, мг/л	Cu, мг/л		pH
								$Fe_{общ}$	Fe(II)					$Cu_{общ}$,	$Cu_{фильтрова}$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	6,0	8,4	8,3	22,9	3,1	2,1	отс	34,4	3,3	27,9	8,2	13,7	40,1	38,1	0,02	8,1
2	7,1	9,1	8,6	49,5	5,9	2,3	отс	59,1	15,4	57,4	8,5	14,1	64,5	64,3	0,04	8,4
3	6,8	12,6	8,5	105,1	17,8	2,0	отс	59,8	15,1	112,5	8,0	18,9	72,1	122,7	0,12	8,2
4	6,3	7,2	9,1	152,3	33,8	2,0	отс	85,9	12,1	157,3	8,1	12,4	104,3	168,4	0,21	8,0
5	6,6	19,2	9,4	170,1	35,2	2,3	отс	73,2	10,5	179,2	8,3	27,2	79,3	193,8	8,4	0,8

Рекомендации на проектирование технологии совместной очистки промывных сточных вод, содержащих аммиакаты меди и хром (VI)

Принципиальная схема технологического процесса представлена на рис. 11.33.1

При проектировании необходимо строго выполнять принципы «рациональной» технологии (РТ)

1. Промывные сточные воды, содержащие хром (VI) и аммиакаты меди

формируются в совместный, а при обработке на ионообменниках отдельные потоки;

2 .ОТР выделяются в следующие потоки:

-ОТР, содержащие хром (VI);

- ОТР щелочные;

-ОТР кислые;

- ОТР кислые, содержащие восстановители; (Fe^{2+}. Sn^{2} и др.);

- ОТР кислые, содержащие сильны окислители (HNO_3 и т.п.).

3. Промывные сточные воды, содержащие аммиакаты меди в пересчёте на медь общую с концентрацией до 150 мг/л, подаются в реактор обработки промывных хромсодержащих стоков. Время контакта смеси сточных вод при pH=2,3÷2,7 не менее 5 минут.

4. Поддержание оптимальной величины pH и восстановление хрома (VI) должно осуществляться кислыми ОТР, содержащими восстановители

Во избежание окисления восстановителей в реакторе обработки хромстоков перемешивание сжатым воздухом и применение ОТР, содержащих сильные окислители, недопустимо.

5. Подачу реагентов в реактор осуществлять по отдельным трубоповодам.

6. Обработанная в реакторе смесь направляется в реактор-нейтрализатор всех видов сточных вод.

7.Приёмные резервуары ОТР, содержащие хром (VI)оборудуются механическими мешалками. В них должна предусматриваться подача кислоты и восстановителя. В случае отсутствия ОТР, содержащих восстановители, и кислых растворов, дефицит должен покрываться товарными реагентами. Использование кислых ОТР, содержащих сильные окислители (HNO_3 и др.) для подкисления недопустимо. В резервуарах должны размещаться чувствительные элементы САР по pH и наличию хрома(VI). Кислая смесь ОТР после восстановления хрома (VI) должна использоваться для подкислении промывных стоков содержащих аммиакаты меди и хром(VI).

8. Если в кислых ОТР железа (II) больше потребного на технологические нужды, в приёмном резервуаре кислых ОТР, содержащих восстановители, наряду с механической мешалкой предусматривать барботаж, для окисления избыточного железа (II) до железа (III)

9. При подборе реакторов необходимо:

- для непрерывно работающих реакторов (проточных), работающих в режиме вытеснения, принимать аппараты с рамной или якорной мешалкой,;

- для реакторов периодического действия ,работающих в режиме смесителей, принимать реакторы с турбинной или пропеллерной мешалкой.

- сточные воды и реагенты вводить в нижнюю зону реакторов под мешалку;

- отвод сточных вод в проточных реакторах осуществлять в верхнем уровне реакторов;

- размещение чувствительных элементов САР осуществлять с учётом рис. 11.33.1 и а.с. 998365,956434;

- в заказных спецификациях на ёмкостное оборудование указывать размещение и диаметры подводящих и отводящих патрубков.

Рекомендации на проектирование технологии извлечения аммиакатов меди

Схема технологического процесса представлена на рис. 12.33.2 При проектировании необходимо соблюдать следующие положения:

е

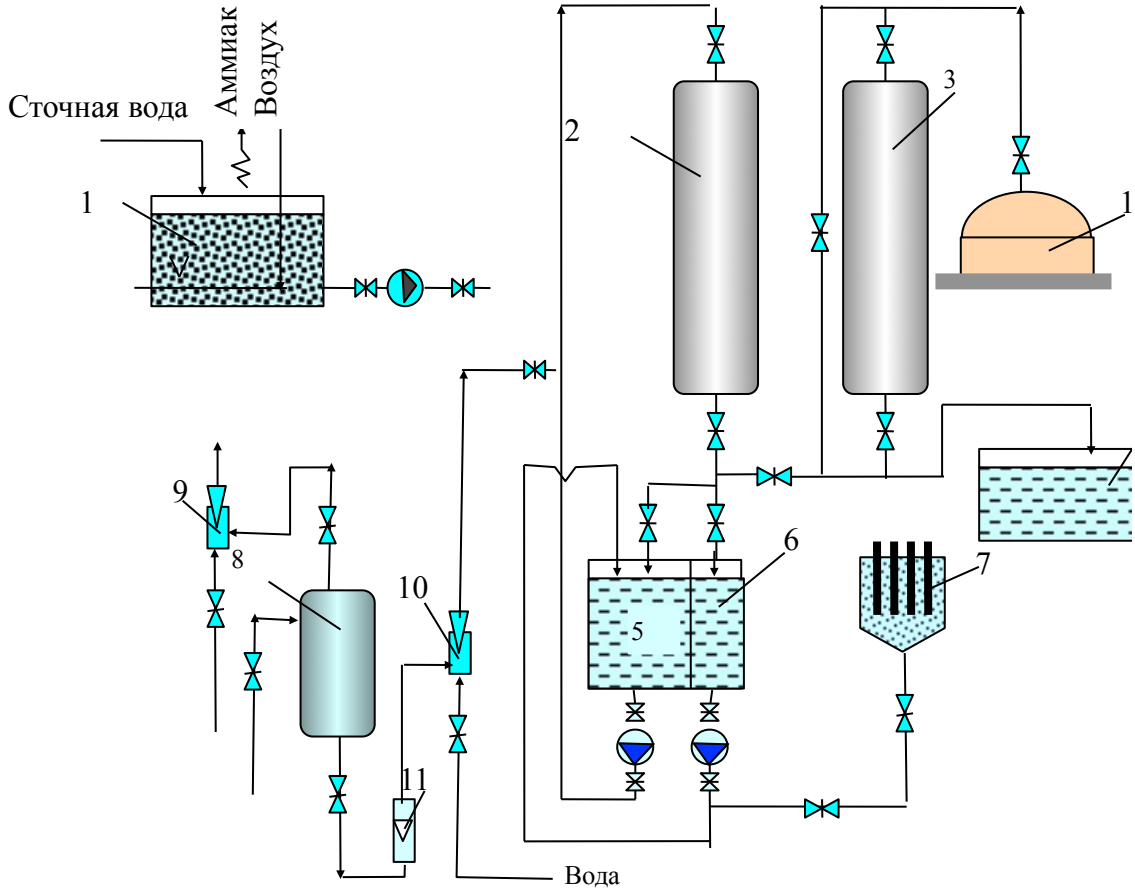


Рис. 12.33.2 Схема технологического процесса извлечения аммиактной меди из промывных уситановках

1- сборник, 2 – катионитовый фильтр, 3 – анионитовый фильтр, 4 – бак очищенной воды, 5 – сбор малоконцентрированного элюата, 5 6 – сборник концентрированного элюата, 7 – электролизёр,8 - струйный насос (эжектор), 11 – расходомер, 12 – реагентное хозяйство для регенерации ионообме фильтров.

1. Промывные сточные воды, содержащие аммиакаты меди, должны быть выделены в отдельный поток. Концентрация аммиакатов меди (по меди общей) не должна превышать 150 мг/л.

2. Сточные воды должны направляться в приёмны й резервуар. Сборник-усреднитель оборудуется устройством для отдувки аммиака, т.к. выделяющийся из сточных вод аммиак образует газовые пузыри в загрузке катионитового фильтра, нарушая его работу. Интенсивность подачи сжатого воздуха 8-10 л/сек.м^2. Время отдувки 0,25÷0,5 часа. Приёмный резервуар должен быть оборудован вентиляционной системой с фильтровальными вставками для задержания аммиака.

3. Из приёмного резервуара сточные воды направляются на катионитовые фильтры, где происходит сорбция комплексных ионов меди.

4.Регенерация катионитовых фильтров производится раствором серной кислоты. Операции взрыхления и отмывки катионита производятся традиционным способом.

5. Концентрированный элюат (0,25÷0,3) всего объёма направляется в сборник концентрированног элюата.

6.Концентрированный элюат катионитового фильтра направляется в электролизёр для катодного извлечения меди и восстановления серной кислоты.

7. Электролиз должен проводится при непрерывной циркуляции элюата. Отработанный элюат подаётся в сборник отработанной кислоты реагентной схемы очистки.8. При необходимости для регенерации используют свежеприготовленный раствор кислоты.

9. При осуществлении оборотной системы в воде будет происходить накопление анионов. Продувка ситемы может быть осуществлена включением в схему анионитовых фильров.

10. В случаях наличия в сточных водах взвесей и др. соединений, ухудшающих работу ионообменников, в технологической схеме предусматривать механические и сорбционные фильтры.

Технологические параметы для расчёта и проектирования

Параметр	Значение параметра
Загрузка катионитовых фильтров (марка катионита)	КУ-2-8,ГОСТ 20298-74
Высота загрузки,м	1,4-2,0
Скорость фильтрования сточных вод, м/час	2-5
Рабочая обменная 1мкость катионита, г-экв/м^3	950-1000
Потери напора в фильтре,м	5-7
Концентрация регенерационного раствора,% H_2SO_4	5-6
Скорость подачи регенерационного раствора, м/час	2-2,5
Скорость подачи воды при взрыхлении катионита, м/час	9-10
Продолжительность взрыхления,мин	8-10
Удельный расход воды для отмывки катионита после регенерации, м^3/м^3 ионита	4-5
Скорость подачи отмывочной воды, м/час	4-6
Концентрация ионов меди(II) в сточных водах, мг/л: до очистки после очистки	 100-150 0,1-0,15
Напряжение на электролизёре,V	2-3
Расстояние между электродами, мм,	8-10
Катодная плотность тока, А/дм^2	0,2-0,3

Скорость движения элюата в межэлектродном пространстве, м/сек	0,01-0,02
Продолжительность электролиза, час	5-6
Концентрация меди в элюате, г/л: до обработки после обработки	 10-20 0,5

11. Проектирование электролизёра следует проводит на основе [БЗ-79].

12. Проектирование кислотного хозяйства следует проводить аналогично как, и для установки ионообменного обессоливания воды.

13. Аппаратура, трубопроводы, арматура установки должна изготавливаться в антикоррозионном исполнении.

12.10.2. «Попутная» технология обработки промывных сточных вод, загрязнённых лакокрасочными ингредиентами

Выбор методов анализа воды

Главной задачей при выборе метода анализа был выбор таких аналитических методов, которые в соответствии с исследованиями дали бы необходимую информацию при быстроте выполнения анализа и надежности получаемых результатов.

При выборе метода анализа исходили из следующих данных: интервал концентраций определяемого компонента, требуемая точность, специфичность.

Органические загрязнения в различных пробах краскосодержащего стока присутствуют в широком интервале концентраций, отличающихся друг от друга на несколько порядков. Некоторые вещества хотя и находятся в исключительно малых концентрациях, но вызывают изменения качества воды; тогда требуются количественные данные, полученные на основании объективных химических и физических измерений.

В основном в краскосодержащем стоке органические загрязнения находятся в высоких концентрациях, определение их можно проводить макрометодами, дающими достаточно точные результаты.

При выборе метода всегда следует иметь в виду специфичность. Требования в отношении специфичности метода зависят от цели и условий анализа.

Бывают случаи, когда требуется обнаружить совершенно определенное индивидуальное вещество; в других случаях вполне достаточно определить группу веществ с одинаковым действием; во многих случаях стремятся по возможности охватить определением сумму всех органических веществ в воде или ограничиваются определением лишь тех веществ, которые характеризуют степень очистки воды, применяемой в дальнейшем для сугубо определенной цели.

Выбор показателей.

Разнообразие органических веществ, содержащихся в сточной воде лакокрасочного производства, затрудняет возможность определения каждого из них в отдельности*

Исходя из рекомендаций, указанных в п.1., степень очистки краскосодержащего стока определялась косвенным путем - методом окисления, в основном по химическому потреблению кислорода. Практически полного окисления почти всех растворимых в воде, а также многих нерастворимых органических примесей, достигают обработкой пробы раствором бихромата калия в сильно сернокислой среде в присутствии сульфата серебра в качестве катализатора и сульфата ртути в качестве маскирующего хлориды вещества

[127,128]

Из индивидуальных органических веществ до и после очистки определялись: фенол, формальдегид, меланин, ксилол, ацетон.

Определение индивидуальных органических веществ обусловливалось растворимостью их в воде, наличием этих веществ в краскоодержащем стоке (на основании данных, указанных в табл .

Определение ксилола осуществлялось колориметрическим методом, основанном на образовании окрашенного в коричневый цвет продукта взаимодействия ароматических углеводородов со смесью формальдегида с серной кислотой ((реакция А.М.Настюкова) [127].

Определение ацетона осуществлялось также колориметрическим методом. Метод основан на образовании окрашенного в красный цвет продукта взаимодействия фурфурола с ацетоном [127, 128].

Метод определения фенола основан на реакции образования азокрасителя при азосочетании фенола с диазо-п-нитроанилином:

$$NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}N{=}NCl + C_6H_4\text{-}ONa \rightarrow NO_2\text{-}C_6N_4\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_4\text{-}OH + NaCl$$

Продукт азосочетания фенола с диазо-п-нитроанилином имеет оранжевый цвет.

Физико-химическая характеристика краскосодержащего стока.

Для исследований использовали краскосодержащий стока базового предприятия. представлена в таблице12.31.

Таблица 12.31

Характеристики исследуемого стока

Показатели	Результат анализа
Температура, °С	16-22
Цвет	от жёлтого до светло-коричневого
Запах	специфичный
pH	6,30-8,45
Цветность, градус	380-2200
Прозрачность, см	3,5
Электропроводность	420-1440
ХПК, мг/л 0_2	250-2600
Фенол, мг/л	10,0-35,0
Ксилол, мг/л	25,0-40,0.
Формальдегид,мг/л	40,0-110,0
Ацетон, мг/л	20,0-45,0

Замечено, что при повышении концентрации органических веществ в стоке некоторые его показатели ухудшаются. Однако строгой кореляции между величинами не отмечено.

Ход определения Пробу сточной воды 1-10 мл, в зависимости от предполагаемого содержания фенола, помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют воду до 10 мл. 2,5мл раствора карбоната натрия и 10 мл свежеприготовленного раствора диазо-п-нитро-анилина доливают раствор водой до метки, перемешивают, сразу же переносят в кювету *f*=20 мм и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре с синим светофильтром [5].

Наличие меламина в сточной воде определялось качественно: в пробу с реактивом Швейцера прибавляли избыток аммиачного раствора гидроокиси меди. В присутствии меламиноформальдегидной смолы выпадает кристаллический осадок светло-фиолетового

цвета [125].

Определение меламина в исходном краскосодержащем стоке осуществлялось колориметрическим методом с применением гидрохлорида фенилгидразина. Метод основан на том, что при прибавлении фенилгидразина к раствору, содержащему формальдегид, в присутствии окислителя гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ происходит окисление фенилгидразина до фенилгидрозона, причем промежуточный продукт этого окисления конденсируется с формальдегидом, образуя вещество, окрашенное в оранжево-красный цвет.

Главным преимуществом метода является его большая избирательность: даже значительные количества фенола, ацетона и т.п. совершенно не отражаются на окрасках, получаемых с различными количествами формальдегида [127]

В осветленной вода формальдегид определялся качественно.

Проба с резорцином. Смешивают I каплю 0,5%-ного раствора резорцина с 1 мл исследуемой воды. Выливают смесь по стенке в наклоненную пробирку, содержащую 2-3 мл концентрированной серной кислоты. На поверхности раздела жидких фаз появляется красно-фиолетовое окрашивание. Затем в водном слое появляется белый осадок, цвет которого постепенно переходит в красно-фиолетовый. Этим методом открывается незначительные количества формальдегида. Для более полной характеристики качества осветленной воды, кроме органических загрязнений, определялись до и после очистки pH, цветность, прозрачность, электропроводность; после очистки - жесткость

$$Fe_{общ},\ Cr^{6+},\ Cu^{2+},\ Cl^{-},\ SO^{2-}.$$

Определение осуществлялось по известным методикам [127].

Обработка сульфатом алюминия

Пробу стока лакокрасочного участка обработали раствором сульфата алюминия (доза коагулянта - 80 мг/л). Процесс коагуляции проводили при pH= 7,5 с доведением pH до нужной величины 5% -ным раствором извести.

Пробы после обработки коагулянтом и известью тщательно перемешивали в течении 10 мин. Отстаивание производилось в течение 1,5 часа. Результаты анализа представлены в таблице12.32.

Таблица 12.32.

Результаты обработки краскосодержащего стока коагулянтом и известью

№№ п/п	Показатели	Исходный краскосодержащий сток	Обработанный краскосодержащий. сток
I.	pH	7,25	7,5
2.	Содержание ксилола, мг/л	48,3	30,0
3.	Электропроводность	1020	1200
4.	Цветность, гред.	1925	288,0
5.	ХПК, мг/л 0_2	3440	3000
	Наличие формальдегида* (качеств.)	+	+

Примечание: * наличие – (+)

Обработка отработанным травилъным раствором гальванического производства.

Установлено, что объёмы стоков цеха покраски и гальванического цеха относятся как I:8 . Такое соотношение стоков и было принято в процессе проведения экспериментов.

Была проверена возможность очистки предварительно смешенных стоков цехов

отработанным травильным раствором и схема очистки с предварительно обработанным стоком цеха покраски.

В связи с тем, что в состав отработанного травильного раствора входят свободная соляная кислота, различные соединения железа и ионы тяжелых металлов, методики определения активной части хлорного железа в нем не разработано. Поэтому дозы коагулянта принимались в % от объема обрабатываемой жидкости. При проведении эксперимента использовался отработанный травильный раствор 10%-ной концентрации. Применяемые дозы коагулянта лежали в пределах от 0.4 до 8,4%. Время контакта - 20 минут.

Введение в сток, содержащий лакокрасочные материалы, отработанного травильного раствора привело к ощутимому снижению цветности и сухого остатка, повысилась прозрачность стока.

Опробована в лабораторных условиях схема очистки общего стока цеха гальванизации с предварительно обработанным стоком покрасочного цеха. Порядок проведения экспериментов следующий: в цилиндр объемом 250 мм отбирали 30мл лакокрасочных стоков, обрабатывали их различными дозами отработанного травильного раствора, выдерживалось время контакта, а затем к этому объему жидкости приливали 210 мл общего стока цеха гальванизации и доводили pH этого раствора до 1-10 известковым молоком. Смесь отстаивалась различное время.

В ходе эксперимента определены оптимальная доза отработанного травильного

раствора и время его контакта со стоком цеха покраски.Результаты исследований представлены на графиках рис. 12.34 -.12.36.

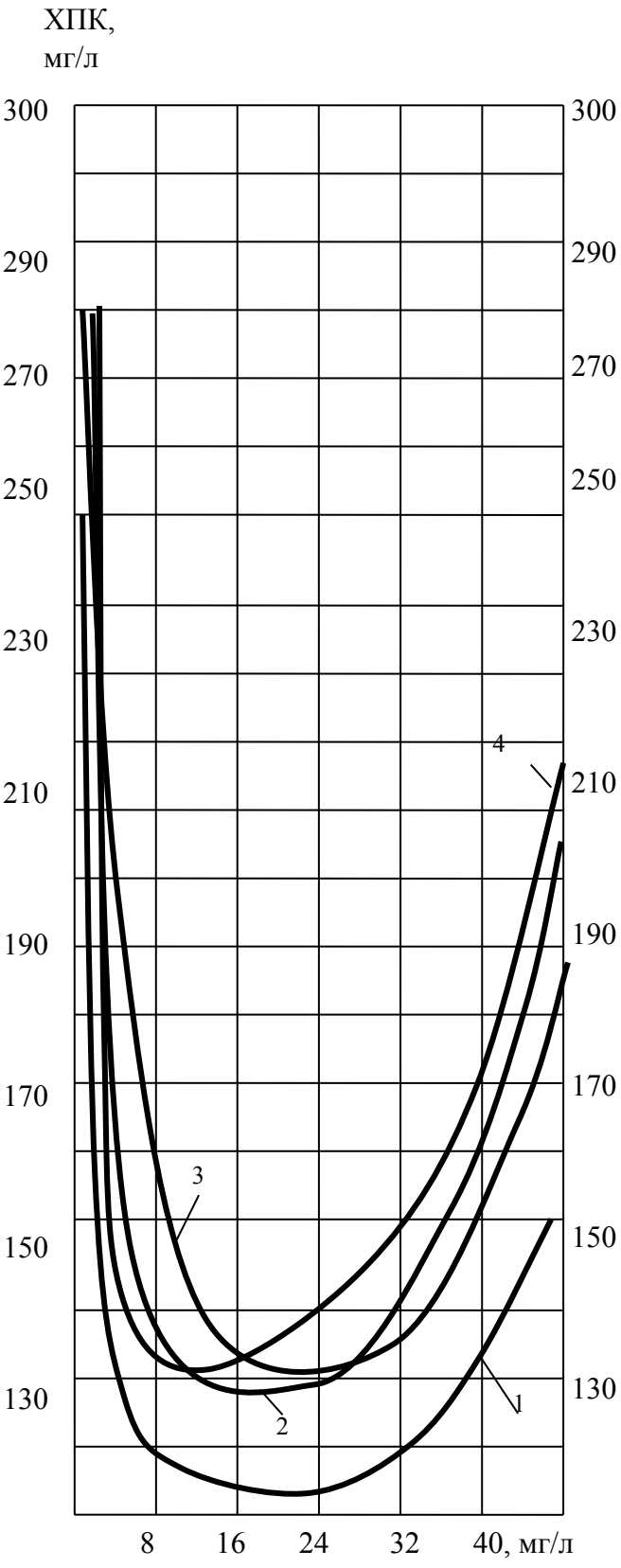


Рис.12.34 Зависимость изменения цветности от дозы коагулянта при его концентрации 1 – 1%, 2 – 2%, 3-3%.

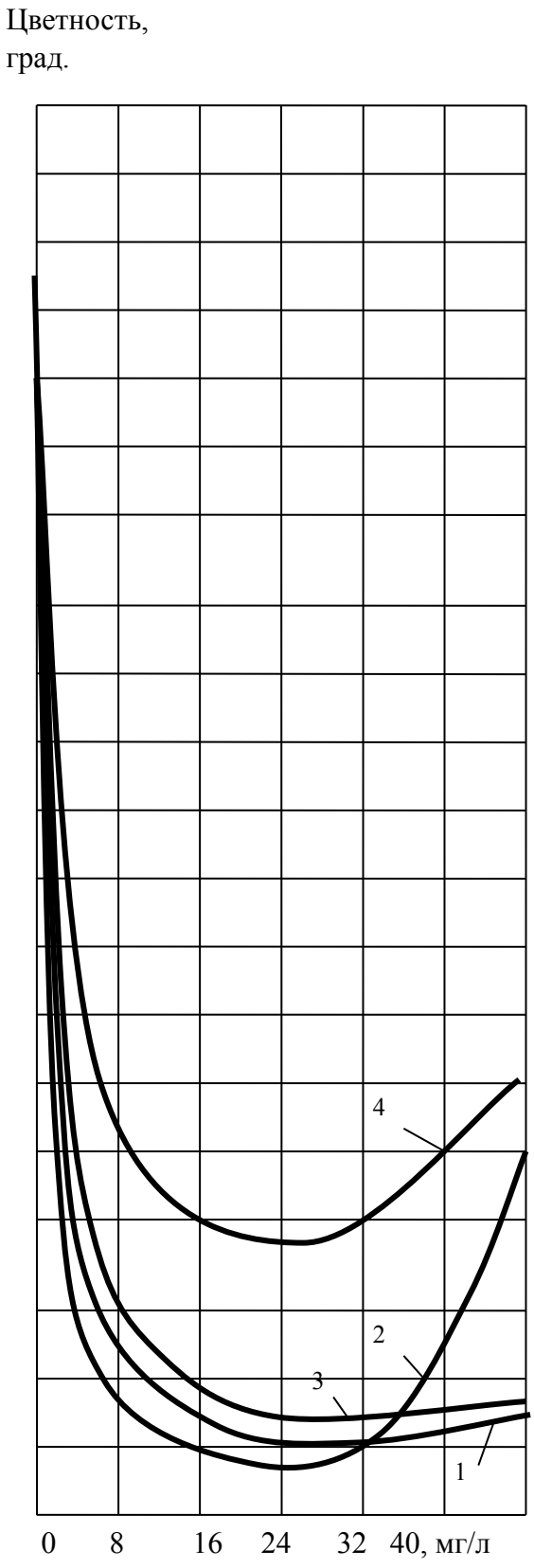


Рис. 12.35. Зависимость изменения ХПК стоков от дозы коагулянтов при его концентрации 1 – 1%, 2 – 2%,

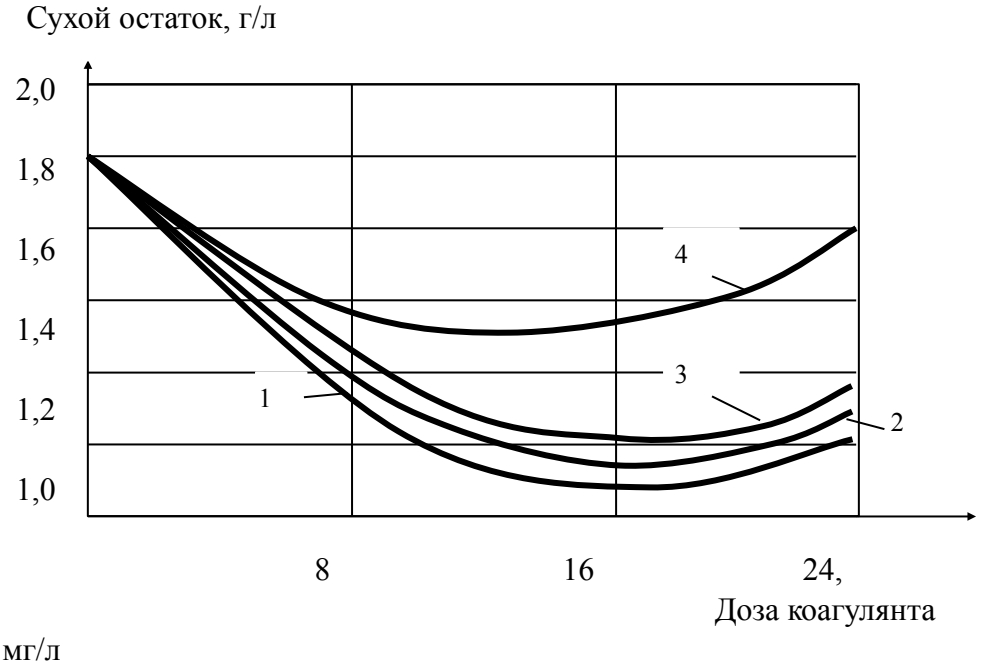


Рис.12.36. Зависимость изменения концентрации сухого остатка от

Основы технологического процесса.

Окисление и восстановление растворенных в воде примесей.

В отработанном травильном растворе присутствуют; хлорное железо (*.FeC1₃*) до 80 г/л, хлористое железо (*FeCl₂*) до 100 г/л, *CuCl₂* и *CuCl* до 90г, свободная *HCl*. (pH раствора 0,5÷1,0).

$$FeC1_3+Cu \rightarrow FeCl_2+ CuCl$$
$$FeCl_3+ CuCl \rightarrow FeCl_2+ CuCl_2$$
$$FeCl_3+3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3+3HCl$$

Обработка хромсодержащего стока солями железа по сравнению с традиционными товарными реагентами имеет следующие преимущества:

- заблаговременный перевод железа (II) в железо (III), что повышает эффективность сорбции органических загрязнений;
- более широкая зона оптимальных значений pH среды;
- большая прочность и гидравлическая крупность хлопьев;
- позволяет катализировать окисление фенола и других органических соединений;
- меньший расход.

Восстановление хрома (VI) до хрома (III) протекает с высокой скоростью.

Одновременно происходит окисление железа ((II) до железа (III). Обработка хромсодержащих сточных вод отработанным травильным раствором осуществляется по реакции:

$$Cr_20_7^{2-} + б\ Fe^{2+} + 14\ H^+ \rightarrow 6\ Fe^{3+} + 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

Установлено, что большинство органических веществ окисляется бихроматами до CO_2 и H_2O по меньшей мере на 95-98% [129].

Например, алифатические углеводороды окисляются с разрывом углеродной цепи с образованием преимущественно кислот. При этом в значительных количествах получается конечный продукт окисления диоксид углерода

Для усиления эффекта окисления после смешивания смесь краскосодержащего и хромсодержащего стоков подвергают отдувке. При этом происходит дополнительное окисление органических веществ кислородом воздуха [128] Например, относительно легко окисляются кислородом воздуха фенолы. При взаимодействии с кислородом фенолы претерпевают глубокие структурные превращения гидроксилируются, образуют хиноны, оксихиноны, карбоновые кислоты. Совместное с отдувкой окисление фенолов хромовыми смесями приводит к образованию диоксида углерода и воды [131,132]. Альдегиды легко окисляются даже кислородом воздуха;

$$H_2C{=}O \xrightarrow{i} H\,COOH$$

Кетоны окисляются более сильными окислителями Гомологи бензола при действии окислителей превращаются в ароматические кислоты.[132]. Спирты окисляются кислородом воздуха в присутствии медных и других катализаторов.

Во всех случаях первичные спирты дают альдегиды (при дальнейшем окислении кислот), вторичные спирты – кетоны, которые могут быть окислены до двух кислот о разрывом углеродной цепи

Сорбция органических веществ на поверхности неорганических сорбентов

После смешения краскосодержащего стока с хромсодержащим (в соотношений 1:1) и отдувкой pH смеси доводят до 3,8 ÷ 4,0.

При отдувке окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} протекает практически до конца;

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^{+} \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H^2O$$

Величина pH=3,8÷4,0 обеспечивает наиболее благоприятные условия процесса образования хрома (Ш)и гидроокиси железа (III).

Оставшаяся часть недоокисленных органических примесей и промежуточные органические вещества, образовавшиеся в процессе окисления, сорбируются на поверхности гидроокисей металлов.

Процесс сорбции на гидроокиси железа (III) органических загрязнений протекает в отсутствии конкуренции за адсорбционные участки, т.к. ионы других металлов (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}) начинают сорбироваться на оксигидратах соответственно при значениях pH выше 4, 5, 6, 8.

Коагуляция и соосаждение органических веществ при совместной обработке со стоками гальванического производства.

После завершения отдувки и сорбции смесь краско- и хромсодержащего стоков смешивали с кислотно-щелочным стоком в соотношении 2:5, подщелачивали известковым молоком до pH= 8,0 ÷ 8,5, перемешивали в течение 10 минут. В этом случае pH =8,0÷ 8,5 обеспечивает благоприятные условия дай коагуляции и образования гидроокиси оставшегося железа (П).

В среде с достаточным щелочным резервом коагуляция происходит более эффективно.

Вводимая известь проявляет также коагулирующее действие, а нерастворимые частицы являются центрами хлопьеобразования.[135].

Действие коагулянта в воде сводится к трем основным процессам: собственно коагуляции, сорбции, соосаждению.

В результате сорбции на поверхности продуктов гидролиза коагулянта наступает обесцвечивание окрашивающих веществ.[71].

Совместная обработка с кисло-щелочными стоками обеспечивает также благоприятные условия для очистки стоков, т.к. установлено, что при совместном осаждении двух или нескольких ионов металлов при одной и той же величине pH достигаются лучшие результаты, чем при осаждении каждого из металлов в отдельности. При этом образуются смешанные кристаллы и происходит адсорбция на поверхности твердой фазы ионов металлов, благодаря чему достигается более полная очистка, чем это можно ожидать , исходя из величины растворимости образующихся при этом соединений [132].

Адсорбированная на оксигидратах органика удаляется методом осаждения в отстойных сооружениях.

Описание проведения опытов.

Для отработки режимов технологического процесса очистки исследования были условно разбиты на три этапа:

- на первом этапе выяснялся эффект окисления органических веществ хромосодержащим стоком и кислородом воздуха (при отдувке);
- на втором этапе - эффективность адсорбции органических веществ на образовавшихся гидроокисях металлов;
- на третьем этапе - процессы коагуляции и соосаждения совместно со стоками гальванического производства.

Подготовительные работы.

В хромосдержащем стоке предварительно была определена оптимальная концентрация хрома (VI), при которой наиболее эффективно протекают процессы окисления. Для этой цели в хромпромывной сток добавляли хромконцентрированный сток до значений

Cr^{6+}= 25, 50, 75, 100, 125, 150 мг/л. В каждую пробу с известным содержанием Cr^{6+} вводили рассчитанное количество отработанного травильного раствора хлорного железа, доводили pH до 1,5-2,0. Для подкисления использовали серную кислоту.

Обработанный таким образом хромсодержащий сток перемешивали в течение 1-2 минут и смешивали с краскосодержащим стоком в соотношении 1:1. Зависимость эффекта окисления от концентрации Cr^{6+} определялась по содержанию фенола (легкоокисляемого вещества) в исходном стоке и смеси с хромсодержащим. стоком.

В результате установлено, что оптимальной концентрацией хрома (VI) в хромстоке является 100÷120 мг/л (см. рис. 12.36).

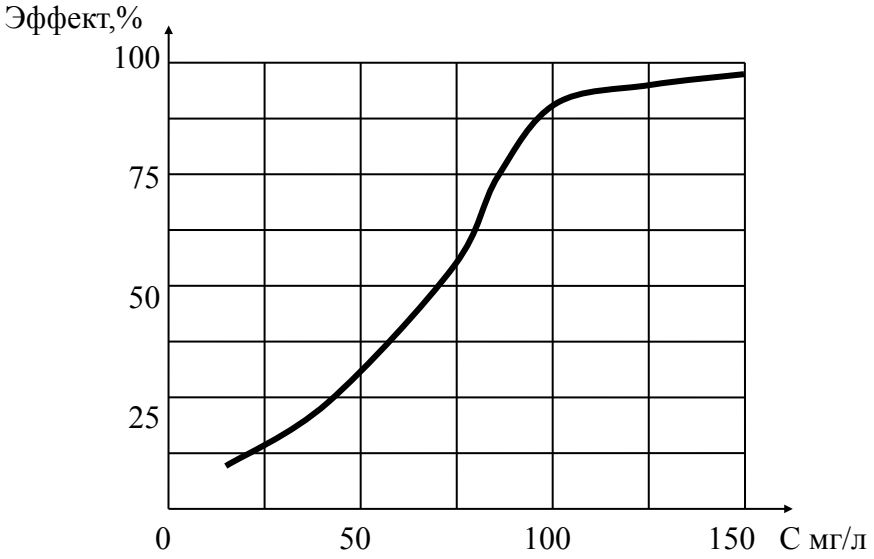


Рис.12.36.. Зависимость эффекта окисления от концентрации хрома в хромстоке

Первый этап.

Пробу краскосодержащего стока (6;5 л) смешивали с хромсодержащим стоком (1:1), в хромоодержащий сток предварительно вводили рассчитанное количество травильного раствора; при необходимости смесь подкисляли серной кислотой до pH =1,5÷2,0. Далее смесь стоков подвергали отдувке воздухом в течение 30 мин. Основные результаты опытов первого этапа сведены в таблицу 12.33.

Таблица 12.33

№№ п/п	Показатели	Исходный краско-содержащий сток	Смесь стоков после окисления	Эффект очистки
I.	pH	6,9	2,8	_
2.	ХПК, мг/л O_2	1580	640	19,0*
3.	Фенол, мг/л	155,0	13,6	82,0
4.	Ацетон, мг/л	25,0	28.0	28,0

Примечание:* Эффект очистки определен без учета ХПК в исходном хромсодержащем стоке и травильном растворе.

При отдувке смеси воздухом кроме окисления органических примесей происходит выделение из воды избыточного количества углекислого газа, образование на поверхности газовых пузырьков зародышей твердой фазы продуктов гидролиза, а также специфическое механическое перемешивание воды пузырьками воздуха. Кроме того, при отдувке образуется устойчивый слой пены. Способностью создавать пену обладают различные ПАВ, находящиеся в краскосодержащем стоке (спирты, моющие средства и т.д.). На основании этого следует, что часть органических примесей СПАВ) уносится в пенный продукт.

Второй этап.

После отдувки смесь стоков переносили в колбу, подщелачивали 5%-ным раствором известкового молока до pH= 3,5÷4,0 и тщательно перемешивали в течение 10 минут.

Основные результаты опытов второго этапа сведены в таблицу 12.34.

Таблица 12.34.

№№ пп	Показатели	Исходный красko-содержащий сток	Смесь стоков после второго этапа	Эффект очистки, %
I.	pH	6,9	4,05	-
2.	ХПК, мг/л 0_2	1580	220	72.0
3.	Фенол, мг/л	155,0	4,6	94,0
4.	Ацетон, мг/л	25,0	3,3	74,0
5.	Ксилол, мг/л	21,5	2,43	77,4
6.	Формальдегид,мг/л	93,2	30.1	70,0

При величине pH=3,5-4,0 образуются крупные хлопья гидроокиси железа (III) на которых происходит сорбция трудно окисляемых ароматических углеводородов (ксилол, толуол), недоокисленных органических примесей (фенол, ацетон) и промежуточных органических веществ (органических кислот), получившихся в процессе окисления.

Третий этап.

После подщелачивания до pH=3,5-4,0 перемешивания в течение 10 минут смесь красko-и хромсодержащих стоков смешивали с кислотнощелочным стоком а соотношения 2:5 , подщелачивали известковым молоком до pH= 8,5-8,0 и тщательно перемешивали в течение 10 мин. После перемешивания смесь стоков отстаивалась в течении 1,5 часа,

Основные результаты третьего этапа сведены в таблицу 12.35. .

Таблица 12.35.

№№ п/п	Показатели	Исходный краскосодержащий сток	Смесь стоков после Ш этапа	Эффект очистки,%
1.	pH	6,9	8,5	-
2,	ХПК, мг/л	1580	56,0	93,0
3.	Фенол, мг/л	155.0	0,58	99,0
4.	Ксилол, мг/л	21,0	0,1	99,0
5.	Ацетон, мг/л	25,.0	1,0	92,0
6.	Формальдегид, мг/л	93,2	6,1	93,0
7.	Цветность, град.	1750	6,5	99,6

При величине pH= 8,0÷8,5 адсорбируется и осаждается оставшаяся часть органики.

После поэтапной обработки процесса была проведена серия сквозных опытов очистки краскосодержащего стока с полным анализом исходной и осветленной воды.

Данные результатов опытов сведены в таблицу12.35. и 12.36

Таблица 11.36.

.

№№ п/п	Показатели	Результаты анализов				
		Исходный краскосодержащий сток/ Осветленный сток				
1	pH	6,85 /8,5	7.1/11.8	7,9/9,4	7,6/8,8	7,6 /8,4
2.	ХПК, мг/л 0_2	1120/78,2	1510/75,5	330/16	1240/86,6	1010/70,7
3.	Цветность, град	1362/56	1550/84	-/-	1100/7,5	950/4,5
4.	Прозрачность , см	3,9/4,7	-/-	-/-	-/-	-/-
5.	Электропроводность,см	600/900	900/1200	360 /600	540/870	500/840
6.	Ацетон, мг/л	18, 0/1, 3	45,0/3,0	8,0/отс	17,3/1,0	36,0/1,5
7.	Ксилол, мг/л	21,5/ отс	40,0/0,43	12-6/отс	15,0/-	20,0/-
8	Фенол, мг/л	10,0/3,1	35,0/8,3	0,5/отс	20,0/отс	15/отс ,2

. Эффект очистки по одному из показателей (ХПК) показан на рис. 12.37..

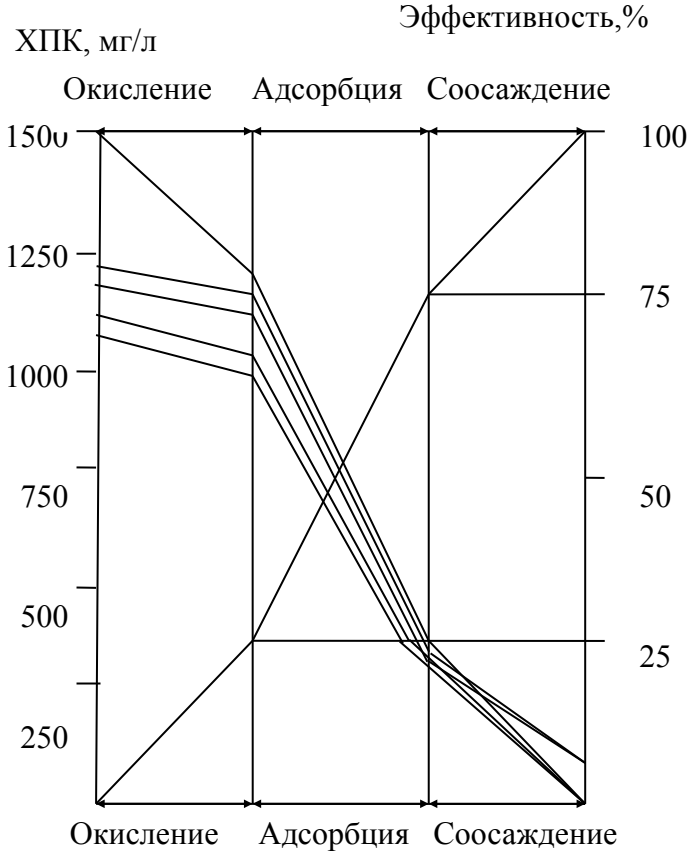


Рис. 12.37. Диаграмма поэтапной обработки

Итоговый вывод

Проведенные исследования показывают возможность очистки краскосодержащего стока в рамках предложенной ранее технологии очистки сточных вод гальванического производства предприятия.

12.10.3. «Попутная» технология обработки сточных вод, загрязнённых фтором

Известно, что очистку сточных вод т простых фторидов осуществляется переводом фторид-ионов в малорастворимые в воде соединения, выпадающие в осадок. Для этой цели в качестве реагента используют известь (известковое молоко) или растворимые в воде соли кальция.

Основная реакция осаждения фторида кальция

$$Ca^{2+}+2F \rightarrow CaF_2 \quad (1)$$

Произведение растворимости CaF_2 равно $4 \cdot 10^{-11}$, соответственно растворимость его в 100г при 20^0С составляет 16мг/л, вследствие чего остаточная концентрация фторид-ионов в обработанной таким образом воде равна 8-9мг/л.

По существующим предельно-допустимым нормам концентрации фторидов не должна превышать 1,5 мг/л. Следовательно, очищаемая осаждением фторида кальция вода должна быть дочищена или разбавлена в 6 раз.

Поэтому обработку фторсодержащих сточных вод проводят в две ступени. На первой ступени сточные воды обрабатываю известковым молоком и отделяют образовавшийся осадок.

На второй ступени доочистку сточных вод можно производить как солями алюминия, так и фосфатами. В первом случае доочистка основана на адсорбции фторидов хлопьями коагулянтов, во-втором на образовании труднорастворимыого соединения типа апатита $Ca_5F(PO_4)_3$.

Была опробована очистка фторсодержащего стока известью с целью выяснения остаточной концентрации F^- иона в осветлённой воде.

В исследованиях использовался натурный сток, а также модельные растворы.

Модельные растворы готовили непосредственно перед проведением исследований путём разбавления рабочего отработанного раствора

Определение концентрации фтора осуществлялось потенциометрическим методом, используя систему, состоящую из измерительного фторидного электрода и вспомогательного хлорсеребряного по ГОСТ 4386-81. Работу проводили используя опытную установку (см. рис. 12.38). В качестве реагента применяли 5% раствор известкового молока.

Количество необходимого для осаждения фторида кальция известкового молока вычисляли по реакции (1) нему добавляли реагент в некотором избытке для нейтрализации присутствующих в стоке кислот и для осаждения катионов кальция, обеспечивающую наименьшую возможную остаточную концентрацию фторидов в очищенной воде.

В пробу модельного фторсодержащего стока различных концентраций добавляли рассчитанное количество известкового молока (с избытком до 25%), перемешивали в течении 15 минут. После перемешивания сток отстаивался в течении 2-х часов.

Данные по результатам работы сведены в таблицу 12.37.

В ходе работы установлено, что очистка сточной воды от фторидов известью происходит сравнительно эффективно при большой концентрации фторидов (100мг и выше), хуже при концентрация (25÷100мг/л) совсем не происходит, если концентрация фторидов менее 10÷20 мг/л

Независимо от исходной концентрации F-иона его концентрация в очищенной воде составляет 9÷20мг/л (рис 12.38.1)

На базовом предприятии концентрация фторидов в промывных сточных водах колеблется в пределах 2.5÷20мг/л.

При таких исходных данных концентрации возможна очистка сточной воды без предварительной обработки известью.

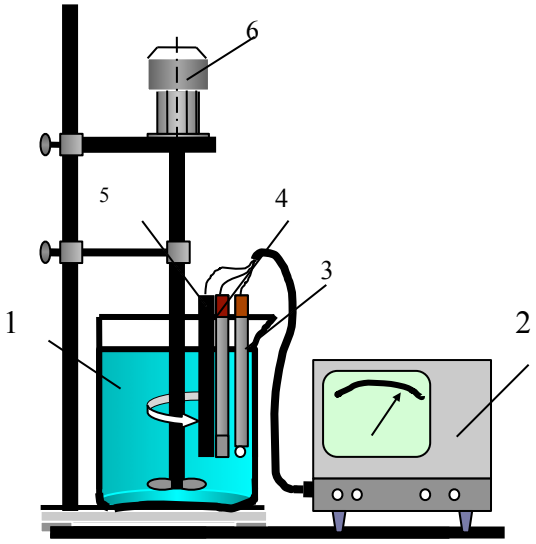
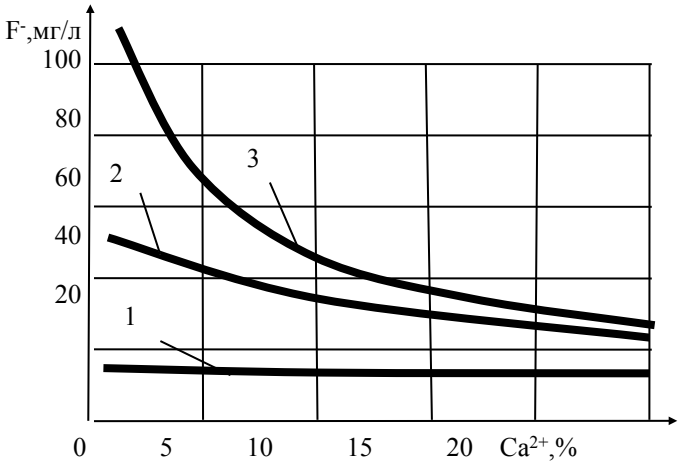


Рис.12.38. Экспериментальная установка для определения остаточного содержания фторидов при избытке ионов кальция

1 - лабораторный реактор; 2 – иономер ЭВ-74; 3 – измерительный электрод; 4 – электрод сравнения; 5 – электрод термокомпенсации



Начальная концентрация фторидов:
1- 10,9мг/л;
2- 50,2мг/л
3- 1000мг/л

Рис. 12.38.1. Зависимость остаточного содержания фторидов от избытков ионов кальция

Таблица 12.37

Результаты обработки

Исходный фторсодержащий сток		Доза извести (в пересчёте на Ca^{2+}),мг/л	Обработанный сток	
pH исходного стока.	Содержание F-иона, мг/л		pH	Содержание F-иона, мг/л
6,3	10,9	22,5	11,6	9,1
6,3	25,1	45,0	11,8	12,0
6,25	50,2	90,0	11,8	18,1
6,16	97,7	180,0	11,5	20,4
6,2	1000	1800,0	12,1	20,5

фторсодержащего стока известью (модельный раствор)

Была опробована технология очистки фторсодержащих стоков (исх. концентрация F^-=25мг/л) путём обработки его 5% раствором сульфата алюминия. Доза реагентов для обработки воды при pH=6.06 составила 75 мг/мг фтора.

После отстаивания стока в течении 2-х часов концентрация F^- оказалась равной 0,76мг/л. Принимая во внимание, что в основе этого метода лежит сорбция на оксигидрате, целесообразно использовать сорбирующую способность оксигидратов, имеющихся в обрабатываемом на РТ стоке.

Для выяснения возможностей «попутной» технологии очистки фторстоков была опробована технология совместной обработки его с кислотно-щелочными стоками.

Для этого пробу фторсодержащегостока смешивали с кислотнощелочным в соотношении1:5 подщелачивали смесь известковым молоком до pH=8,5÷9,0, перемешивали в течении 15 минут. После перемешивания смесь стоков отстаивалась в течении 2-х часов; в осветлённой воде определяли концентрацию фтора.

Параллельно пробы фторсодержащего стока в таком же соотношении смешивали с дистиллированной водой,

Данные по результатам этой работы сведены в таблицу 12.37.1

Таблица 12.37.1

Результаты совместной обработки фторсодержащего стока с кислотно-щелочными (натурный сток)

Исходный фторсодержащий сток		Исходный фторсодержащий сток, разбавленный дистиллированной водой		Совместно обработанный сток		
$pH_{исх}$	Содержание фтора мг/л	Соотношение стоков	Содержание фтора мг/л	Соотношение стоков	pH	Содержание фтора, мг/л
6,16	3,30	1:5	0,67	1:5	8,56	0,20
6,21	5,60	1:5	1,1	1:5	8,60	0,54
6,30	7,92	1:5	1,6	1:5	8,62	1,1
6,15	19,70	1:5	3,9	1:5	8,52	1,55
6,32	20,90	1:5	4,2	1:5	8,50	1,50

Из таблицы видно, что при совместной обработке F^- - содержащего стока с кислотно-щелочными сточными водами и создании pH =8,5÷9,0 дополнительная очистка от F^-ионов

происходит за счёт сорбции на образующихся гидроксидах металлов, которые находятся в кислотно-щелочном стоке, и образования фторида кальция при введении известкового молока.

По предварительным лабораторным исследованиям было признано, что при концентрации F^- иона до 20 мг/л необходимом соотношении расходов фтор и кислотно-щелочных промывных стоков нет необходимости в отдельной обработке фторсодержащего стока. Для каждого конкретного предприятия соотношение стоков должно проверяться опытным путём.

Важным условием при совместной обработке фтор- и кислотно-щелочных стоков является полное исключение попадания концентрированных отработанных фторсодержащих растворов в промывные воды. ОТР, содержащие фториды, необходимо собирать в отдельный накопитель для последующей обработки по традиционной технологии [6].

12.10.4. «Попутная» технологии обработки стоков, загрязнённых соединениями свинца

Свинец и его соединения очень токсичны, поэтому необходимо удалять из сточных вод даже их следы. Как известно, ионы свинца (II) нарушают обмен веществ и являются ингибиторами ферментов. Особенно опасно их воздействие на маленьких детей, вызывающее умственную отсталость и хроническое заболевание мозга. Воздействие свинца на организм человека тяжёлое и долговременное. Он способен замещать кальций в костях и оставаться постоянным источником отравления организма в течении длительного времени.

Из-за высокой токсичности свинца, контролирующие организации по этому ингредиенту предъявляют к промышленным сточным водам предприятий на выпуске в канализацию особенно жёсткие требования.

Обзор методов очистки сточных вод от ионов свинца.

В настоящее время для нейтрализации свинецсодержащих сточных вод используются реагентный (физико-химический), ионообменный электродиализный, обратноосмотический, электрохимический, сорбционный и экстракционный методы. Все они крайне неравноценны как по эффективности извлечения свинца, так и по экономическим показателям. Так метод ионного обмена очень дорог, требует остродефицитного оборудования и ионообменных смол. Он неизбежно приводит к образованию значительных количеств высококонцентрированных элюатов и многократному вторичному загрязнению сточных вод регенерационными растворами.

Как известно, обработка элюатов невозможна без специальных громоздких и очень сложных технологий, а также исключительно дорогостоящих выпарных установок.

Что же касается мебранных (электродиализ, обратный осмос, ультрафильтрация) методов очистки, а также экстракции растворителями, то они не получили широкого распространения из-за недостаточно разработанного и малопроизводительного оборудования а также его высокой стоимости.

В странах ближнего зарубежья экономичные и эффективные технологии обработки свинецсодержаих сточных вод практически отсутствуют. Известны попытки использовать для этих целей различные модификации физико-химической очистки и в значительной мере метода электрохимического осаждения.

Главная задача этого метода очистки заключается в подборе реагента, способного образовывать ограниченно растворимые соединения со свинцом, последующее их осветление в гравитационных осветлителях, фильтрации осветлённых сточных вод и

обезвоживания в процессе обработки осадка.

При подборе реагентов особое внимание обращается на произведение растворимости (ПР) соединения со свинцом, которое определяют как произведение растворимостей аниона и катиона:

$$ПР = [_A^+].[B^-],\ где\ [A^+]\ и\ [B^-]\ берется\ в\ г\text{-}ионах/л$$

При оценке различных методов осаждения свинца из сточных вод отмечается , что химическое осаждение свинца в виде $PbSO_4$ (растворимость в воде 42 мг/л) реализуется лишь при небольшом расходе сточных вод и высоком содержании свинца [161].

Удаление свинца, в виде $Pb(OH)_2$ и $PbCO_3$ (растворимость 1,5мг/л), имеет место уже при pH 6,0 - 6,5. При этом может образовываться мелкодисперсный осадок и более растворимый $Pb(HCO_3)_2$.

Интересен метод осаждения свинца в виде $Pb(PO_4)_2$ (растворимость 0,0014 мг/л) фосфорной кислотой и кислым фосфатом натрия, но он ограничен высокой стоимостью химикатов. Правда при наличии отработанных технологических растворов (ОТР), содержащих выше перечисленные осадители, стоимость обработки стоков резко уменьшается.

Отдельные авторы считают наиболее благоприятные физико-химические условия осаждения свинца создаются при образовании *PbS*, имеющего низкую растворимость - 0,8 мг/д. при этом процесс автоматизируется даже в непрерывном режиме.

Учитывая серьезность проблемы очистки сточных вод от свинца ряд стран для её решения идет даже на применение сложных технологий и экзотических реагентов. Так, например, в США разработана методика выделения свинца из сточных вод с использованием адсорбционной коллоидной флотации. Сущность метода заключается в том, что при добавлении к свинецсодержащим сточным водам в качестве коагулянта хлорного железа и *NaOH* для подщелачивания, на хлопьях образующейся гидроокисиси $Fe(OH)_3$ происходит адсорбция ионов свинца. Введение в раствор ПАВ - лаурилсульфаната натрия и продувка воздухом приводит к обильному пенообразованию, в результате чего удаляется из воды и хлопья $Fe(OH)_3$ вместе с адсорбированном на них свинцом. Оптимальные параметры процессов: доза $FeCl_3$ - 100 мг/л, pH=6,1÷7,0 , доза лаурилсульфоната натрия -25 мг/л, объём подаваемого воздуха - 850 л/мин. При этих условиях концентрация свинца снижается с 10 до менее 0,1 мг/л.

Метод пенной флотации использован в разработанной в Японии технологии извлечения из сточных вод ТМ с применением водорастворимых протеинов [136, 137]

В качестве протеинов предлагается использовать желатин, яичный альбумин, соевый белок в дозах 50-200 мг/л в зависимости от концентрации ТМ. Затем вода подщелачивается до pH=6÷9 и продувается воздухом со скоростью 100÷200 мл/мин в течении 0,5-5 ч. Метод позволяет извлекать из сточных вод тяжелые металлы: свинец, медь, кадмий, цинк, кобальт, никель марганец с эффективностью 90 % и более,

Среди предлагаемых методов реагентного способа обработки свинецсодержщих сточных вод в Японии и США относительно простым и эффективным считается ак называемый феррит-процесс. Правда о промышленном его использовании информация отсутствует.

Сущность метода заключается в том, что ионы тяжелых металлов выделяются из сточных вод за счет включения их в состав феррита, имеющего кристаллическую решётку типа шпинели. Образующиеся за счёт определенной обработки хлопья магнетита $FeSO_4$ с сорбированными нонами свинца (также как и других ионов тяжелых металлов) приобретает способность к значительно более быстрому осаждению, чем хлопья обычных гидроокисей, образуя компактный, плотный осадок, удаляемый из отстойника магнитной сепарацией.

Технологическая схема при использовании феррит-процесса предусматривает вначале нейтрализацию кислых вод до pH=8, сопровождающуюся образованием $Fe(OH)_2$. затем аэрацию с целью снижения концентрации железа(II) до железа (Ш), продолжающуюся до тех

пор пока не будет окислено по крайней мере 2/3 Fe^{2+}

.Для улучшения процесса осветления можно добавлять флокулянт.

Попытки использовать метод ферритизации в СНГ в виде различных модификаций гальванокоагуляторов (барабанный гальванокоагулятор института «Казмеханобр» , статический фирмы "Гея") несмотря на широко поставленную рекламу, очистки стоков от свинца до норм ПДК не обеспечили. Более того, этот метод способствует сильному вторичному загрязнения обрабатываемых стоков железом.

Сорбционные методы очистки.

Традиционым сорбентом, используемый для очистки сточных вод от ионов свинца, является активированный уголь. Однако его широкое применение ограниченно высокой стоимостью и сравнительно низкой сорбционной емкостью, отсутствием технологии эффективной регенерации, а главное не снимаемой проблемой сброса свинца в отмывочной воде в процессе регенерации.

В Японии в качестве сорбента используется прокаленный при температуре 500÷700°С коралл с последующим добавлением к охлажденному продукту (в массовых долях) 0,01÷0,03% органического или не органического агрегирущего агента, например $Al_2(SO_4)_3$ и $MgCO_3$, алюмината натрия, сульфата или хлорида железа (II), -полиакрилата натрия, полиоксиэтилена, полиакриламида [138]

Исследования показали, что степень извлечения свинца этим сорбентом может достигать 97,5%.

Значительный эффект при сорбции тяжёлых металлов, в том числе и свинца (до 90%) был получен при добавления к обрабатываемой воде 0,5 г японского зеленого чая [139]

Было установлено, что этот сорбент, не уступающий по своей сорбционной способности активированному углю, можно регенерировать,

Исследованиями Томского государственного университета выявлено, что способностью эффективной сорбции ионов металлов из растворов могут обладать шроты лекарственных растений.

Исследователи института Казмеханобр показали, что при весьма низких концентрациях свинца (5 мг/л) его снижение до 0,03 мг/л, возможно путем добавления в обрабатываемую сточную воду цементного клинкера концентрацией 100мг/л, известкового молока до pH=9,8 и I г/л волластонита.

Выводы.

1. Проблема обезвреживания свинецсодержащих сточных вод , в связи с ужесточением норм ПДК, стала особенно актуальной.

2, Эффективные технологии обработки свинецсодержащих сточных вод в СНГ отсутствуют, а предлагаемые инфирмами технологии сложны и требуют дорогостоящих и экзотических реагентов.

3. Среди физико-химических методов очистки наибольший интерес представляют методы,связанные с осаждением ионов свинца (II) в виде трудно растворимых соединений, с использованием соосаждения и последушую фильтрацию.

Лабораторные исследования по обезвреживанию соединений свинца в сточных водах.

Лабораторные исследования проводились с целью выявления наиболее приемлемой для

производственников технологии обработки сточных вод, загрязненных- свинцом.

Исследовались следующие варианты технологий:

1. Локальная обработка "известковым молоком" усредненных свинецсодержащих промывных и концентрированных сточных вод, с последующим отстаиванием и фильтрованием (рис. 12.40).

2. Совместная обработка "известковым молоком" промывных кислотно-щелочных и свинецсодержащих сточных вод с декантатом предварительно очищенных свинецсодержащих ОТР и последующим отстаиванием и фильтрованием (рис. 12.41).

3. Совместная обработка "известковым молоком" промывных кислотно-щелочных, свинецсодержащих сточных вод и поддозируемых, загрязненных свинцом ОТР, с последующим отстаиванием и фильтрованием, (рис12.42).

Исследования проводились на установке, приведенной на рисунке 12.39.

Контроль pH среды осуществлялся с помощью иономера ЭВ-74. Концентрация свинца (II) определялась на полярографе марки ПУ-1. Исследования проводились на натурных стоках. Вариирование концентрации свинца в исследуемых образцах достигалось путем добавления к ним азотнокислого свинца. Осаждение гидроксидов свинца осуществлялось"известковым молоком" с концентрацией кальция (II) около 1 г/л. Дозирование "известкового молока" в реакционную смесь производилось капельным способом по показаниям иономера ЭВ-74 при постоянно работающей магнитной мешалке. Контакт сточной жидкости с известковым молоком составлял 10 минут. Далее смесь переливалась в мерный цилиндр и отстаивалась в течении 2-х часов. Декантат фильтровался на лабораторных фильтрах. Полученный фильтрат анализировался на полярографе на предмет определения в нем концентрации свинца.

Результаты анализов сводились в таблицы 12.37-12.39.

Зависимость остаточной концентрации свинца (II) от величины pH показана на рис. 12.43.

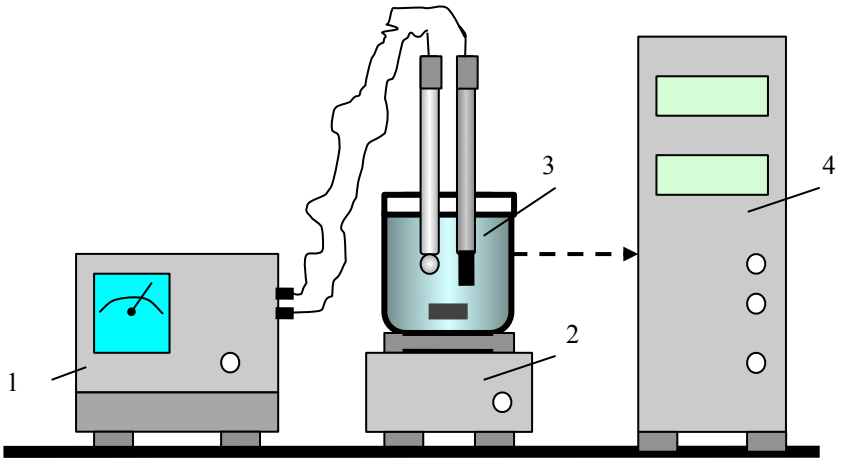


Рис.12.39. . Схема экспериментальной установки

1 – иономер ЭВ-74; 2 – магнитная мешалка; 3 – стакан с исследуемой

Таблица12.37.

Результаты локальной обработки "известковым молоком"смеси промывных и

№ эксперимента	Исходный сток		Обработанный сток			
			отстой		фильтрат	
	pH	C_{Pb}, мг/л	pH	C_{Pb}, мг/л	pH	C_{Pb}, мг/л
1.	10,2	204	8,7	5,6	8,5	0,4
			8,9	8,9	8,7	0,52
			9,1	3,4	9,0	0,3
			9,4	3,8	9,2	0,31
2.	10,5	221	8,4	4,8	8,3	0,48
			8,7	8,2	8,6	0,51
			9,3	3,4	9,1	0,32
			9,4	3,5	9,2	0,34
3.	10,4	213	8,3	4,9	8,1	0,43
			8,7	6,4	8,5	0,42
			9,4	3,8	9,3	0,34

концентрированных сточных вод,содержащих свинец (технология №1).

Таблица 12.38

Результаты обработки "известковым молоком" смешанных в соотношении 1:1 промывных кислотнощелочных и свинецсодержащих сточных вод (технология №2).

№ эксперимента	Исходный сток		Обработанный сток			
			отстой		фильтрат	
	pH	C_{Pb}, мг/л	pH	C_{Pb}, мг/л	pH	C_{Pb}, мг/л
1.	10,2	204	8,7	5,6	8,5	0,4
			8,9	8,9	8,7	0,52
			9,1	3,4	9,0	0,3
			9,4	3,8	9,2	0,31
2.	10,5	221	8,4	4,8	8,3	0,48
			8,7	8,2	8,6	0,51
			9,3	3,4	9,1	0,32
			9,4	3,5	9,2	0,34

3.	10,4	213	8,3 8,7 9,4	4,9 6,4 3,8	8,1 8,5 9,3	0,43 0,42 0,34

Таблица 12.39

Результаты обработки "известковым молоком" промывных кислотно-щелочных свинецсодержащих сточных вод и поддозируемых свинецсодержащих ОТР. (технология №3).

№ эксперимента	Исходный сток		Обработанный сток				Эффект очистки, %
	pH	C_{pb}, мг/л	отстой		фильтрат		
			pH	C_{pb}, мг/л	pH	C_{pb},мг/л	
I.	2,2	96,3	8,4 8,93 9,1 9,3	2,4 1,2 2,15 2,2	8,2 8,7 9,0 9,2	1,2 0,o 0,15 0,2	98,75 99,68 99,84 97,84
2.	2,8	89,2	8,2 8,51 9,1 9,4	2,6 2,4 2,3 2,8	8,0 8,2 9,05 9,2	0,3 0,1 0,15 0,2	99,66 98,82 98,83 99,77
3	2,78	68,4	9,3 9,5 9,8	3,4 2,8 4,5	9,2 9,4 9,7	0,25 0,15 0,2	99,63 99,78 99,70

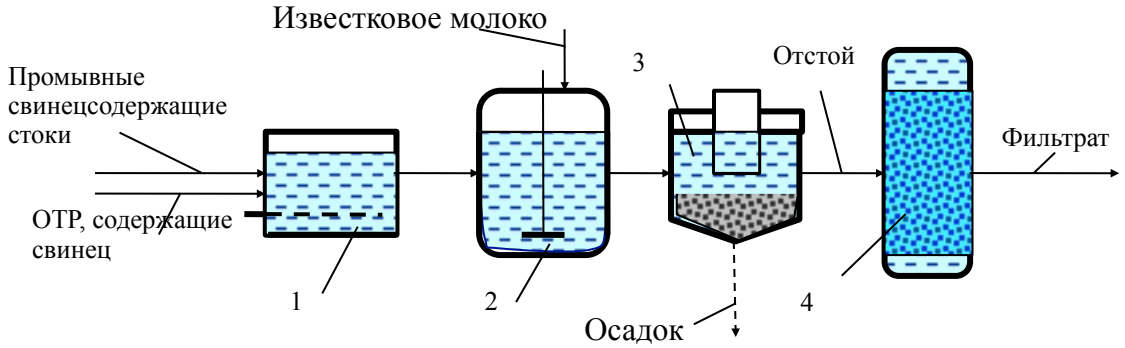


Рис. 12.40.. Схема локальной обработки «известковым молоком» свинец-содержащих усредненных промывных и концентрированных

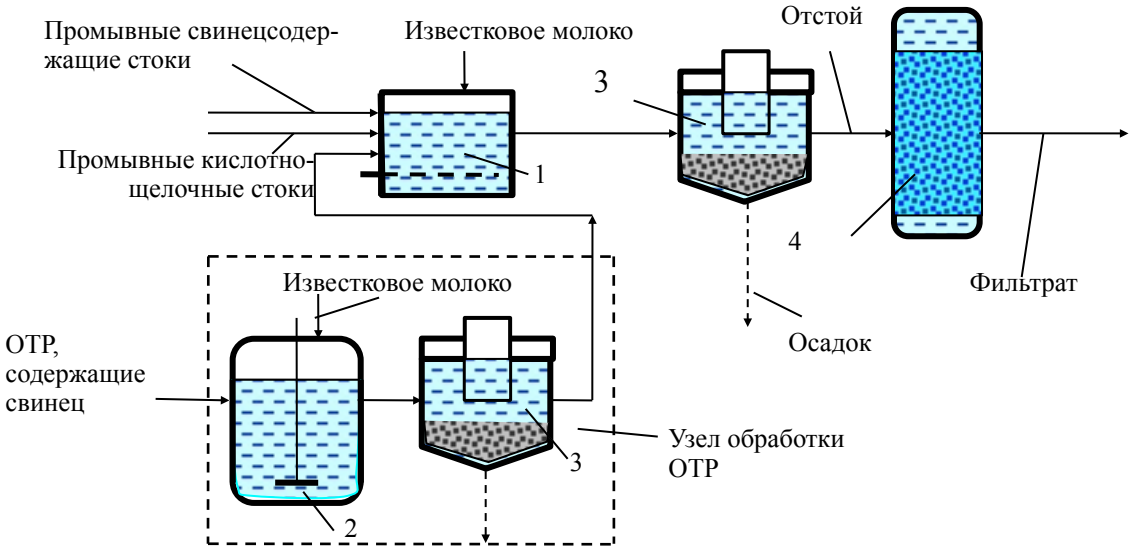


Рис. 12.41. Схема совместной обработки «известковым молоком» промывных кислотно-щелочных и свинецсодержащих сточных вод с декантатом предварительно обработанных свинецсодержащих ОТР

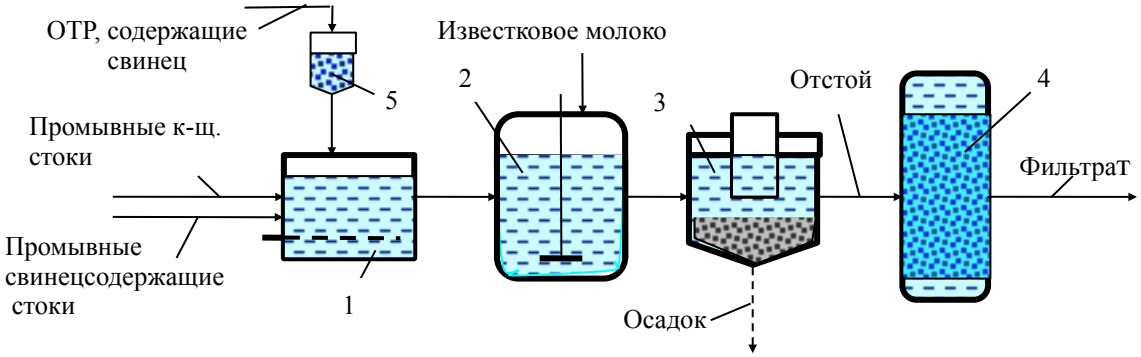


Рис.12.42. Схема совместной обработки «известковым молоком» усреднённых кислотно-щелочных, свинецсодержащих стоков и поддозируемых, загрязнённых свинцом ОТР

Условные обозначения к схемам 2.1 – 2.3 : 1 – усреднитель; 2 – реактор;

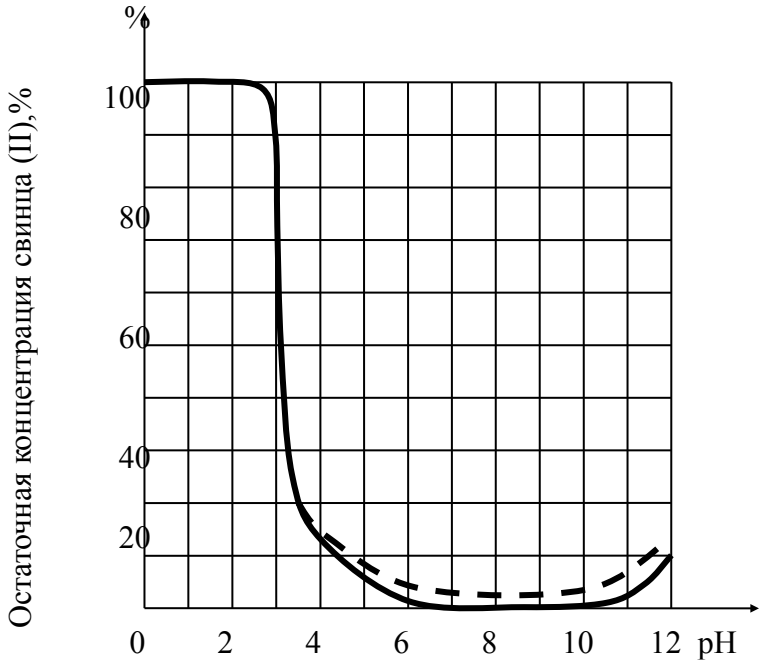


Рис. 12.43. Зависимость остаточной концентрации свинца (II) от величины pH

Концентрация свинца (II) в отстое после 2-х часового отстаивания;
Концентрация свинца (II) в фильтрате.

В процессе проводимых исследований было выявлено:

1. При локальной обработке свинецсодержащих промывных и концентрированных стоков наблюдалось образование плохо осаждаемой взвеси и труднофильтруемого мелкодисперсного осадка.

2. Совместная обработка кислотно-щелочных и свинецсодержащих сточных вод способствовала образованию более крупного и соответственно лучше осаждаемого осадка. Причем технология, предусматривающая поддозирование свинецсодержащих ОТР более предпочтительна. При равной эффективности ее дешевле и проще реализовать.

Разработка «попутной» технология обработки сточных вод, загрязнённых соединениями свинца.

На основании проведенных исследований для обработки стоков, содержащих свинец, принята «попутная технология», то есть технология, при которой обработка свинецсодержащих сточных вод осуществляется в рамках сложившихся очистных сооружений, на том же оборудовании, теми же химикатами, при сохранении основных параметров ранее принятой традиционной реагентной технологии очистки.

Для снижения концентрации свинца в обрабатываемых стоках до требуемой используется:

-сорбционная способность оксигидратного коллектора, образовывающегося в процессе нейтрализации стоков, содержащих тяжёлые металлы;

-эффект соосаждения;

- выравнивание концентраций свинца в объединённом стоке за счёт выделения ОТР из промывных сточных вод, а значит и более совершенного усреднения и, соответственно, многократного уменьшения пиковых концентраций перед смесителями.

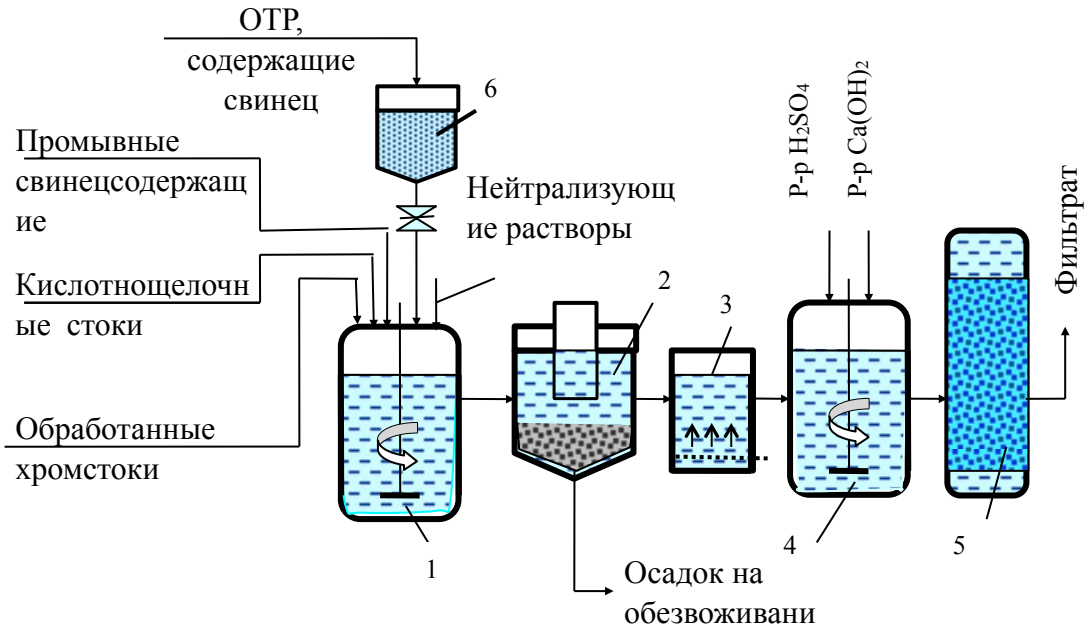


Рис.11.44.Формирование потоков сточных вод и схема «попутной» технологии обработки свинецсодержащих сточных вод

1 – реактор-нейтрализатор всех видов сточных вод ; 2 –осветлитель;
3 - приёмный резервуар; 4 – корректор pH; 5 – блок механических фильтров ;
6 – дозатор ОТР, содержащих свинец.

В процессе исследований, согласно Мак-Бену, сложнейший механизм сорбции оксигидратным коллектором ионов и гидроксидов свинца не рассматривался. А был взят априорно, как «чёрный ящик», обладающий совокупной сорбционной ёмкостью. При этом, как показали исследования, эта совокупная сорбционная ёмкость при худшем стечении обстоятельств (з-д «Коралл») значительно превышала достаточную. Для других объектов всегда необходимо проводить экспериментальную проверку достаточности сорбционной ёмкости оксигидратного коллектора для очистки стоков содержащих свинец с помощью «попутной» технологии.

Как правило, на предприятиях по производству кинескопов (з-д Корал»), хрусталя и т.п. сточные воды загрязнены и фтором. Это связано с тем, что травление подобных изделий осуществляется плавиковой кислотой. Традиционно этот поток сточных воды очищаются от фтора на первой стадии очистки при pH=10,5÷11,0 При такой высокой щёлочности происходит растворение гидроксидов свинца и происходит вынос свинца из осветлителей. Поэтому сточные воды загрязнённые свинцом, выделяются из фторстоков в самостоятельные потоки, чтобы обрабатываться методами, которые будут описаны ниже.

Промывные сточные воды, содержащие свинец, выделенные из фторстоков, сбрасываются в линию кислотно-щелочных сточных вод и обезвреживаются вместе с ними «попутно» (рис. 12.44).

Что же касается ОТР, содержащих свинец, то эти ОТР выделяются из промывных сточных вод в отдельный поток и самотёком (или в напорном режиме) поступают в приёмный резервуар-накопитель поз.6, размещённый на очистных сооружениях. Принятая ёмкость обеспечивает пребывание этих ОТР в течении месяца, т.е. условно повышает усредняющую способность реактора-нейтрализатора всех видов сточных вод при равномерном подмешивании с нескольких часов до месяца. Как показывают расчёты, концентрация свинца при этом в общем стоке не будет превышать 0,02 мг/л, что более чем

достаточно для эффективной очистки стоков от свинца.

Учитывая тот факт, что эффективность удержания взвесей горизонтальным отстойником, как правило, не превышает 60%, технология предусматривает глубокое осветление прошедших отстаивание сточных вод методом фильтрования. Для этого сточные воды после осветлителя направляются в сборник осветлённых сточных вод
поз. ёмк.3 , оборудованный барботажным устройством. Из этого сборника сточные воды в напорном режиме подаются в линию корректора pH ёмк.4, оборудованного перемешивающим устройством. В эту же зону для поддержания pH=9.0÷9,2 подаются 1% раствор серной кислоты или 1% раствор извести. Откорректированные по pH сточные воды подаются на фильтрование.

Вывод.

Предлагаемая «попутная» технология очистки сточных вод от свинца позволяет при минимальных затратах достичь концентрации свинца на выпусках предприятия в городскую хозяйственно-бытовую канализацию, установленных контролирующими организациями.

12.11. ОБЕССОЛИВАНИЕ

12.11.1.Обоснование выбора метода обессоливания.

Обработанный сток по солесодержанию (до 1 г/л) относится к пресным водам повышенной минерализации (по В.И.Вернадскому) [140.]

Деминерализация такой воды может производиться диафрагменными методами и ионообменными методами. Температурные воздействия (дистилляция и вымораживание) нерационально в связи с затратами больших количеств энергии, а экстракционные методы неприемлемы по экологическим соображениям. Ионообмен может обеспечить более высокую степень деминерализации, чем диафрагменные методы.

Наверное поэтому, распространённым проектным решением обессоливания стоков является их обработка ионообменными методами. Стоимость такой обработки на порядок выше стоимости реагентной очистки стоков. Высоки расходы реагентов на регенерацию смол, затраты воды на собственные нужды приближаются к качеству обессоленной воды. Так стоимость блока доочистки в проектах предприятий ряда предприятий радиопромышленности превысила 1 млн. рублей (в масштабе цен 1991 г.), а потребность в щёлочи и кислоте на регенерацию смол для последнего предприятия оказалось больше лимитов Республики.

Определённым выходом можно считать применение мембранных методов, в частности, метода электродиализа. Преимущество его перед другими методами заключается в том. что он не приводит к изменению агрегатного состояния воды. Осуществляется при обычных темепературах и невысоком давлении, потребление энергии пропорционально солесодержанию в исходной воде. При низком солесодержании
(до 1000 мг/л) срок службы мембран возрастает благодаря малой плотности тока. Невелик расход электроэнергии до 1 квт в час. Расход воды на собственные нужды (промывка приэлектродных пространств) также незначительный. Кроме того, серийные аппараты автоматизированы и обслуживающий персонал быстро осваивает их эксплуатацию. Расход дополнительных реагентов сведён к минимуму.

Сложность заключается в том, что стандартные установки разработаны для получения небольших объёмов деминерализованной воды, а слабоконцентрированный рассол обычно

сбрасывается за пределы установки. Выше уже отмечались жёсткие требования к воде, поступающей на обессоливание.

12.11.2. Обессоливание методом электродиализа

Применительно к доочистке промстоков приведены исследования на серийной электродиализной установке производства Алма-Атинского завода МПС (рис 12.45) Данный аппарат предназначен для эксплуатации в проточном и проточно-циркуляционном режимах Предварительными опытами установлено, что при обработке воды, солесодержание которой нижнее 1 г/л предпочтителен проточно-рециркуляционный режим с концентрированием рассола в промежуточном баке концентрата. При этом избыток концентрата удаляется из бака через перелив. Однако при таком режиме содержание солей в дилюате повышается по мере увеличения концентрации рассола, что снижает эффект обессоливания.

Технические характеристики ЭДУ

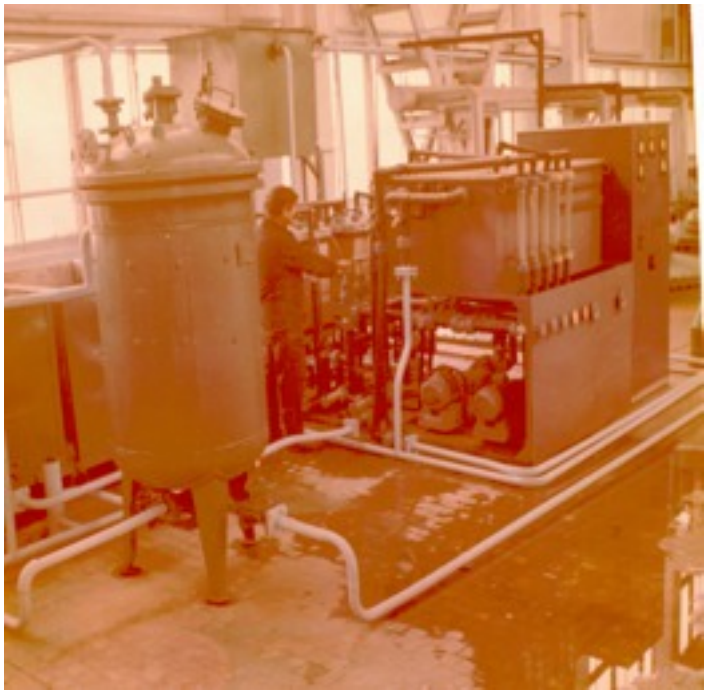


Рис. 12.45. Общий вид электродиализной установки ЭДУ 400х2, смонтированной на БЭМЗ

Ти[illegible] ... [illegible] 400х2
Ма[illegible] ... [illegible] м³/час

Лабиринтные многокамерные однопакетные модели ……..Э 400
Количество аппаратов Э400, соединённых последовательно…… 2
Источник потребляемой энергии трёхфазная сеть переменного тока
Пределы напряжения на электродах……...75-400 вольт

Установленная мощность……...20-25 квт

Ёмкость промежуточных баков:

дилюата …… 250л

концентрата ……...250л

Габаритные размеры LxBxH: ……3200x2300x1900

Вес (без воды)……2850кг

Напор в линии исходной воды на входе в установку…..не более 1.5кг/см^2

Слив опреснённой воды и рассола из установки ……самотёком.

Данный аппарат предназначен для эксплуатации в проточном и проточно- циркуляционном режиме. Предварительными опытами установлено, что при обработке воды с концентрированием рассола в промежуточном баке концентрата. При этом избыток концентрата удаляется из бака через перелив.

Однако при таком режиме содержание солей в дилюате повышается по мере увеличения концентрации рассола, что снижает эффект обессоливания.

Определение величины общего солесодержания

В данной схеме основным назначением аппарата является получение обессоленной воды. В связи с ограничением объёмов фильтрата циклы обессоливания не могут быть продолжительными, однако кинетику процесса необходимо контролировать оперативно.

Использование весового метода для определения величины общего солесодержания – процесс крайне трудоёмкий. Представляется целесообразным в качестве оперативного контроля измерять электропроводность.

Сходимость результатов – удовлетворительная (табл. 12.40.). Соотношение между электропроводностью и общим солесодержанием приведены на графике 12.46.

Проба	pH	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Общее солесо-держа-ние (весовой метод	Общее солесодер-жание (по графику 8.2)
		мг/л							
Фильтрат осредн.	8,1	120,0	136,0	8,54	152,27	179,5	288,2	882,2	890
Дилюат осредн.	7,25	13,0	16,03	1,83	10,6	36,6	50,4	128,4	100

Табл. 12.40.

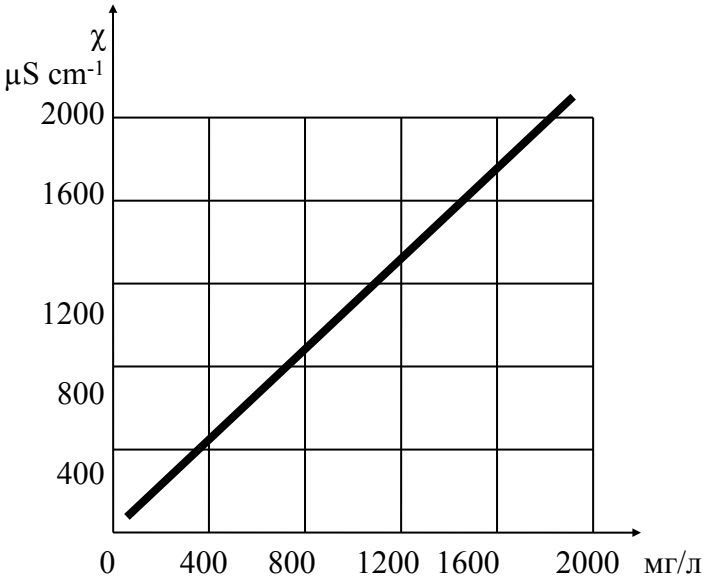


Рис.12.46. График зависимости общего солесодержания от электропроводности

Проточный и ступенчато – проточный режимы.

Для исследований был выбран проточный режим, как режим, позволяющий достигнуть максимальной степени обессоливания исходной жидкости (рис. 12.47). В таблице 12.41 приведены результаты рядового опыта на этом режиме. Объём информации виден из таблицы. Фиксировались величина силы тока и напряжение, а также степень опреснения.

По результам нескольких десятков опытов составлена табл. 12.42.. усреднёнными показателями по основным параметрам.

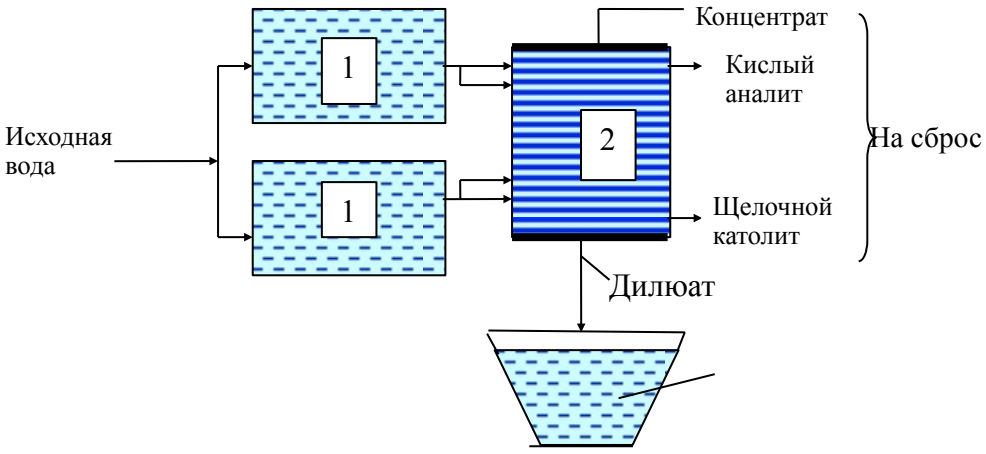


Рис.12.47. Прямоточный режим

1 – промежуточный бак; 2 – многокамерный

Таблица 12.41.

Типовая таблица результатов исследования работы ЭДУ на проточном режиме

Проба	pH	Электро-проводность μS·см$^{-1}$	Взвешенные вещества, мг/л	Железо, мг/л	Медь, мг/л	Хром, мг/л	Жёсткость, мг-экв/л	Окисляемость,. мг/л O_2	Сульфаты, мг/л	Хлориды, мг/л	Объём. м^3
Исходная	8,90	964	1,2	0,32	1,25	0,02	6,10	16,00	182,0	63,4	4,63
Дилюат	6,80	94	0	0,07	0,12	отс	1,26	4,00	9,6	11,4	1,66
Концентрат	7,98	1620	0	0,17	0,50	отс	12,1	13,9	225,7	171	2,55
Промывка дилюата	8,80	958	1,0	0,32	1,15	0,01	0,0	16,00	165,0	57,3	0,22
Промывка концентрата	8,30	1073	1,0	0,32	1,82	0,02	6,2	16,80	185,0	68,7	0,25

Табл.12.42

Усреднённые результаты исследований работы ЭДУ на проточном режиме

Проба	pH	Электро-проводность μS·см$^{-1}$	Железо, мг/л	Жёсткость, мг-экв/л	Хлориды, мг/л	Сульфаты, мг/л	Объём. %
Исходная	8,42	1100	0,43	6,60	185,0	256,9	-
Дилюат	6,97	147	0,14	1,38	24,0	32,8	41
Концентрат	8,10	1960	0,27	12,4	276,2	430,3	39

Из таблиц видно, что за один проход электропроводность дилюата, уменьшается в 8÷10 раз, снижается жёсткость, содержание сульфатов, хлоридов. Металлов и органики, pH дилюата уменьшается примерно на единицу.

Установлено, что объём дилюата не превышает 40÷50% от количества воды, подаваемой на обработку. Кроме того, до 20% воды расходуется на промывку приэлектродного пространства.

Такое положение не приемлемо в условиях обработки промышленных сточных вод с целью их максимального использования.

Испытание установки в циркуляционно режиме показало, что одновременно с увеличением концентрации рассола повышается концентрция солей в дилюате. Явление также нежелательное в рамках поставленной задачи.

Была предпринята попытка перекомановки коммуникаций ЭДУ с целью уменьшения затрат воды на собственные нужды и создания условий для ступенчатого концентрирования рассола до необходимой концентрации (рис. 12.47).

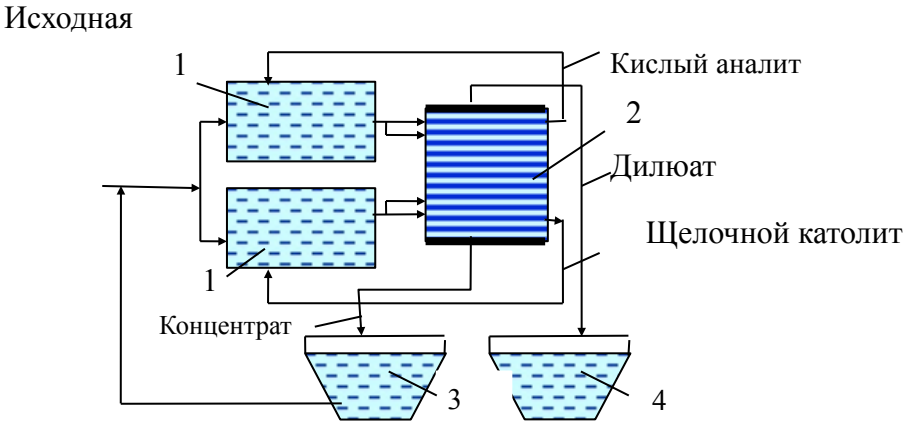


Рис. 12.47. Проточно-ступенчатый режим

1 – промежуточные баки; 2 – электродиализатор; з – сборник

Поскольку использование щелочного католита и кислого анолита проблематично, принято решение возвращать этот вид стоков в промежуточные баки
В таблице 12.43 приведены результаты рядового опыта, а в таблице табл.12.44 – усреднённые показатели по основным параметрам.

Таблица. 12.43

Ступень обработки	Проба	pH	Электро-проводность ,μS·см$^{-1}$	Взвешенные вещества, мг/л	Железо, мг/л	Медь, мг/л	Хром, мг/л	Жёсткость, мг-экв/л	Окисляемость,.мг/л O_2	Сульфаты, мг/л	Хлориды, мг/л	Объём. м^3
1	Исходная	8,43	856	5,0	0,34	0,78	0,12	5,80	5,92	146,0	114,2	6,07
	Дилюат	7,15	86	1,0	0,13	отс	отс	0,60	1,44	16,0	6,022	2,42
	Концентрат	8,50	1429	3,5	0,17	0,6	0,02	12,2	5,92	109,4	174,5	2,53
	Промывка дилюата	8,75	324	4,0	0,34	0,68	0,09	5,82	5,90	78,0	108,5	0,50
	Промывка концентрата	7,76	897	5,0	0,34	1,38	0,12	6,0	6,67	148,0	119,7	0,62
2	Исходная	8,50	1429	3,5	0,2	0,6	0,02	12,2	5,92	209,4	174,5	2,15
	Дилюат	7,20	187	2,0	0,11	0,06	отс	1,32	2,08	32,7	11,3	0,59
	Концентрат	8,29	2038	3,0	0,20	1,80	0,02	21,3	6,24	584,0	275,8	1,09
	Промывка дилюата	7,70	1287	3,5	0,20	0,9	0,03	9,90	5,61	153,9	131,3	0,23
	Промывка концентрата	8,00	1332	3,5	0,67	1,5	0,05	9,80	6,37	120,2	138,4	0,24
3	Исходная	8,20	2038	3,0	0,20	1,80	0,02	21,3	6,24	584,0	275,8	0,96

Типовая таблица результатов исследования работы ЭДУ на ступенчатом режиме

Табл.12.44

Усреднённые результаты исследований работы ЭДУ на ступенчатом режиме

Проба	Ступень обработки	pH	Электропроводность μS·см$^{-1}$	Железо, мг/л	Жёсткость, мг-экв/л	Хлориды, мг/л	Сульфаты, мг/л	Объём. %
Исходная	I	8.42	1100	0.43	6.60	185.1	256.9	
	II	8.10	1960	0.27	12.4	276.2	490.3	
	III	8.20	2734	0.25	16.2	383.5	552.0	
Дилюат	I	6.97	147	0.14	1.38	24.0	32.6	54.0
	II	7.02	300	0.13	2.98	56.3	11.2143.	53.0
	III	7.24	517	0.21	3.30	85.4	7	51.0
Концентрат	I	8.10	1960	0.27	12.4	276.2	430.3	46.0
	II	8.20	2734	0.25	16.2	383.5	552.0	47.0
	III	8.20	3700	0.22	21.6	464.8	619.3	49.0

Трёхкратное концентрирование рассола позволило в 3,6 раза увеличить его электропроводность, в 2,6 раза – жёсткость, в 2,3 раза – содержание сульфатов и хлоридов. К концу процесса объём концентрата не превышал 10% от первоначального объёма стоков.

Электропроводность дилюата после второй ступени выросла вдвое, а после третьей ступени превысила μS·см$^{-1}$.Содержание металлов в дилюате сократилось в 2-3 раза.

Представляется целесообразным для повторного использования применять дилюат после первой и второй ступени. Дилюат третьей ступени может быть использован для промывки фильтра, а затем направлен в исходный сток (рис. 12.48.).

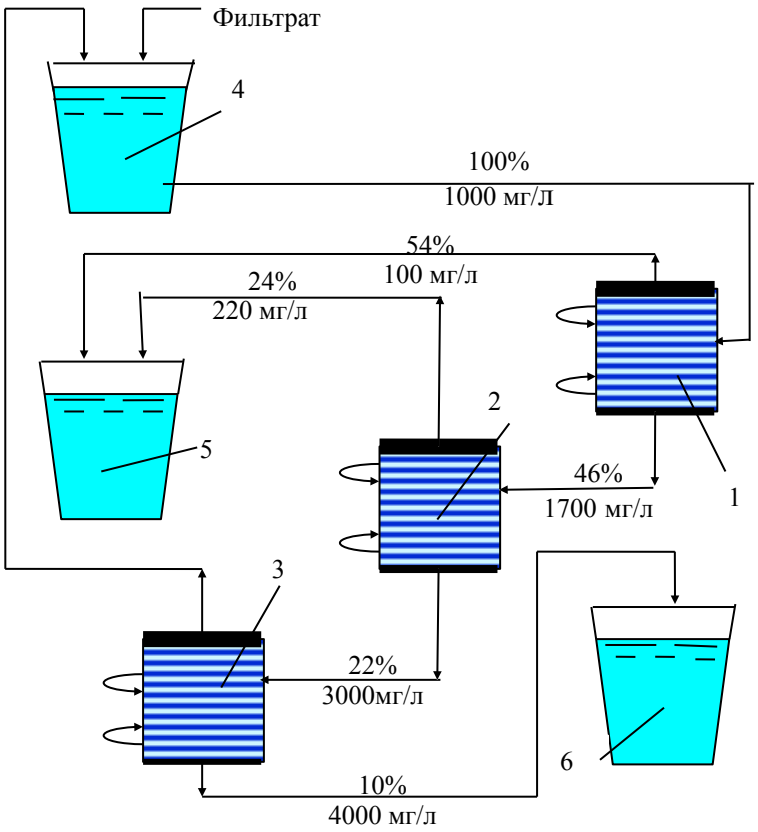


Рис. 12.48. Ступенчатая схема концентрирования рассола и накопления дилюата для повторного использования

1 – диализатор первой ступени; 2 – диализатор второй ступени;
3 – диализатор третьей ступени; 4 – приёмная ёмкость исходной воды;
5 - приёмная ёмкость дилюата; 6 – приёмная ёмкость концентрата.

Другие результаты исследований процесса электродиализа.

Помимо характеристик работы двух основных режимов использования аппарата получены данные, представляющие интерес для проектирования и эксплуатации установок:

а) концентрация загрязнений на входе в ЭДУ.

В предыдущей главе показана необходимость глубокой очистки жидкости, поступающей в аппарат, от взвеси, металлов, органики. Несмотря на это, эксперименты проводились при заметном нарушении этих ограничений. Сделано это для того, чтобы за относительно короткий период исследований накопить данные, равноценные длительной эксплуатации

Появилась возможность оценить распределение загрязнений в потоках ЭДУ, их концентрацию на диафрагмах, степень необратимости влияния на процессы и т.д.

Специальными расчётами установлено, что за один из периодов работы длительностью 65 часов через ЭДУ прошло около 160м^3 исходного стока. С потоком поступало 254г меди, 59,6 г. железа, 17.6г хрома. Оставалось в аппарате соответственно 120,2г; 28,2г.; 10,.4г.

Ощутимых изменений степени обессоливания их за этот период не произошло.

б) оценка работы ЭДУ на прямом и обратном токе

Изменение полярности электродов при регулярной переполюсовке существенного влияния на степень обессоливания не оказывают. Об этом свидетельствуют данные таблицы

12.45, в которой приведено сравнение работы ЭДУ на прямом и обратном токе

Таблица. 12.45

Ступень обработки	Проба	pH	Электропроводность μS·см$^{-1}$	Взвешенные вещества, мг/л	Железо, мг/л	Медь, мг/л	Хром, мг/л	Жёсткость, мг-экв/л	Окисляемость, .мг/л O_2	Сульфаты, мг/л	Хлориды, мг/л
Прямой ток											
I II III	Дилюат	7.25 7.24 7.53	174 380 750	0.42 0.70 0.54	0.14 0.13 0.18	0.21 0.49 0.26	отс 0,02 0,02	1,23 4,21 4,90	3,1 5,78 6,54	27,4 162,5 183,5	12,8 87,6 104,1
I II	Концентрат	8,50	1993 2800	1.50 2.53	0.25 0.30	0.98 1.31	0,04 0,025	10,51 18,8	10,2 11,0	413,5 554,5	234,5 420,4
Обратный ток											
I II II	Дилюат	7,19 7.50 7.53	216 390 750	0.90 0.32 0.54	0.16 0.12 0.18	0.13 0.20 0.26	0,02 0,002 0,02	1,41 2,15 4,90	4,42 2,75 6,54	41,3 90,3 183,5	25,7 47,8 104,1
I II	Концентрат	8.20 8.17	1800 2570	1.50 0.86	0.30 0.23	1.10 1.17	0,033 0,02	11,09 11,70	8,19 9,10	435,1 439,5	262,3 348,9

Сравнение результатов работы ЭДУ на прямом и обратном режимах

. в) эффект обессоливания при ступенчатой работе

Среднее значение эффекта обессоливания на I.II.III. ступенях соответственно 85, 81 и 83%. Практически он оставался постоянным.

12.11.3. Обессоливание на ионообменных установках

Ионообменная установка (см. рис. 12.49), на которой проводились исследования, состояла из двух вертикальны закрытых цилиндрических колон, заполненных ионообменными смолами.

Обрабатываемую воду и регенерационные растворы подают в верхнюю часть колон через систему распределения. Рабочий цикл зависит от обменной ёмкости, ограниченной массой ионов, способных к обмену и, следовательно, некоторым объёмом воды, обрабатываемой между двумя операциями регенерации.

Цикл включал следующие фазы:

- «К» рыхление
- «К» регенерации
- «К» медленная промывка
- «К» скорая промывка
- «А» рыхление
- «А» регенерации
- «А» медленная промывка
- «А» скорая промывка
- Режим

Срок службы ионообменных смол в большой степени зависит также от качества воды, подвергаемой очистке. Необходимо чтобы вода, поступающая в колонну, содержала по возможности наименьшее количество загрязнений.

Качественные данные воды, подвергаемой очистке:

окисляемость, не более, мг/л O_2.....10
общее солесодержание Fe и Mn не более, мг/л…….0,3
взвешенные вещества, не более мг/л……..2,0

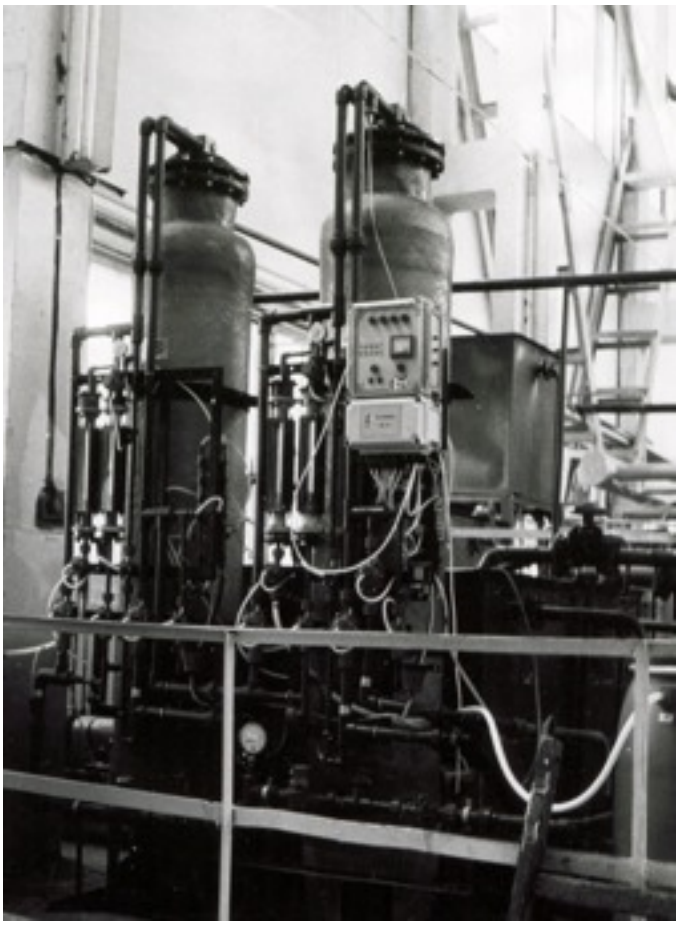


Рис. 12.49. Общий вид ионообменной установки линии доочистки стоков, смонтированной на БЭМЗ

Технические характеристики установки:

Максимальная производительность, $м^3$/час…….….5.0
Технические данные управляющей автоматики:
напряжение сети 220V

Рис. Опытная промышленная ионообменная установка

Масса колонны с арматурой, кГ …….....240
Масса бака для химикатов без химиката, кГ……..…42
Смоловое наполнение, кГ:
катионит……165-225
анионит……..…195
Количество регенерирующего вещества, кГ:

Соляная кислота HCl (конц)……119
Щёлочь (NaOH-100%-ная)…….25

Методика эксперимента

Вначале ионообменные смолы перевели в форму H^+ с помощью $HCl_{конц}$ и OH^- с помощью 20-% раствора *NaOH*. Исследования проводились в производственных условиях с натурным стоком, прошедшим реагентную очистку на промышленных сооружениях, тонкослойный отстойник и механический фильтр.Усреднённые данные по сточной воде (исходной), поступающей на установку приведены в таблице 12.46 и на рис. 11.50.

В процессе работы установки проводился периодический контроль (через каждый час). В каждой пробе определялись pH и электропроводность, в фильтратах после катионита – Na^+, после анионита – Cl^-.

Кроме того, через каждые 2 часа осуществлялся дополнительный контроль исходной воды и фильтратов по следующим показателям: после катионита –жёсткость, Cu^{2+}, Cr^{3+};

после анионита – щёлочность, Cr^{6+}, F^-. NO_3^-.NO_2^-, окисляемость, SO_4^{2-}; исходной воды – по всем показателям, указанным в табл.12.46.

Ионы железа не контролировали, так как железо(III) практически полностью осаждается в виде гидроокиси [141].

Обессоливание продолжалось до тех пор. Пока электропроводность очищенной воды была ниже значения заранее установленного.

Установлено, что на катионите первыми в фильтрат проскакивает ион Na^+ (через 15 часов), а на анионите – ион Cl^-, (то же через 15 часов)

№№ п/п	Показатели	Единица измерения	Результат анализа		Эффект очистки, %
			Исходная вода	Обессоленная вода	
1.	pH	-	8,42	6,8	-
2.	электропроводность	μ S·см$^{-1}$	956,0	19,0	98,01
3.	сухой остаток	мг/л	658,5	4,5	99,32
4.	взвешенные вещества	мг/л	1,2	отс	100,0
5.	щёлочность	мг/л	3,55	0,1	97,18
6.	жёсткость	мг/л	6,6	0,05	99,24
7.	железо общ.	мг/л	0,43	не опред.	-
8.	хром(VI)	мг/л	0,42	отс.	100,0
9.	медь	мг/л	4,78	отс.	100,0
10.	натрий	мг/л	74,1	отс.	100,0
11.	фториды	мг/л	5,23	0,12	97,7
12.	хлориды	мг/л	185,1	1,06	99,42
13.	нитраты	мг/л	41,5	отс.	100,0
14.	нитриты	мг/л	1,1	0,007	99,36
15.	сульфаты	мг/л	256,9	2,4	99,06
16.	окисляемость	мг/л	15,6	0,56	96,41

С появлением в фильтрате ионов Na^+, Cl^- после катионита pH повышается, после анионита – понижается, увеличились электропроводность (102 μ S·см$^{-1}$), окисляемость (1,12 мг/л O_2),

что свидетельствует об окончании рабочего цикла.

По окончании цикла автоматически включается операция регенерации.

Таблица 12.46

Усреднённые данные по сточной воде обрабатываемой на установке

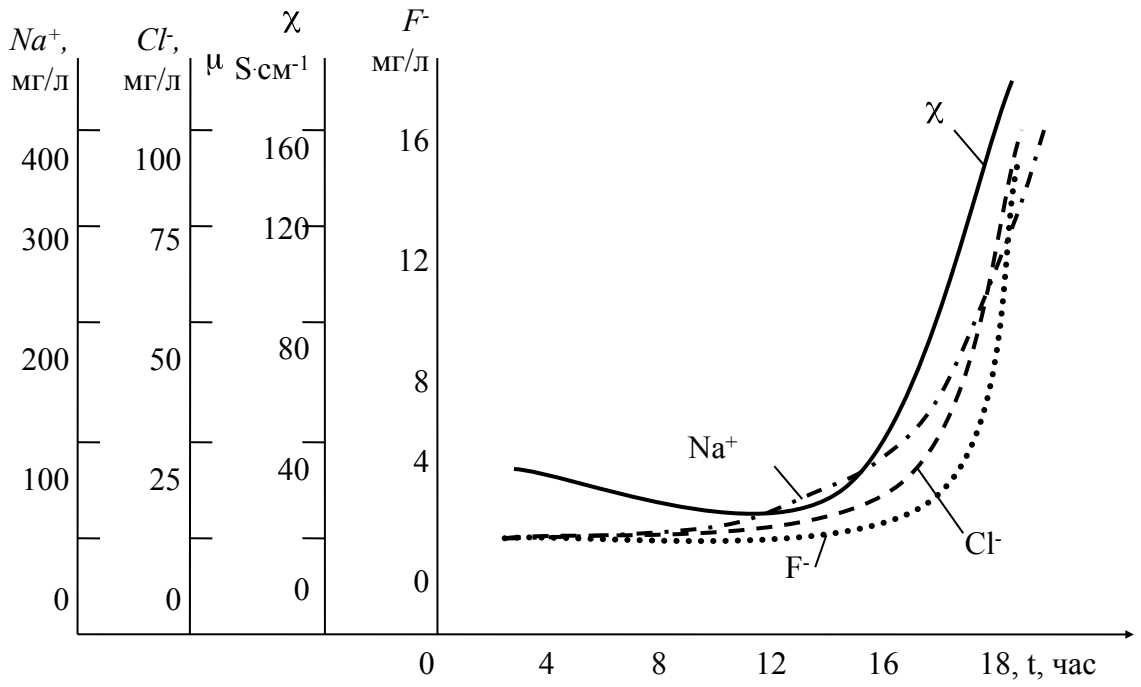


Рис.12.50. Выходные кривые, характеризующие процесс очистки

Всего за 16 часов работы установки было пропущено 24м^3 сточной воды.

Регенерация ионитов.

После насыщения ионитов сорбируемыми ионами их подвергали регенерации с целью восстановления обменной ёмкости. Регенерация проводилась поочерёдно: вначале катионита. При этом использовались концентрированная соляная кислота. Потом – анионита, используя 20% раствор *NaOH* . Перед процессами регенерации проводилось рыхление смол. Время разрыхления – 10-15 минут. Конец операции сигнализируется прибором автоматики.

В процессе рыхления катионита наблюдался вынос большого количества гидроокиси железа.

Во время регенерации катионита водоструйный насос устанавливался таким образом, что концентрация *HCl* составляла 8-12% у клапана для отбора проб.

Пропорции воды и кислоты составляли примерно 2,5-1. Эти пропорции устанавливались с помощью ротаметров. Длительность регенерации 30-60 минут. В процессе регенерации периодически осуществлялся отбор проб элюата для определения в нём кислотности, жёсткости, Na^+, $Fe_{общ}$, Cr^{3+}, Cu^{2+}.

По истечении установленного времени начиналась медленная промывка колонны (25-30 мин.). После медленной промывки автоматика включала операцию скорой промывки. Длительность промывки – 10-15 мин. Полнота отмывки контролировалась по величине кислотности на выходе из колонны.

По истечении установленного времени скорой промывки катионо-обменной колонны автоматика включала рыхление анионообменной колонны. Процессы рыхления, регенерации, медленной и скорой промывок анионообменной колонны аналогичны процессам рыхления катионообменной колонны. Только во время регенерации анионита водоструйный насос устанавливался таким образом, что концентрация 20% раствора *NaOH* составляла у клапана для отбора проб 3-5%, а пропорция воды и щёлочи устанавливалась 4:1.

В процессе регенерации анионита в пробах элюата определяли щёлочность, Cl^-,F^-, NO_3^-. NO_2^-, SO_4^{2-}, Cr^{6+} [132].

Скорая промывка продолжалась до тех пор, пока проводимость воды не достигала величины, заранее установленной на потенциометре. Значение проводимости воды определялась требованиями к воде.

Мерой качества очищенной воды устанавливалась электропроводность ниже 20-ти микросименсов.

Выходные кривые при регенерации катионита и анионита представлены на рис. 12.51, 12.52

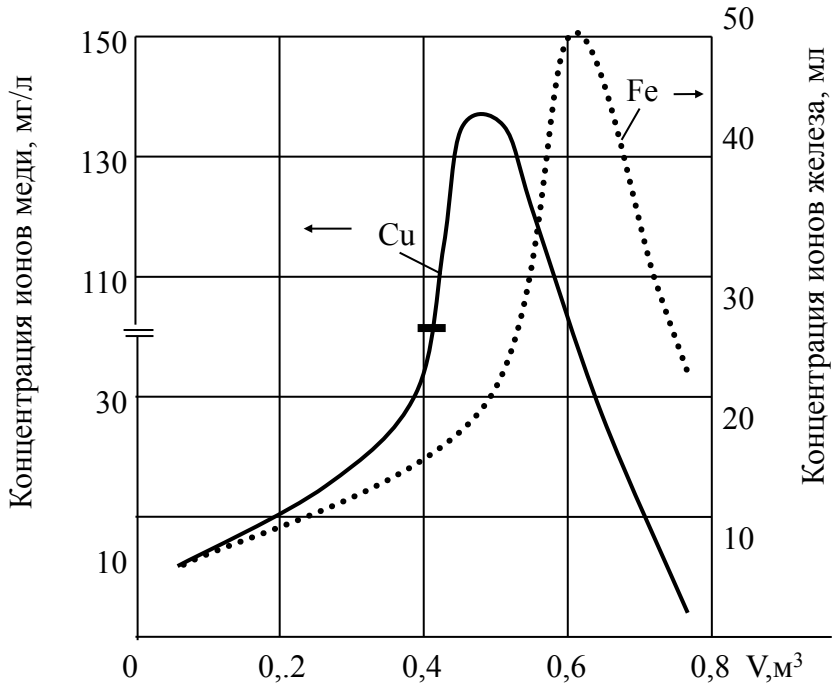


Рис. 12.51. Кривые регенерации катионита концентрированной HCl

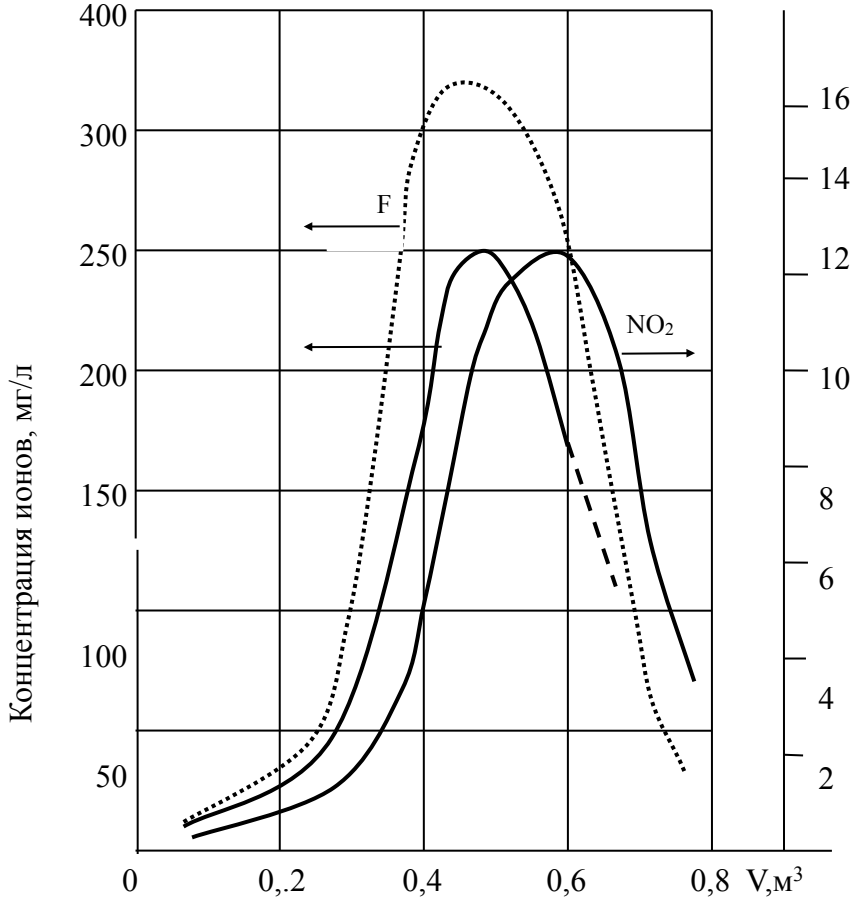


Рис.12.52. Кривые регенерации анионита 20% раствором NaOH

Для отмывки ионитов от остатков регенерационных растворов использовали обессоленную воду.

На операции рыхления, регенерации, медленной и скорой промывки катионита было израсходовано 4м^3 воды и 120 кГ соляной кислоты, анионита – 5,5 м^3 воды и 25 кг 100%-ного *NaOH*.

Выводы

1. Анализ условий водоиспользования и стокообразования на базовом предприятии подтвердил целесообразность разделения системы водного хозяйстваи на предприятиях данного типа по признаку требуемого технологического качества воды:

- высшая – деминерализованная вода;
- обычная – вода питьевого стандарта;
- пониженная – техническая вода.

Повторное использование очищенных сточных вод практически осуществимо для 2 и 3 категорий. При этом осветлённый сток пригоден для подпистки технического водопровода, после дополнительного сорбционного фильтрования и частичного обессоливания он может быть использован в производстве для тех же целей, что и вода питьевого качества.

2. В качестве исходного сырья для подготовки такой воды использован сток, прошедший реагентную обработку по новой малоотходной технологии. На базовом предприятии дополнительно смонтирована и опробована ступенчато-байпасная линия водоподготовки.

3. Проведены исследования отдельных элементов опытно-промышленной линии, выбраны оптимальные конструктивные и эксплуатационные параметры зернистой камеры хлопьеобразования, тонкослойного нисходяще-восходящего модуля, напорного фильтра с

каркасно-засыпной загрузкой.

4. На основе экспериментальных и теоретических исследований предложена математическая модель укрупнения частиц суспензии при фильтровании через камеру хлопьеобразования и разработан способ расчёта степени обогащения суспензии агрегатами частиц.

На основе предложенной ранее теории фильтрования развит метод расчёта параметров фильтрования для фильтров с каркасно-засыпной загрузкой.

5. Впервые на то время проведены исследования на серийных электродиализных аппаратах

ЭДУ 400х2 с целью определения условий его эксплуатации применительно к обессоливанию промышленных сточных вод.

6.Отработаны режимы, позволяющие получать не менее 80% дилюата с эффектом обессоливания 85% при полном отсутствии расхода воды на собственные нужды.

7. Опробован и отработан ступенчатый режим эксплуатации группы аппаратов, позволяющий снизить объём концентрата до 10% от общего расхода воды.

8. Показана незначительная восприимчивость мембран МК-40к и МА-40а к повышенному содержанию гидроокисей металлов в обессоливаемой воде при солесодержании менее 1 г/л, а так же стойкость мембран против «отравлений» при таких режимах эксплуатации.

9. Получены данные по работе ионообменной установки ДН-280 на натурном стоке:

-время работы до регенерации- менее 16 часов;

- количество полученной обессоленной воды за этот период работы -24м^3;

-эффект обессоливания при проходе через свежую смолу – 98%;

-удельный расход воды на собственные нужды -0,4 м^3/м^3;

- расход химикатов на регенерацию-120кГ HCl и 25 кГ NaOH.

10. Произведена оценка величины затрат на очистку и доочистку воды на базовом предприятии в сопоставлении с затратами на приобретение и сбпрос воды в коммунальную канализацию. При этом:

-себестоимость обработки и осветления стоков - $0,13;

- то же с обессоливанием - $ 0,36 ;

Плата УВКХ за воду и сброс стоков - $0,18 .

При использовании смеси из 80% осветлённого стока и 20% дилюата себестоимость составит 0,18 у.е.С учётом постоянного роста цен за потребление воды и сброс использованной воды, использование дочищенных стоков экономически целесообразно.

12.11.4. Рекомендации на проектирование линии возврата воды

1. Выбор принципиального решения схемы повторного использования обработанных стоков и её обоснование.

1.1. Рекомендации предусматривают подготовку воды для промышленных нужд в технологических процессах с требованиями к качеству воды, не превышающими в основном концентрации, указанные в стандарте на питьевую воду. Приготовление деионизованной воды из промышленных стоков экономически нецелесообразно.

1.2. Рекомендуется применять в качестве основной ступени очистки малоотходную реагентную обработку сточных вод в проточных реаторах с механическим перемешиванием и использованием отработанных технологических растворов вместе с соответствующими товарными реагентами. Такая технология обеспечивает прирост солесодержания в стоке 300-400 мг/л, обеспечивает высокоэффективное осветление в стандартных аппаратах.

Осветлённый сток пригоден для подпитки технических водопроводов с неочищенной водой и «грязных» оборотных циклах.

1.3. Для использования сточных вод в процессах промывки неответственных деталей после травления и в других производствах, накладывающих ограничения лишь по содержанию взвешенных веществ, достаточно фильтрования на механических фильтрах, При высокой степени оборотва такой воды требуется частичное её обессоливание, снижающее накопление солей в оборотной воде.

1.4. При использовании сточных вод в процессе промывки ответственных деталей в процессе гальванических покрытий накладываются ограничения не только по солесодержанию, но и по концентрации тяжёлых металлов и органических веществ. В подготовке такой воды применяются (дополнительно) сорбция на активированных углях, ионообмен, электродиализ. Следует иметь ввиду, что вода требуемого качества может быть подготовлена также путём смешивания воды после второй ступени осветления с деминерализацией.

1.5. Упрощённая базовая схема осветления стоков и их обессоливание предусматривает ступенчатое использование очищенной воды в технологических процессах с различными требованиями к качеству воды.

Доочистке и обессоливанию подвергается только часть общего расхода, необходимого для разбавления фильтрата и обеспечения собственных нужд узла доочистки.

1.6. Экономическое обоснование схемы доочистки и варианта повторного использования стоков ведётся с учётом ряда общих соображений и конкретных местных условий.

2. Первая ступень осветления. Зернистый хлопьеобразователь.

2.1. При проектировании первой ступени должны выполняться известные положения СНи П 2.04.02-84, а также дополнительные условия[6].

2.2. Гидравлический расчёт отстойной части следует вести на максимальный часовой расход, а объём осадочной части на среднесуточный

2.3. Угол наклона полок нисходящего модуля $40 \div 50^0$, а восходящего $50 \div 60^0$, их длина в зоне отстаивания 1.0÷1.3 м.

2.4. Контактный зернистый хлопьеобразователь входной камеры реакции выполняется из блоков полистирола размераими 40-60мм, высота камеры реакции 0,6÷0,7 м.

2.5. Контактный зернистый хлопьеобразователь выходной камеры из зёрен гранулированного полистирола диаметром 2-5 мм, высота камеры 0,4÷0,5 м.

2.6. Подвод и отвод воды осуществляеться через перфорированные трубы, расположенные над соответствующим зернистым слоем.

2.7. Время «зарядки» крупнозернистого чистого слоя камеры реакции 8÷16 часов, следовательно частая полная промывка отстойника нерациональна т.к. снижает эффект хлопьеобразования. Вместе с тем при «продувке» отстойника одновременно происходит удаление осадка из осадочной части, частичная промывка загрузки контактных камер и практически полное удаление осадка с поверхности полок.

2.8. Частота выпуска осадка из секций отстойника в илоуплотнитель зависит от ёмкости осадочной части и нагрузки на секцию по твёрдому веществу с учётом концентрации.

2.9. Отстойники необходимо располагать в закрытых помещениях, что улучшает их работу в зимнее время.

3. Вторая ступень осветления

3.1. Выбор типа и конструкции фильтра ограничен условиями его применения в данной

схеме, характеризующейся загрязнениями, состоящими преимущественно из гидроксидов металлов.

Высокая степень осветления должна сочетаться с эффективной промывкой и ограниченным удельным расходом промывной воды.

3.2. Этим условиям кроме обычных скорых однослойных мелкозернистых фильтров и крупнозернистых кварцевых фильтров отвечает каркасно- засыпной фильтр. Ниже приводятся условия на проектирование напорного каркасно-засыпного фильтра.

3.3. Количество фильтров не менее 3÷4.

3.4. Целесообразно предусматривать работу фильтра на пониженной скорости: 7÷8 м/час в начале фильтроцикла, и до 3÷4 м/час в конце.

3.5. Потери напора к концу фильтроцикла не более 8 м.

3.6. Длительность фильтроцикла до 48 часов по условиям предотвращения остаточной загрязнённости.

3.7. Мелкозернистая загрузка фильтров – кварцевый песок с эквивалентным диаметром зёрен 0,8÷1,0 м.

3.8. В качестве «каркаса» - щебёнка величиной зёрен 40÷60 мм, высота слоя 1,2÷1,5 м.

3.9. Межзерновое пространство «каркаса» выполняется песком на 60÷70% общей высоты слоя.

3.10. Дренажные системы и поддерживающие слои проектируются по п.п. 6.103-113 СНиП 2.04.02-84.

3.11. Интенсивность промывки 8÷10 л/сек на м^2. продолжительность 5÷6 минут, для промывки используется фильтрат.

3.12. Для интенсификации промывки применяется воздух. Подача воздуха и отвод промывной воды по п.п. 6.144-117 СНиП 2.04.02-84.

3.13. В напорных фильтрах целесообразно производить удаление промывной воды через воронку с созданием свободного «зеркала» на 300÷350 мм выше «каркаса».

3.14. Общая высота слоя загрузки и поддерживающих слоёв определяется конструктивной высотой корпуса фильтра.

3.15. Промывная вода направляется в отстойник периодического действия, после осветления сливается в бак фильтрата.

Линия деминерализации. Электродиализная установка.

Для обеспечения сохранности мембран целесообразна установка дополнительного фильтра с угольной загрузкой (СНиП 2.04.02-84..Приложение 4)

4.1. Производительность электродиализной установки (ЭДУ) рассчитывается на 20÷30% объём очищенной воды при её засолении до 1 г/л.

4,2 Число аппаратов зависит от производительности ЭДУ, заданной степени обессоливания стока и степени концентрирования рассола.

4.3. Компановка схемы на трёх аппаратах разной производительности приведена на

рис 11.48. Степень обессоливания и концентрирование потоков, а также расхода по ступеням приведены в табл. 12.47.

Таблица 12.47

Ориентировочное изменение показателей к исходному перед	1 ступень	2 ступень	3 ступень

показателей к исходному перед 1 ступенью в %	Д	К	Д	К	Д	К
Солесодержание	10	200	30	300	40	400
Расход	60	40	20	20	10	10

4.5. Расход электроэнергии на обессоливание и перекачку стоков по опытным данным 0,2-03 квт-час/м^3.

4.6. С целью экономии воды на собственные нужды потоки от катодной и анодной промывки целесообразно направлять в исходный сток.

4.7. Паспортная промывка аппаратов производится через 200÷300 часов работы.

4.8. Два три раза в год необходимо производить разборку пакетов для осмотра и замены вышедших из строя мембран. Необходимо проводить замачивание и промывку мембран.

4.9. Для разборки и ревизии пакетов предусматривается монтажная площадка с двумя ваннами.

4.10. Дополнительные рекомендации в СНиП 2.04.02-84..Приложение 8.

13. ОБРАБОТКА ОСАДКА.

13.1. Методы и схемы обработки осадка.

В общем случае обработка осадков включает следующие стадии: уплотнение, кондиционирование, обезвоживание, утилизацию, но чаще обезвреживание и захоронение. На рис. 13.1. представлена схема возможных вариантов обработки осадков.

Выбор оптимальной технологической схемы обработки гальваношламов зависит от свойств осадка, их количества, климатических условий, наличия площадей и т.п.

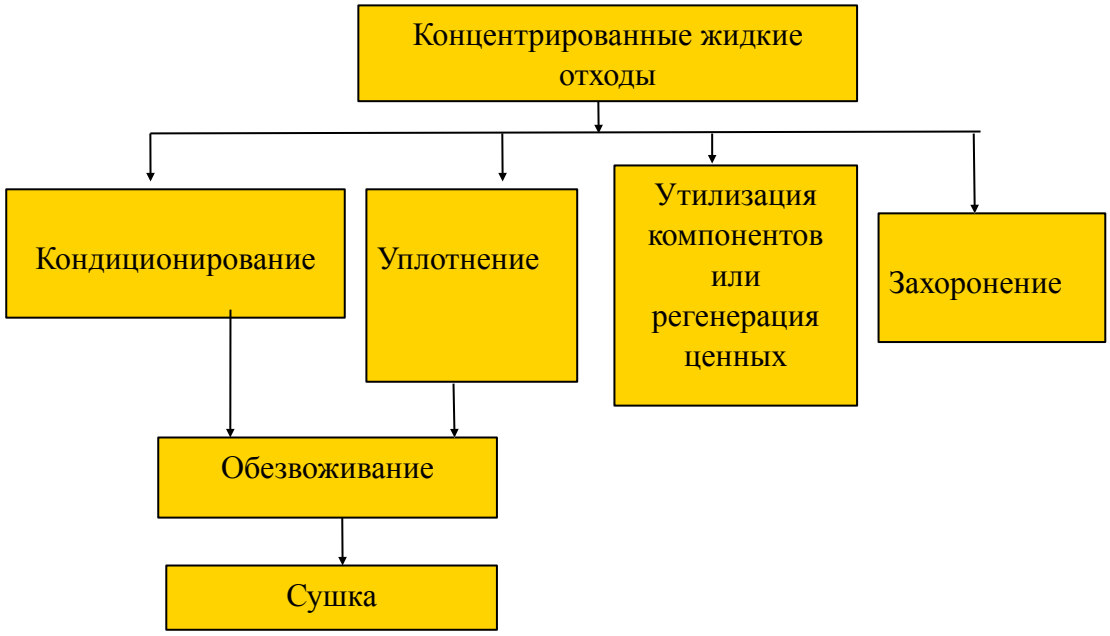


Рис. 13.1. Основные варианты обработки концентрированных жидких отходов гальванического производства

Уплотнение и кондиционирование.

Любая схема обработки осадка начинается с уплотнения. Это наиболее простой способ снижения влагосодержания осадков, и чем большая часть воды будет удалена на этой стадии, тем более экономичным окажется весь последующий процесс обработки. При этом удельные затраты при уплотнении примерно в 10 раз ниже, чем при механическом обезвоживании.

Из всех известных в настоящее время способов уплотнения (гравитация, флотация, центрифугирование, фильтрование) для гальваношламов наиболее приемлемым является гравитационный метод. Он позволяет снизить влажность до 95%. Продолжительность этого процесса зависит от характеристики осадка и составляет 3÷7 [6] суток.

Повышения эффективности гравитационного уплотнения можно достичь за счет медленного перемешивания осадка в уплотнителе. Оптимальное время перемешивания-
4 часа. Хороший эффект наблюдается при уплотнении гидроокисных осадков, предварительно обработанных ПАА (так называемое кондиционирование осадков). Необходимая доза ПАА составляет 0,02÷0,4% от массы сухого вещества осадка.).

В конструктивном отношении гравитационные уплотнители представляют собой вертикальные емкости круглого или квадратного сечения. Подвод осадка осуществляется по центрально расположенной трубе в нижнюю часть. Уплотненный осадок по мере накопления удаляется под гидростатическим давлением по отводящей иловой трубе. Для отвода осветленной воды в верхней части уплотнителя по его периметру устраивают водотводящий лоток. Слив отстоя подлежит возврату в реактор или отстойник

В качестве уплотнителя можно использовать любой типовой вертикальный отстойник, имеющий достаточный объем отстойной зоны, возможность размещения в отстойной зоне поплавкового устройства для слива декантата. Число уплотнителей следует принимать из условия обеспечения периодического приема осадка в соответствии с режимом удаления его из сооружений и длительностью цикла сгущения.

Характеристика и свойства осадка.

Осадок, образующийся в результате очистки сточных вод гальванических производств, представляет собой концентрированную, многокомпонентную, полидисперсную систему.

Состав, количество и основные свойства гальваношламов определяются исходным составом стоков, принятой схемой их обработки, количеством и видом применяемых реагентов, режимом эксплуатации очистных сооружений и т.п.

Объем осадка при нормальной работе сооружений колеблется в пределах 2,0÷5,0% от общего количества сточных вод, прошедших обработку. Химический состав твердой фазы многообразен - это смеси гидроксидов, карбонатов, а также гидроксихлориды и гидроксисульфаты хрома, меди, никеля, цинка, кадмия, железа, олова и т.д. Значительный процент составляют соединения кальция и магния. В таблице 13.1. представлен усредненный состав осадка гальванических стоков обследованных автором предприятий.

Табл.13.1

Усреднённый химический состав твёрдой фазы гальванического осадка (%)

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	MnO_2	ZnO	CaO	MgO	CuO	NiO	PbO	SnO	CdO
0.65-30.0	0,45-51,0	0,45-59,0	0,7-54,0	0,08-13,0	0,19-16,0	0,54-41,0	0,58-28,5	0,25-15	0,08-4,0	0,9-1,0	0,25-1,0	0,03-1,1

Как видно, диапазон содержания всех элементов достигает нескольких порядков. Так

например, для меди, цинка , хрома - 0,1 ÷10%, для свинца и олова - 0,1÷1,0%, для кадмия и никеля - 0,01 ÷ 1,0%.

При использовании для очистки гальванических стоков методов электрокоагуляции и гальванокоагуляции осадки содержат большое количество железа (20-70%)•

Состояние твердой фазы, в основном, - аморфно-кристаллическое, гидроокисного типа. Такая система сильносжимаема, плохорастворима, труднофильтруема. Удельное сопротивление колеблется в широких пределах, и для осадков после реагентной очистки составляет $(15 \div 150) \cdot 10^{10}$ см/г.

По гранулометрическому составу осадки относятся к песковым, включая мелкие (0,25 -0,5 мм) и очень мелкие (0,05÷0,25мм) фракции.

Плотность осадков - 2300÷2600 кг/м^3. Исходная влажность - 97÷99,%

12.2. Исследование свойств осадка ПЗП и ППП

Свойства осадков гальванического производства относительно хорошо изучены. Однако, появление в этом осадке соединений, характерных для производства печатных плат не может не повлиять на его свойства. Скорее всего, это влияние станет заметным при существенных относительных долях новых соединений. Эти предположения проверены на натурных образцах осадка БЭМЗ из отстойника и образцах, приготовленных из нейтрализованных сточных вод с добавлением отработанных растворов, содержащих компоненты, представляющими интерес.

Были проведены исследования основных свойств осадка: зольности, влажности, плотности, концентрации, удельного сопротивления. Определение зольности, влажности, плотности, концентрации, удельного сопротивления. проводилось по стандартным методикам. Определение удельного сопротивления производилось наиболее простым и обеспечивающим достаточную точность, объёмным способом. Суть его заключается в определении величины удельного сопротивления по объёму фильтрата, выделяющегося в процессе фильтрования за определённые промежутки времени при постоянном давлении.

Схема установки приведена на рис. 13.2.

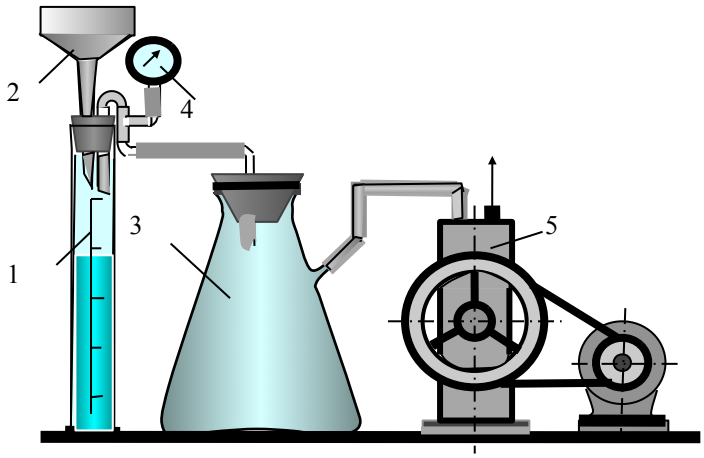


Рис. 13.2. Схема установки для определения удельного сопротивления осадка

1 – мерный цилиндр; 2 – воронка Бюхнера; 3 – колба Бунзена;
4 – вакуумметр; 5 – Вакуум-насос с электродвигателем.

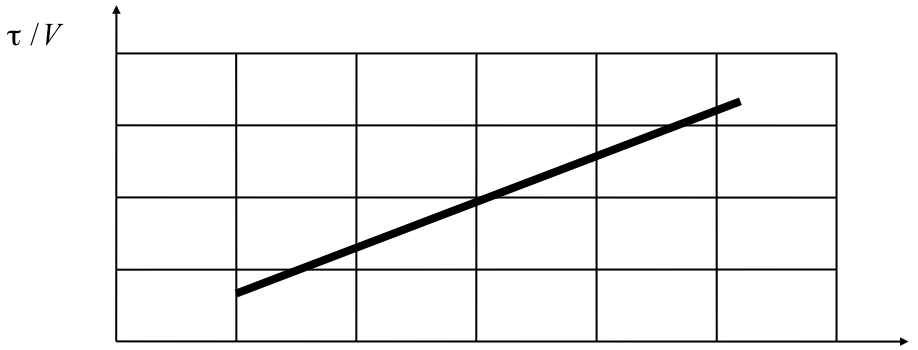


Рис. 13.3 Графическое определение параметра b

Параметр *b* определяется графически (рис. 12.3) Концентрация осадка принимается равной количеству находящихся в 1м^3 осадка твёрдых или растворённых частиц сухого или растворённого вещества.

Получены опытные данные по трём типам осадка, образующегося в результате обработки:

- промывных сточных вод гальванического производства (табл13.2);
- промывных сточных вод производства защитных покрытий и производства печатных плат (табл. 13.3);

Основные свойства осадка, образующегося при обработке сточных вод гальванического производства

Табл. 13.2

№ экспери-мента	Плотность, г/см^3	Влажность, %	Зольность %	Концентрация %	Удельное сопротивление см/г
1	1,07	88,42	73,90	124	$24{,}16\cdot10^{10}$
2	1,02	99,77	74,54	23	$13{,}56\cdot10^{10}$
3	1,00	97,94	68,77	21	$17{,}13\cdot10^{10}$
4	1,01	95,00	72,00	34	$9{,}40\cdot10^{10}$

Таблица 13.3

Основные свойства осадка, образующегося при обработке сточных вод ПЗП иППП

№ экспери-мента	Плотность, г/см^3	Влажность, %	Зольность %	Концентрация %	Удельное сопротивление см/г
1	1,06	99,11	66,67	9	$21,48 \cdot 10^{10}$
2	1,00	98,50	73,10	15	$21,04 \cdot 10^{10}$
3	1,01	96,49	76,50	35	$15,70 \cdot 10^{10}$
4	1,01	95,33	71,29	48	$19,55 \cdot 10^{10}$
5	1,04	93,86	70,48	64	$17,16 \cdot 10^{10}$
6	1,01	98,14	77,89	18	$17,96 \cdot 10^{10}$
7	1,00	96,63	69,15	34	$19,66 \cdot 10^{10}$
8	1,03	96,00	69,00	40	$23,34 \cdot 10^{10}$
9	1,12	77,93	73,37	247	$24,25 \cdot 10^{10}$

- сточных вод с повышенной концентрацией меди (табл13.4);

Таблица 13.4

Основные свойства модельных осадков

№ эксперимента	Плотность, г/см^3	Влажность, %	Зольность %	Концентрация %	Удельное сопротив-ление см/г
1	1,030	78,82	12,37	249	$111,91 \cdot 10^{10}$
2	1,004	97,68	76,59	23	$35,70 \cdot 10^{10}$
3	1,003	97,71	71,21	23	$60,49 \cdot 10^{10}$

Результаты исследований позволили выявить определённые тенденции и сделать предварительные выводы.

Показатели свойств натурного образца осадка, полученного в результате совместной обработки сточных вод ПЗП и ППП, колеблются в следующих пределах;

плотность - 1,00÷1,12г/см3
влажность – 96,00÷99,11%
зольность – 66,67÷78,50%
концентрация – 9 ÷64г/л
удельное сопротивление – 15,24,3 $\cdot 10^{10}$см/г

Сопоставление этих величин с соответствующими показателями осадка сточных вод гальванического производства показывает значительные различия.

Представляется возможным при концентрации меди в исходно стоке менее 500мг/л использовать имеющийся узел обезвоживания осадка, ограничившись проверкой его производительности на обработку увеличивающейся массы осадка.

Увеличение содержания в стоках меди более 500мг/л, хрома и преобладание одного из них сказывается на величину удельного сопротивления осадка. Оно резко возрастает

(см.табл. 13.5.).

Таблица 13.5.

Химический состав твёрдой фазы осадка сточных вод ПЗП (%)

Содержание твёрдой фазы в подсуш-енном осадке, %	Химический состав									Потери при прокали-вании %
	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	MnO_2	ZnO	CaO	MgO	CuO	
1.6	4,9	15,3	2,3	1,1	10,3	4,0	16,3	5,5	1,9	27,4
2,2	2,9	12,9	4,7	1,0	4,6	5,8	22,9	1,5	1,4	23,6

Обезвоживание осадка.

Основной этап обработки осадков - их обезвоживание. Применительно к осадкам гальваностоков используется, как правило, только механическое обезвоживание (вакуум-фильтрование, фильтр-прессование, центрифугирование).

Механическое обезвоживание представляет собой процесс отделения твердой фазы осадка от жидкой, происходящий при разности давлений под, действием разрежения, избыточного давления или центробежных сил,

Наиболее распространенное аппаратурное оформление процесса: вакуум-фильтры, фильтр-прессы, центрифуги.

При выборе метода обезвоживания следует иметь в виду, что в фугате после центрифугирования остается до 50% сухого вещества и возникает проблема обработки фугата. Эффект обезвоживания при этом зависит от от гранулометрического состава и плотности осадка.

Эффект гравитационного уплотнения осадка без использования ПАА (ориентировочные осреднённые данные) приведен в табл. 13.6

Таблица 13.6

Эффект гравитационного уплотнения осадка без использования ПАА (ориентировочные осреднённые данные)

№№ п/п	Время уплотнения	Влажность, %
I.	После отстойника	98,9
2.	Первые сутки уплотнения в уплотнителе	98,0
3.	То же 2-е суток	97,2
4.	То же 3-е суток ,	96,5
5.	То же 4-е суток	95 ,9
6.	То же 7 суток	95,0

Сушка осадка.

Влажность обезвоженных шламов колеблется в зависимости от способа предварительной обработки, вида обезвоживающего оборудования. Она составляет

88÷65% - после обезвоживания на фильтр-прессах и 75÷83% - при вакуум-фильтрации.

Внешне шлам представляет собой пастообразную массу (после вакуум-фильтров) или легко деформируемые пластинки с размерами стороны 50÷70 мм и толщиной 10÷15 мм

(после фильтр-прессов). Ориентировочные технологические параметры обезвоживания осадка методом фильтр-прессования приведены в таблице 13.7.

Перед транспортировкой или использованием шламов необходимо снизить его влажность до 20-30% .Современные сушилки интесивного действия мало пригодны для этой цели, поскольку процесс в них сопровождаетея образованием большого количества пыли, что вызывает необходимость мокрой очистки воздуха, что в свою очередь приводит к появлению вторичного шлама.

Таблица 13.7.

Ориентировочные технологические параметры обезвоживания осадка методом фильтр-прессования.

№№ п/п	Наименование параметров	Величина
1.	Влажность уплотненного осадка, %	<98
2.	Влажность кека (среднее значение), %	68
3.	Давление фильтрования, МПа	0,4 ÷0,6
4.	Давление отжима диафрагмой, МПа	0,8÷ 1,0
5.	Продолжительность фильтроцикла, мин	25
6.	Среднее содержание взвеси в фильтрате,мг/л	150
7.	Производительность по твердой фазе,	меньше 3.5
8.	Скорость фильтрования в конце операции отжима, см/ч	2,5÷6,0
9.	Расход промывной воды, л/мин·м^2 (при давлении 0,3 МПа)	4,0

В Челябинском филиале ВНИИ ВОДГЕО разработан метод термической сушки осадка пневмонагнетателъным способом - путем продувки подогретого воздуха через слой шлама. В зависимости от исходного состояния процесс сутки протекает по-разному. При сушке шлама, обезвоженного на фильтр-прессах, рекомендуется продувка через неподвижный слой. При сушке шламов после обезвоживания на вакуум-фильтрах процесс протекает в две стадии.

Первая стадия барботажа характеризуется интенсивным перемешиванием шлама всплывающими воздушными пузырьками. По достижении некоторой граничной влажности (58÷60%) перемешивание прекращается, шлам "садится" и наступает стадия продувки через неподвижный слой. При этом происходит значительная усадка шлама, сопровождающаяся интенсивным его растрескиванием,

Об окончании процесса сушки можно судить по резкому увеличению разности показаний термометров психрометра, установленного на выходе из аппарата или по резкому излому кривой изменения температуры термопары, помещенной в верхнем слое осадка.

Разработаны несколько вариантов установки для сушки осадка:

- сушка осадка в бункере-накопителе, расположенном непосредственно под. вакуум-фильтром (рис. 13.4);

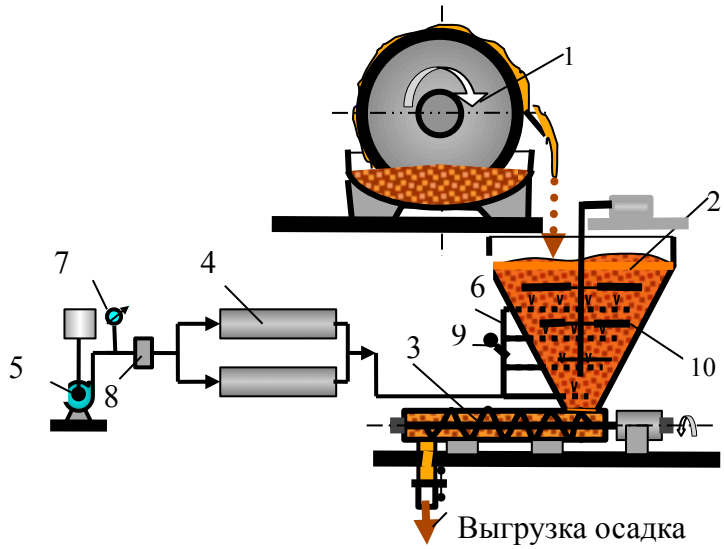


Рис. 13.4..Схема сушки осадка непосредственно в бункере под вакуум-фильтром, на БЭМЗ

1 – вакуум-фильтр; 2 – бункер-сушилка; 3 – винтовой конвейер;
4 – теплообменник; 5 - воздуходувка; 6 – воздухораспределительная система;
7 – манометр; 8 – расходомер; 9 – термометр.10 – механизм выгрузки осадка

- сушка осадка в специально изготовленном бункере;
- сушка осадка в многосекционной сушилке полунепрерывного действия;

Особого внимания заслуживает последний вариант. Процесс осуществляется при Т=120÷140°С, производительность установки до 0,1 т/ч, через 48 часов получается продукт влажностью менее 23%, имеющий зернисто-комковую структуру. Технологические показатели сушилки приведены в таблице 13.8.

Экономическая эффективность данного метода значительно повышается при условии использования вторичных энергоресурсов для нагрева воздуха (отработанный пар, горячая вода, отходящие дымовые газы)

Таблица 13.8.

Технологические показатели сушилки полунепрерывногодействия

№№ п/п	Наименование показателя	Ед. изм.	Величина
I	Производительность по исходной влажности	т/сут	2,0
2	Исходная влажность	%	50
3	Конечная влажность	%	25
4	Время сушки	час	48
5	Удельный расход воздуха	$м^3$/мин·$м^2$	3,0
6	Расход воздуха на I сушилку	$м^3$ /мин	12,3
7	Давление на входе	атм	0,8÷1,2
8	Тепловая нагрузка	ккал/час	31030
9	Площадь сушки	$м^2$	25÷30
10	Затраты (в ценах 1989 г.)	руб/т	10,2

Примечание:комплект рабочих чертежей и инструкции по эксплуатации имеются в Челябинском филиале ВНИИ ВОДГЕО.

На Брестском электромеханическом заводе было разработано техническое решение, позволяющее выгружать подсушенный осадок из бункерас помощью специального механизма выгрузки (рис. 13.5). Этот механизм представляет собой многоярусную лопастную мешалку играющую роль шнека, толкающего слежавшийся осадок вниз.



Рис. 13.5. Общий вид бункера для приёма и сушки осадка с механизмом выгруза, смонтированный под вакуум-фильтром на БЭМЗ

13.3. Термическая обработка жидких отходов.

Обработка и утилизация жидких, пастообразных отходов производств, осадков, получаемых при обработке сточных вод, представляет сложную проблему.

Многие виды отходов, не относящиеся к категории сильнотоксичных, в настоящее время ещё довольно часто складируют в поверхностных хранилищах, что связано с отчуждением больших земельных площадей, загрязнением поверхностных и подземных вод и является экономически неоправданным.

Подземное захоронение в глубоких горизонтах применяют для отходов, для которых не найдены надёжные и экономически приемлемые методы их обработки. Захоронение в подземных горизонтах применяют лишь при гарантированном исключении распространения загрязняющих веществ под землёй и других нежелательных последствий. Сброс отходов в глубинные части акватории мировых океанов, практикуемый рядом стран, для нас неприемлем.

Для ряда жидких и других отходов, переработка которых механическими, биологическими и другими методами не дают надёжных результатов, применяют термическую обработку при высоких температурах. Этот метод целесообразно применять,

когда утилизация отходов невозможна или экономически нецелесообразна, когда ограничена или отсутствует территория их складирования, В отдельных случаях термическую обработку применяют для уменьшения объёма отходов, подлежащих удалению.

Установки термической обработки играют важную роль в создании замкнутых систем водного хозяйства предприятий, где они при переработке концентрированных технологических растворов, элюатов ионообменных установок, высокоминерализованных продувочных вод оборотных систем, сжигания масло- и нефтепродуктов, которые нерентабельно утилизировать, обработки осадков, флотошламов.

В настоящее время широкое распространение для обработки осадков (отходов, содержащих органические вещества)получили «огневой» метод (парофазное окисление)

Следует отметить, что при высоких концентрациях горючих примесей процесс огневого обезвреживания может быть практически автотермичным с минимальным расходом топлива лишь на предварительный разогрев реактора.

В отечественной и зарубежной практике существует несколько десятков типов термических установок, работающих по различному принципую Простейшим устройством для сжигания являются топки твёрдого, жидкого и газообразного топлива с выводом продуктов сгорания в атмосферу через дымовую трубу. Для сжигания применяют камерные, многоподовые, барабанные, распылительные, циклонные печи, а также печи с «кипящим» слоем осадка.

В последнее время начали применяться установки термического обезвреживания жидких отходов в устройствах пульсирующего горения.

Пульсирующее горение имеет следующие достоинства: интенсивность горения здесь значительно выше, чем при стационарном потоке; возрастет при прочих равных условиях, конвективная теплоотдача; уменьшается расход энергии на подачу воздуха для горения и на удаление продуктов сгорания; пульсация потока оказывает очищающее воздействие на поверхность нагрева; почти полностью отсутствуют химический недожог при низком коэффициенте избытка воздуха; уменьшается выход окислов азота

Применение пульсирующегогорения интенсифицирует процесс обезвреживания и способствует более полному осаждению твёрдого продукта. Это приводит к удешевлению установки обезвреживания стоков.

Упаривание рассолов, образующихся в ЭДУ обычными методами связано с большими затратами на строительство и эксплуатацию выпарных устройств.

В своё время в содружестве с кафедрой теплотехники БИСИ (д.т.н. проф. Северянин В.С.) и головным СКБ по комплексу оборудования для микроклимата разработана установка для термического обезвоживания отходов (а.с, 850989, а.с. 1024657) с использованием камеры пульсирующего горения с резонансной трубой.

Установка «Вулкан» в сборе показана на рис. 13.6 и состоит из камеры пульсирующего горения (КПГ) с резонансной трубой, куда подаётся насосом 3 из топливного бака 2 через форсунку 7 дизтопливо.

Для включения установки, через трубопровод подаётся воздух от компрессора. Запал топлива в камере пульсирующего горения (КПГ) осуществляется нагревательным элементом 8, который после зажигания топлива выводиться из КПГ соленоидом. Через воронку заливаются стоки в ёмкость, внутри которой проходит резонансная труба КПГ 4 .

Через устройство подачи стоков 11 при открытии пробковых кранов, предварительно подогретые стоки вводятся в резонансную трубу КПГ 4, где подхватываются движущимися потоками газа и частично испаряются. Далее при помощи лопастной конусной направляющей насадки, стоки в газовом потоке закручиваются по циклоиде и упариваются в контактной камере. Упаренный рассол или твёрдая фракция выводятся из установки через бункер 6, а пар и газы – через отверстие диаметром 250 мм, расположенное в верхней части установки.

Для контроля температуры установлены термопары в 3-х точках аппарата, для определения температуры стока в камере и газов в резонансной трубе и на выходе из резонансной трубы.

Для регистрации показания температуры установлен пульт управления 1 с прибором

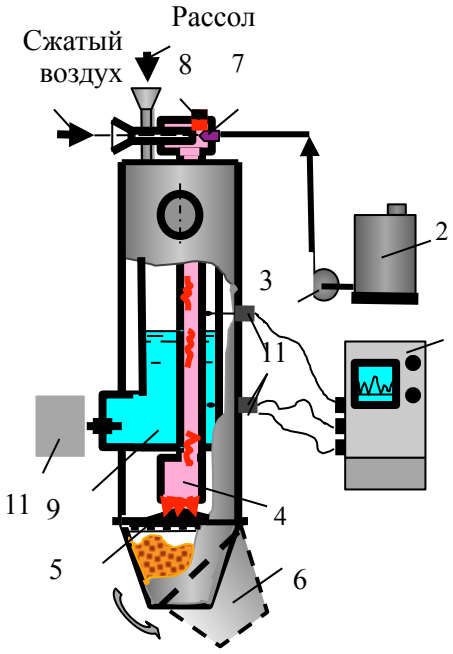


Рис. 13.6. Установка " Вулкан”

1 – пульт управления; 2 – топливный бак; 3 – шестерёнчатый насос с электродвигателем; 4 – камера пульсирующего горения; 5 – конус с завихряющими лопатками; 6 – открывающийся бункер; 7 – форсунка; 8- нагревательный элемент; 9 – камера для рассола;

регистрации температур.

Предложено устройство, которое компактно, экономично и выводится на рабочий режим практически мгновенно. Выпаренные соли добавляются в обезвоженный осадок для совместной утилизации. Состав солей аналогичен составу осадка, а объем не превышает *2%* от объема утилизируемого осадка.

Одновременно при работе термического аппарата может производиться сжигание отработанных нефтепродуктов и других жидких горючих отходов производства.

Испытание установки

Испытание установки проводили при упаривании водных растворов хлористого натрия различных концентраций следующим образом.

Предварительно доначала работ дизтопливо было отфильтровано и залито в топливный бак. Установка включена и введена в рабочий режим. В течении 2 мин. 42 сек. Температура в баке в точке 3, т.е. в резонансной трубе достигала примерно 750^{o}C. Приготавливали 20л солевого раствора расчетной концентрации и заливали его в резервуар для стоков. Снимали показания температуры в резонансной трубе до начала ввода раствора и результат заносили в журнал наблюдений. Температура регистрировалась также самописцем прибора для её измерения на ленте. Время залива раствора составляло 2 мин. 30 сек. Затем стоки вводили в резонансную трубу полным открытием пробкового крана 2 и открытием крана 2 на

определённую оттарированную величину. Время работы установки с начала открытия пробкового крана фиксировали секундомером. Упаренный раствор собирали в ёмкость, затем объём его определяли мерным цилиндром. Опыты проводили при различных расходах топлива и начальных концентрациях раствора. После окончания опыта установка вновь выводилась на начальную температуру в резонансной трубе до 700÷750^{O}C.

Затем проводились следующие опыты в той же последовательности. Концентрация исходного и конечного растворов определялась с помощью реохордного моста весовым методом.

На основании опытных данных определяли массу соли в растворе на входе и выходе аппарата и массу твёрдого остатка, задерживаемого в аппарате. Определяли также затраты топлива на упаривание растворов и количества тепла, выделенного пи сжигании топлива в периоды залива раствора в устновку и упаривание его. Кроме того, вычисляли количество тепла, затрачиваемого на испарение воды.

Выводы и рекомендации

Из анализа ранее полученных данных [142] и приведенных на рис.(13.7÷13.9) следует, что при увеличении расхода топлива на установку от 11.09 до 17,4 л/ч температура в резонансной трубе возрастает от 730 до 820^{o}C.

С увеличением расхода топлива возрастало также количество сухого остатка соли (рис.13.8). На характеристику работы установки оказало влияние начальная концентрация раствора (рис. 13.9, 13.10).

Так при изменении начальной концентрации раствора от 4,8 до 14.2% увеличивалась конечная концентрация упаренного раствора с 24 до 60% и количество сухого остатка соли от 408 до 1172г.

Как установлено, теплопотери при работе установки составляли в основном примерно 30÷40%. Удельный расход топлива составлял в среднем 60кг на 1м^3 испаренной воды, что

значительно ниже удельного расхода топлива [143], требуемого для сжигания сточных вод (200÷300кг/м^3).Стоимость упаривания 1 м^3 воды (таблица 12.9). на установке, разработанной и изготовленной под руководством автора (см. фотографию 13.11), по данным Северянина В.С.,

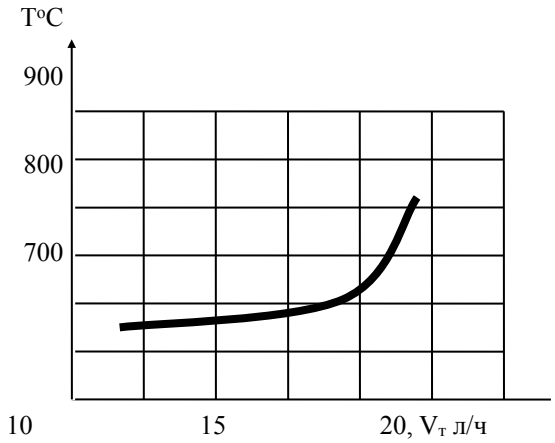


Рис13.7. График зависимости температур (Т) в резонансной трубе КПГ от расхода топлива (V

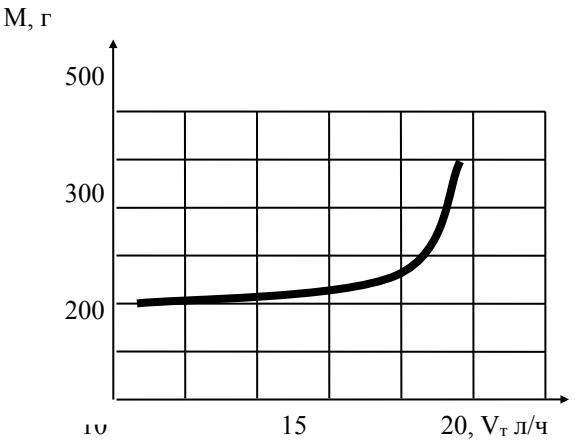


Рис. 13.8. График зависимости сухого остатка соли (М) (от расхода топлива (Vт) (L=.0,4 м³/ч)

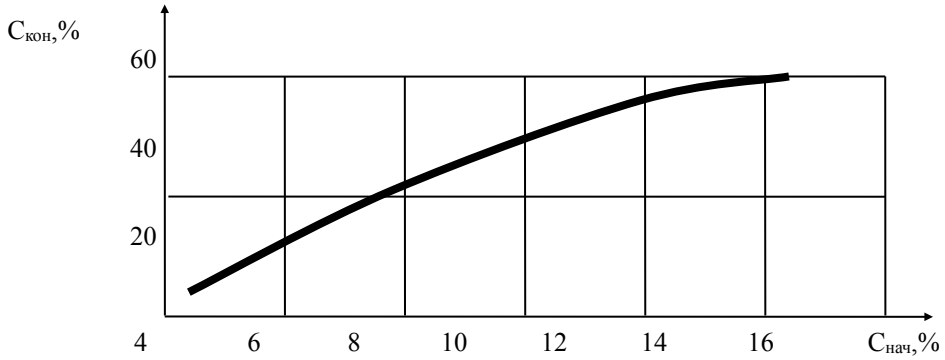


Рис. 13.9. График зависимости конечной концентрации (С кон) от начальной концентрации ($C_{нач}$) раствора (L=0,4 м³/ч, $V_т$=17.4 л/ч)

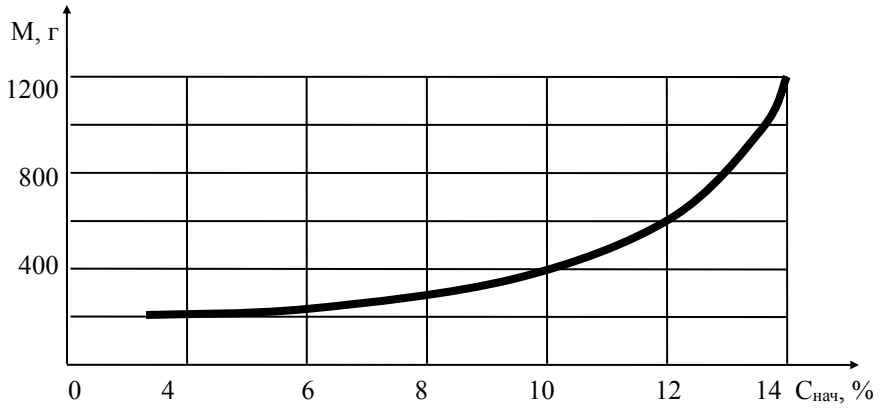


Рис13.10. График зависимости сухого остатка (м) от начальной концентрации раствора ($C_{нач}$) при L=0.4м³/ч, Vт=17.4 л/ч



Рис. 13.11 Установка «Вулкан»

Таблица 13.9.

Стоимость упаривания 1 м^3 воды

№№ п/п	Статья расхода	Установки	
		Непосредственного сжигания	Выпарная с топкой
1.	Топливо: удельный расход условного топлива т/т, стоимость в руб.	0,220 4,40	0,026 0,52
2.	Пар: удельный расход в Гдж/ т,стоимость в руб/т		2,83 3,40
3.	Вода: удельный расход в м^3/т стоимость в руб.		2,00 0,10
4.	Сжатый воздух: удельный расход в м^3/т стоимость в руб/т		3,0 0,12
Итого	4,40	4,14	

на момент проведения испытаний, была равна - 3,76 руб. (в масштабе цен 1991г.), при стоимости дизтоплива на то время 66 руб. за 1 т (в масштабе цен 1991г.), что экономичнее по сравнению с известными методами упаривания [144]. (без учёта расходов на электроэнергию, обслуживающий персонал, амортизацию и ремонт оборудования).

Теплонапряжение камеры непосредственного контакта упариваемого раствора с газами составляло 25000 кДж/м^3. Это значение является достаточно высоким, поскольку согласно

[145] при сжигании жидких отходов обычно камера сгорания имеет теплонапряжение порядка 930 тыс. кДж/м^3, хотя для некоторых высокотурбулентных вихревых камер теплонапряжение достигает 3720 тыс. кДж/м^3.

Таким образом проведенные испытания установки показали её работоспособность при расходах топлива от 11,09 до 17,4 л/ч и расходах, подаваемого на упаривание, раствора соли от 0,4 до 0,5 м^3/ч. Рабочее давление топлива при этом составляло от 0,2 до 0,4 Мпа.

Эти величины могут быть рекомендованы в качестве рабочих. Для уменьшения теплопотерь корпус установки следует теплоизолировать, а дымовые газы и выделяющиеся пары воды утилизировать.

13.4. Обезвреживание и утилизация гальваношламов.

Проблему обезвреживания и утилизации гальваношламов следует рассматривать как с экономической точки зрения, так и с точки зрения рационального использования вторичных ресурсов. Известно, что твердые отходы содержат от 10 до 30% цветных , а иногда и редких металлов, что в несколько раз превышает их содержание в рудном сырье,поэтому утилизация более предпочтительна.

Выбор способа переработки гальваношламов определяется целями, которые ставят перед собой предприятия. К сожалению, это чаще всего чисто экологические, и вопрос стоит об освобождении объекта от шлама. Затраты в данном случае должны быть минимальны. При этом возможны такие варианты:

- вывоз осадка для переработки в региональный центр или шламонакопитель -хранилище;
- использование осадка в подсушенном виде без дополнительной переработки в производстве других материалов.

Наиболее приемлемым для большинства предприятий безусловно, является вариант вывоза. Однако решается этот вопрос крайне медленно, поэтому более реальным , относительно простым и дешевым является второй способ. В настоящее время в этой области уже имеется ряд интересных , опробованных разработок.

Заслуживает внимания использование осадка в качестве добавок в сырьевые смеси производств:

- строительного кирпича (содержание осадка 5÷10 % от общей
массы),
- бетона (содержание осадка от I до 20 частей вместо песка),
- асфальта (5÷10% от общей массы),
- керамической плитки (1÷10% от общего состава),
- керамических горшков (25÷20% от общей массы).

В нстоящее время наш взгляд наиболее на реальным способом утилизации осадка является его использование в производстве керамзитового гравия. Исследования, проведенные ВНИИ ВОДГЕО, показали возможность получения высококачественного керамзита (насыпная плотность 350÷400 кг/см^3) при добавлении 7% осадка с содержанием *CaO* не более 8,5%. Влажность осадка (с учетом природного сырья) не должна превышать 55%.

Если же предприятие заинтересовано в переработке осадка для возврата в производство ценных компонентов, или для получения из него товарной продукции, то также возможно несколько вариантов:

- переработка шлама с целью извлечения одного или нескольких ценных (или дефицитных) компонентов;
- переработка с разделением на группы элементов;
- переработка с целью получения компонентов (элементов) достаточно высокой степени

чистоты.

Технологии переработки гальваношламов по этим вариантам разработаны в МХТИ им. Д.И. Менделеева. Для концентрирования и разделения тяжелых металлов используются жидкостная экстракция органическими растворителями с последующим выделением металлов электролизом из водно-аммиачных и сернокислых растворов в аппаратах с нерастворимыми анодами Извлечение металлов по схемам составляет 85÷90%

В рамках технического содружества с Брестстким педагогическим институтом помимо осадка сточных вод гальванических производств БЭМЗ были проведены исследования химического состава осадка предприятий г.Минска: МЗВТ, МЗПП, "Термопласт". НИИ ЭВМ, завода им. Орджоникидзе, МЗУ ЭВМ, на его предмет его утилизации. Исследования проводились на спектрографе ИСП-ЭО, в другом режиме, а также на атомно-абцорбционном спектрофотометре АА №-1

Чувствительность и ошибка определения удовлетворяла условиям спектрального метода анализа.

В качества основного глинистого сырья использовались глины Мызинокого и Ужовского месторождений,

В качестве добавки к глинистому сырью использовались осадки сточных вод завода ЭВМ им. С.Орджоникидзе и Минского электромеханического завода СМЗМЗ),

Исследовались технологические свойства керамических масс. составы которых приведены в табл13.10

Таблица 13.10

Составы исследованных керамических масс.

№ массы	Содержание , % мас.				
	глина мызинская	глина ужовская		осадок	доломит
I.	43	43	14	-	-
2.	11	41	14	4	-
3.	39	39	13	9	-
4.	37	37	11	15	
5.	41	41	14	-	4
6.	39	39	13	-	9 15
7.	37	37	11	-	

Для данных керамических масс оценивалась пластичности, предел прочности при сжатии высушенных и обожжённых образцов, водопоглащение, а также количество водорастворимых соединений в обожженном материале. Массы* 1÷7 обжигались при температуре 1000÷1050^{0}С.

Результаты испытаний указанных масс и образцов на их основе показаны в таблице 13.11

Таблица 13.11

Результаты испытаний масс для изготовления рядовогокирпича на основе серосодержащего сырья

№ массы	Вид и кво добавки в массу, % на 1% содержания	Пластичность		Предел прочности образцов при сжатии, МПа				Водопоглощение, %		Количество выделяемых оксидов серы, г/кг		Снижение выделения оксида серы, %	Количество водорастворимых соединений в материале,г/кг	
				Сформованных образцов		Обожженных образцов								
		МЭМЗ	З-д ЭВМ	МЭМЗ	З-д ЭВМ	МЭМЗ	З-д ЭВМ	МЭМЗ	З-д ЭВМ	МЭМЗ	З-д ЭВМ		МЭМЗ	З-д ЭВМ
1	0	9		0,68		16,8		15		3		-	0,5	
	Осадок МЭМЗ и ЭВМ													
2	4	10	9	0,72	0,75	21,6	20,3	13	14	1,04	1,1	68	0,7	0,8
3	9	12	10	0,82	0,85	29,3	26,4	11	12	0,75	0,9	75	0,5	0,6
4	15	13	12	0,96	0,97	17,7	15,6	14	15	0,54	0,6	82	0,3	0,45
	Доломит													
5	4	9		0,66		16,7		15		1,10		63	1,5	
6	9	8		0,64		14,8		17		0,60		80	1,9	
7	16	7		0,65		11,2		18		0,50		83	2,1	

Таким образом, установлено, что при использовании в качестве компонента керамической массы осадка сточных вод от производства защитных покрытий в количестве 4÷15 мас.% достигается следующий положительный эффект:

- обеспечивается обезвреживание отходящих при обжиге керамических материалов газов за счет снижения выделения оксидов серы на 68÷83%, что улучшает санитарно-гигиенические условия труда и повышает срок эксплуатации оборудования и механизмов;
- уменьшается количество растворимых соединений в обожженном материале, что способствует уменьшению высолов на поверхности изделий, улучшению сцепления материала с раствором и снижению коррозии армирующих элементов;

- увеличивается механическая прочность сырца и обожженных изделий, а также улучшаются показатели водопоглашения;

- улучшается формовочные свойства массы за счет повышения пластичности , что особенно важно при применениии низкопластичного сырья.

Добавление осадка сточных вод производства защитных покрытий в сырьевые смеси для рядового кирпича, плитки керамической фасадной, гравия керамзитового, а также бетона легкого на пористых заполнителях в пределах : 5÷15 мас %.; обеспечивает в соответствии с заключением Белорусского НИИ санитарии и гигиены Минздрава СССР получение экологически безвредной продукции, полностью отвечающей требованиям её безопасной эксплуатации для здоровья человека.

Разработанные составы керамических масс могут быть рекомендованы для внедрения в производство на заводах объединений стройматериалов, при этом использование метода пластического прессования должно предусматривать создание узла подсушки осадка сточных вод до 25÷30% влажности и дробление плава солей с его просевом в условиях сухого крытого помещения, .при производстве изделий шликерным способом позволяет использовать осадок сточных вод без предварительной подсудки с влажностью до 70%[г].

По результатам научных исоледований осадок сточных вод Минского завода узлов ЭВМ рекомендован к использованию в качестве красителя для плитки керамической ,фасадной.

По нашим рекомендациям на Брестском комбината строительных материалов изготовлена промышленная партия плитки керамической фасадной

14. РАСЧЕТ АППАРАТОВ.

14.1. Разработка методики расчёта и проектирования аппаратурного оформления

Эксплуатация показала, что наиболее приемлемым видом оборудования для ведения процессов реагентной очистки являются типовые емкостные аппараты с механическим перемешивающими устройствам. Тем не менее технологические возможности стандартной химической аппаратуры не учитываются. Во внимание принимается лишь объем аппаратов, позволяющий выдерживать стоки в соответствии с нормативным интервалом времени.

Характерные ошибки при подборке и обвязке химических аппаратов с перемешивающими устройствами:

- подбор оборудования без учета кинетики химических процессов;
- игнорирование гидродинамических возможностей химической аппаратуры;
- неправильная обвязка реакторов технологическими трубопроводами;
- непродуманные точки ввода сточных вод и реагентов в химический реактор;
- размещение чувствительных элементов САР вне активных зон реактора;
- отсутствие учета инерционностей САР;

Все указанные ошибки резко ухудшили эффективность использования стандартной химической аппаратуры и привели к высокой металло- и энергоемкости технологических линий. Эффект очистки ниже ожидаемого.

Необходимо применять единую методику, которая позволит выбрать оптимальные технологические условия и рассчитать производительность установок в зависимости от состава и количества обрабатываемых сточных вод. Для решения этой задачи использованы методы системного анализа, которые успешно применяются при проектировании химических процессов [146] , также при создании безотходных химических производств [145] согласно этому методу вся реакторная часть установок рассматривается как сложная

химико-технологическая система (ХТС), стоящая из отдельных подсистем, функционально связанных друг с другом. Расчленение (декомпозиция) системы на отдельные составляющие позволяет составить математическую модель каждой из подсистемы и объединить их в единое математическое описание. Такое математическое описание используется для выбора оптимальных технологических режимов процесса.

Применение этих принципов к процессам реагентной очистки сточных вод позволило выделить три иерархических уровня: кинетику химических реакций, гидродинамику аппаратов, смешивание химических реагентов с обрабатываемыми сточными водами на молекулярном уровне (микроперемешивание). Функциональное соединение этих уровней привело к созданию единой методологии проектирования, схематично показанной на рис. 14.1. спользование этой методологии позволяет условно разбить весь процесс проектирования на три этапа:

- анализ проблемы и постановка цели проектирования;
- проведение научных исследований и синтез оптимальных технологических режимов;
- алгоритм расчета реакторной части технологических схем.

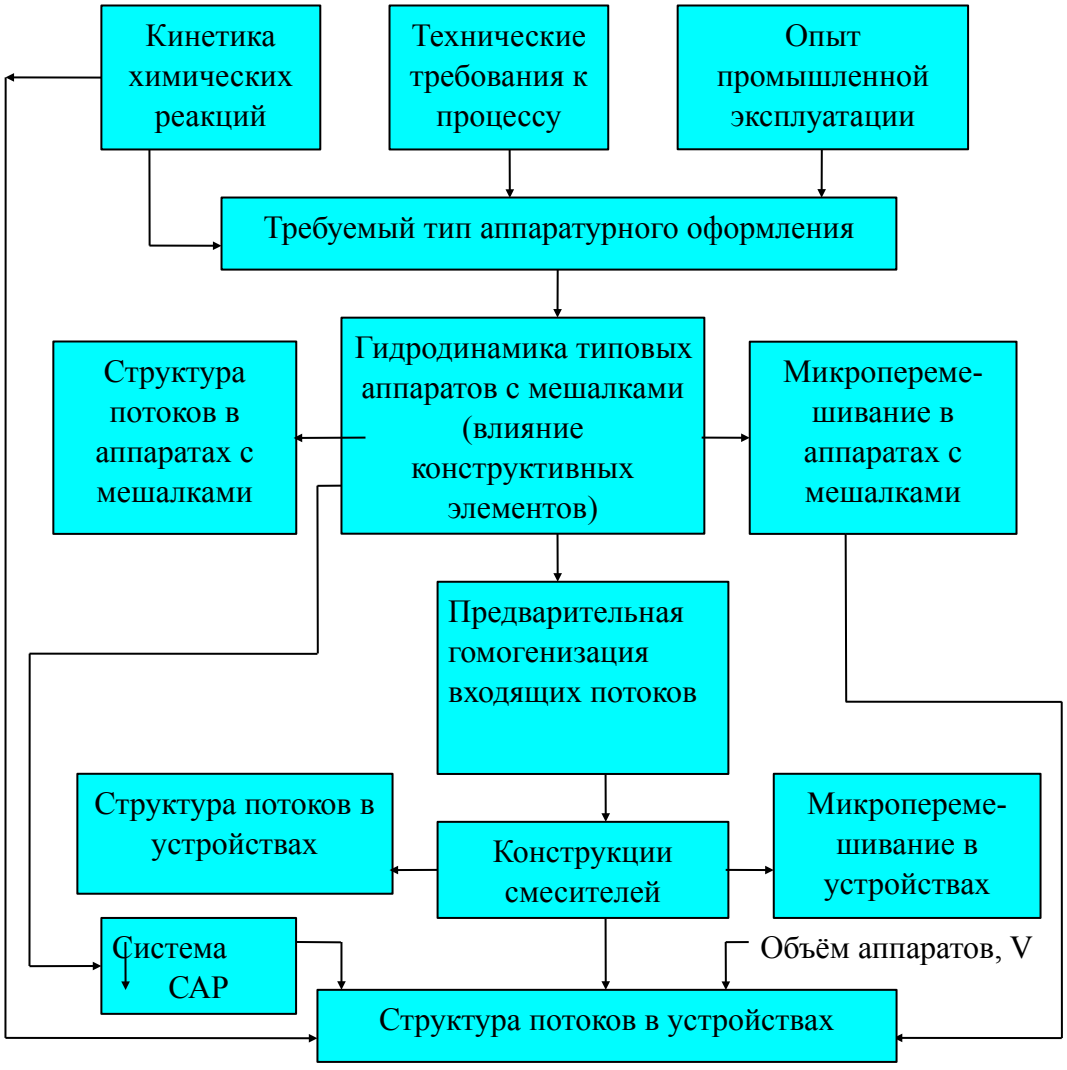


Рис 14.1. Методология проектирования реакторной части установки очистки сточных вод

В соответствии с этими этапами проводилась разработка •аппаратурного оформления технологических схем.

Причинами высокой металле- и энергоемкости, как былопоказано выше, являются: игнорирование скоротечности химических процессов, используемых в реагентной очистке и конкретной гидродинамической обстановки в аппаратах.

Цель проектирования технологии реагентной очистки сточных вод заключается в том, чтобы разработать аппаратурное оформление процесса на основе типового аппарата с механической мешалкой, обеспечивающей интенсивное перемешивание сточных вод с реагентами.

Для эого совместно с учёными ВолгПИ была изучена структура .потоков в аппаратах с якорными мешалками на стандартных аппаратах объемом 25 л, 2,0 м^3 , 2,5 м^3 , 5,0 м^3, 6,3 м^3 при различных способах подачи и вывода жидкости, из аппарата. Для оценки структуры потоков жидкости на основе полученных экспериментальных кривых отклика были использованы известные модели идеального перемешивания, идеального смешения с застойной зоной, ячеечная модель с рециклом, двух ячеечная модель с ячейками неравного объема и циркуляцией и более сложные модели – двухзонная диффузионная [148] и циркуляционная с застойной зоной.

Наилучшее соответствие экспериментальным данным, полученным на аппаратах различного масштаба показала рециркуляционная модель с застойной зоной, схема которой представлена на рис. 14.2. Жидкостъ циркулирует по замкнутому контуру, содержащему (n) ячеек идеального перемешивания. При этом точки ввода и вывода потоков должны соответствовать условиям эксперимента.

Система уравнений модели имеет вид:

$$\frac{dC_1}{d\Theta} = \frac{n}{1-\varphi}[C_0 - rC_n - (1+r)C_1 + r_z(C_{n+1} - C)]$$

$$\frac{dC_2}{d\Theta} = \frac{n}{1-\varphi}(1+r)(C_1 - C_2)$$

$$\frac{dC_\partial}{d\Theta} = \frac{n}{1-\varphi}(1+r)_z(C_{\partial+2} - C_{p+1})$$

$$\frac{dC_{p+1}}{d\Theta} = \frac{nr}{1-\varphi}(C_{p+1} - C_{p+2})$$

.....

$$\frac{dC_{n+1}}{d\Theta} = \frac{n}{1-\varphi}[r(C_{n-1} - C_n) + r_z(C_{n+1} - C_n)]$$

$$\frac{dC_{n+1}}{d\Theta} = \frac{r_z}{\varphi}(C_1 + C_n - 2C_{n+1})$$

где:

$t/\bar{t}$ - безразмерное время,

$\bar{\tau}$ - среднее время пребывания

C_1 - безразмерная концентрация,

C_0- безразмерная концентрация во входящем потоке.

Параметрами модели являются: n - общее число ячеек перемешивания, p - число ячеек идеального перемешивания в периферийной зоне, $r=q_r/q_v$ - для потока рециркулирующей жидкости, φ -доля объема застойной зоны в аппарате, $r_z=q_z/q_v$ - доля обменного потока.

Анализ найденных параметров модели показал, что при малых расходах жидкости справедливы следующие значения $n=2$, $r=1,1$, φ =0,3, $r_z=10^{-3}$, причем, ясно доказано существование застойных зон в аппарате [149]. Увеличение расхода жидкости во всех Случаях улучшает перемешивание и приближает модель структуры потоков к идеальному перемешиванию.

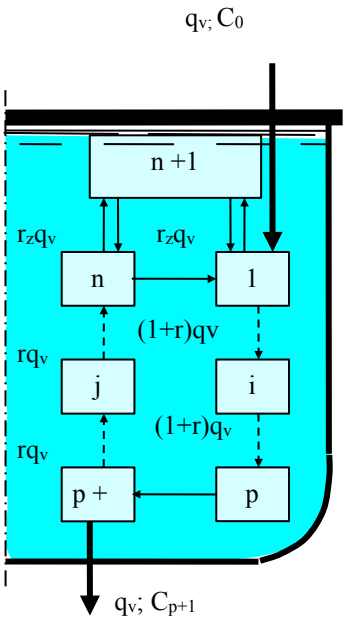


Рис. 14.2. Схема одноконтурной циркуляционной модели

При расчете химических реакторов наряду с данными по кинетике химических реакций и структуре потоков аппарата необходимо учитывать уровень смешения. .Различают два предельных состояния: полная сегрегация (ПС) и максимальная смешанность (МС). Расчет превращений вещества для этих предельных состоянии в случае реакции второго порядка обнаруживает разницу в выходе до 7% да реагентов и сточной жидкости перемешанных на входе в аппарат. (V1).

Для эффективного смешения реагентов с обрабатываемой сточной жидкостью, а также с целью увеличения производительности установки за счет снижения времени пребывания смеси, были разработаны различные устройства, обеспечивающие максимальное перемешивание.

Так, используя стандартный аппарат с пропеллерной мешалкой и трубой передавливания, в последней были установлены эжектор и шайбовый смеситель, обеспечивается интенсивное перемешивание реагентов и обрабатываемыми стоками[63].

Для предварительной гомогенизации потоков, поступающих в реактор, разработан также вихревой смеситель.

Использование таких смесителей резко уменьшает объем основного реактора, а в отдельных случаях позволяет обойтись и без него,

Эксперименты показали, что в широком диапазоне изменения расходов, структура потоков соответствует модели идеального перемешивания и лишь при незначительных расходах происходит трансформация модели идеального перемешивания в диффузионную модель. Было также выяснено, что , несмотря на малое время пребывания реакционной массы в смесителе (от 8 до 40 секунд), степень превращения вещества соответствует расчетной.

Таким образом, статические смесители при больших расходах, создающих высокую турбулентность, позволяют обеспечить время перемешивания менее двух секунд и устойчивое функционирование систем очистки промышленных сточных вод.

Использование таких устройств позволяет на входе в основную зону аппарата с мешалкой иметь один поток с перемешанной на молекулярном уровне смеси. Это исключает проскоки не прореагировавших веществ на выходе из аппарата, обеспечивает сокращение времени пребывания стоков в аппарате за счет высокой скорости химических процессов в состоянии полной сегрегации.

Экспериментальные: исследования по микроперемешиванию показали, что превращение вещества, сответствующее полной сегрегации, может быть достигнуто в аппаратах с мешалками при подаче реагентов и сточных вод в зону интенсивного перемешивания (на края лопастей), либо в комбинированном аппарате, состоящем из последовательно соединенных статического смесителя и типового аппарата с перемешивающим устройством. В качестве аппаратурного оформления процесса реагентной очистки могут быть приняты оба варианта [150].

Расчет производительности аппарата заключается в определении времени пребывания химических реагентов, обеспечивающего заданное превращение вещества. Как известно [146, 64] степень превращения вещества зависит от скорости химических реакций, модели структуры потоков и от качества смешения реагентов на молекулярном уровне. В состоянии полной сегрегации, когда потоки химических реагентов и обрабатываемых сточных вод смешиваются на входе в аппарат и остаются сегрегированными до выхода, долю не прореагировавшего вещества можно определить по формуле:

$$\frac{\tilde{N}_{â}}{\tilde{N}_0} = \int_0^{\infty} (\frac{\tilde{N}_{â}}{\tilde{N}_0})_{ïîò} * dF$$

где $\frac{\tilde{N}_{â}}{\tilde{N}_0}$ - кинетическая зависимость, полученная в аппарате периодического действия,

а *dF* - функция распределения времени пребывания, полученная при изучении реакции системы на ступенчатое или импульсное возмущение.

Интерпретация данного выражения в графической форме позволяет определить необходимое значение *(Св/Со)* Учитывая ранее полученные данные о микроперемешивании, можно считать, что при предварительной гомогенизации потоков в устройствах различных типов, в аппарате имеет место состояние полной сегрегации.

Применение этого выражения при различных значениях pH среды с использованием полученных ранее кинетических кривых для реакции восстановления хрома шестивалентного и для модели структуру потоков аппарата идеального перемешивания

$$F(t) = 1 - e^{-t/\bar{\tau}},$$

которому отвечают аппараты с пропеллерными и якорными мешалками, позволяет получить решение интеграла в графическом виде, как показано на рис. 5.5. Так как степень очистки сточных вод соответствует $\tilde{n}/ \le 0{,}01$ то из рисунка 5.6 следует, что при pH = 4,5, это имеет место в аппарате со средним временем пребывания 2~ 5 мин, а при pH = 5,0 при $\bar{\tau}$ = 10 мин.

Для любого значения pH среды можно рассчитать необходимое время пребывания смеси, а производительность аппарата определить по формуле

$$q_v = \frac{V * \varphi}{\tau}$$

где: φ - коэффициент заполнения аппарата ,

V - номинальный объем аппарата

Таким образом, можно определять производительность реакторной части установки для любого pH среды и выбранного объёма аппарата.

Расчеты, произведенные на ЭВМ по специально составленным программам, показали, что в стандартных аппаратах с перемешивающими устройствами при незначительных доработках по рекомендациям авторов можно резко интенсифицировать процессы обезвреживания промышленных сточных вод. При этом сокращение времени пребывания

обрабатываемых стоков достигает 8-10 раз против установленных СНиПом и ТУ.

Так, на базовом объекте появилась возможность высвободить более 80% химических аппаратов установленных по проекту, при одновременном увеличении нагрузки на оставшиеся более чем в 3 раза.

14.2. 0пределение объёма реакторов.

Объем реакторов для проведения процессов реагентной очистки определяется по формуле [151]

$$V = \frac{q_v \times \tau}{\varphi_0} \qquad (1)$$

где q_v - максимальная часовая производительность, $м^3/ч$;

τ - время рабочего цикла, ч;

φ_0 - коэффициент заполнения, для безнапорных реакторов – 0,7-0,8.

В случае непрерывного ведения процесса τ, зависит от кинетики химической реакции и типа аппарата, используемого для осуществления процесса [8].Тип аппарата определяется структурой потоков [8],(идеальное перемешивание, идеальное вытеснение или какая- либо иная структура потока).В технологических линиях обезвреживания сточных вод чаще всего применяются аппараты с механическими перемешивающими устройствами, структура потоков в которых, как подтвердили исследования, практически соответствует модели .идеального; перемешивания. Если кинетика химической реакции, известна, то время ее проведения в аппарате идеального перемешивания определяется в зависимости от порядка реакции, [15]; .для реакции первого порядка: г

$$\tau = \frac{\tilde{N}_0 - \tilde{N}}{k \times C} = \frac{\tilde{o}}{k(1 - \tilde{o})} \qquad (2)$$

для реакции второго порядка:

$$\tau \frac{C_0 - C}{k \times C^2} = \frac{x}{k \times C_0 (1 - x)^2} \qquad (3,4)$$

Ряд химических реакций обезвреживания сточных вод, например, реакция восстановления хрома (VI) относятся к категории быстрых. .Для таких реакций может оказаться, что время химической реакции будет меньше времени перемешивания реагентов в аппарате. Поэтому при определении объема реактора необходимо сравнить между собой время перемешивания $\tau_{пер}$ и время завершения химической реакции τ и в качестве расчетного принять большее из значений.

Методика определения временя перемешивания приведена ниже.

В том случае, когда, отсутствует кинетическая информация для осуществления химической реакции в качестве расчетного, принимается время, предлагаемое в [10,132,153]

13.3. Определение времени перемешивания реагентов

Время перемешивания в аппаратах с механическими перемешивающими устройствами в значительной степени зависит от физического состояния перемешиваемых сред и конструкции аппарата и мешалки, и от числа ее оборотов от наличия в аппарате внутренних устройств, предотвращающих образование воронки.

Типы мешалок, их характеристики для расчётов приведены в табл. 14.3.

Таблица 14.3

Основные характеристики мешалок

Тип мешалок	Характеристики		
	K_2	$\xi_м$	$Г_д$
1	2	3	4
Пропеллерная	0,0028	0,56	3 ÷6
Турбинная (открытая)	0,0013	8,4	3 ÷ 6
Турбинная, (закрытая)	0,0028	4÷2	3÷6
Лопастная	0,0013	2 3	3÷6
Рамная	0,0013	1,28	1÷1
Якорная.	0,0028	1,28	1,15 - 1,5

Мешалки таких конструкций наиболее часто используются при перемешивании жидкостей.

Конструктивные схемы реакторов показаны на рис. 14.3.

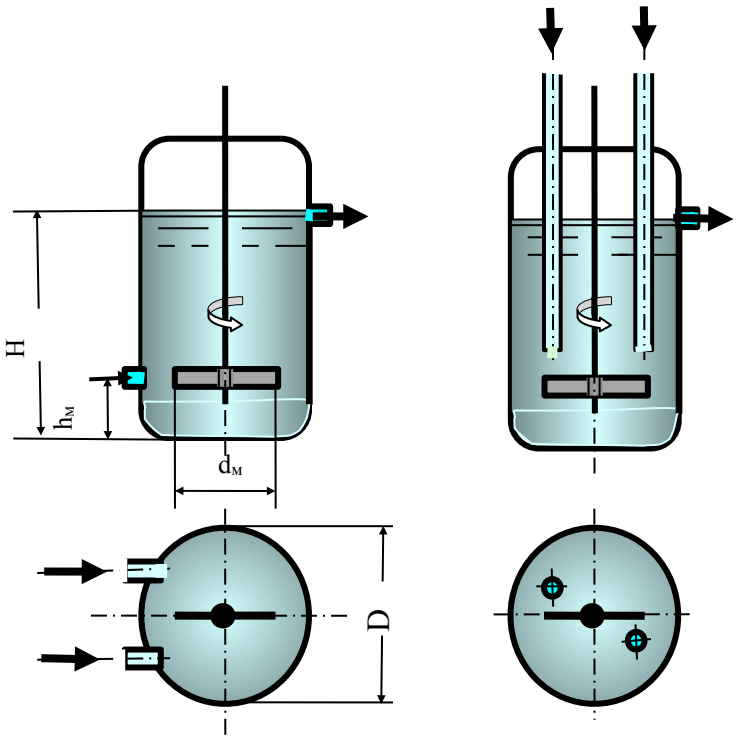


Рис. 1.1 Рис.1.2

Рис 14.3 . Конструктивные схемы реакторов

Время перемешивания связано с числом оборотов мешалки соотношением

$$n \cdot \tau_{пер} = A\left(\frac{D}{d_M}\right)^2$$

где n – число оборотов мешалки. 1/с;

D –диаметр аппарата;

$d_м$- диаметр мешалки;

A – постоянный множитель, зависящий от конструкции мешалки.

Для аппаратов, наиболее распространённых в промышленности, D/ $d_м$=3.

Для турбинной мешалки $n = \frac{5{,}1 \cdot 3^2}{3.0} \approx 15$ 1/с,

Для пропеллерной $n = \frac{10.7 \cdot 3^2}{3.0} \approx 32$ 1/с

14.4. Аппараты с отражателъными перегородками и эмалированные аппараты с отражателями.

Время перемешивания $\tau_{пер}$ определяется временем достижения заданной степени однородности η [57]

$$\tau_{пер} = \frac{F_0(H^2 + D^2)}{D_{т.ср.}} \qquad (4)$$

где H – высота слоя жидкости в аппарате, м;

$Д$ – диаметр аппарата;

$Д_{т.ср.}$ – коэффициент турбулентной диффузии

Число Фурье F_o определяется из выражения:

$$F_0 = -0.43\ln(1-\eta) \quad (5)$$

Коэффициент турбулентной диффузии $D_{т.ср.}$ рассчитывается по формулам:

аппараты с отражательными перегородками:

$$D_{т.ср} = 0{,}1V_{ср} \cdot D \quad (6)$$

эмалированные аппараты с отражателями:

$$D_{т.ср} = 0{,}067V_{ср} \cdot D \quad (7)$$

Средняя скорость движения жидкости в аппарате Vср определятся по формуле:

$$V_{ср} = 0{,}55\pi n d_м (Z_м \cdot \xi_м)^{0{,}36} \cdot Re^{0{,}09} \cdot \varphi^{-0{,}36} \cdot \Gamma_д^{-0{,}64} \quad (8)$$

где n – число оборотов мешалки. 1/с;

$d_м$- диаметр мешалки;

$z_м$ – число мешалок на валу,

$\xi_м$ – число мешалок на валу,

Re – число Рейнольдса $Re = \frac{n.d_i^2}{\nu}$,

ν - кине аттическая вязкость жидкости, м^2/с,

φ – параметр заполнения аппарата,

Γ_D – соотношение геометрических размеров аппарата и мешалки.

Для открытых турбинных мешалок формула упрощается

$$V_{ср} = 1{,}4\pi n d_м^2 \cdot D^{-2/3} \cdot H^{-1/3} \qquad (.9)$$

Параметр заполнения φ для аппаратов со свободной поверхностью:

$$\varphi = (8H/D + 1,0) \quad (10)$$

Коэффициент турбулентной диффузии $D_{m.cp}$ рассчитывается : для аппаратов с отражательными перегородками $D_{m.cp} = 0,1.\ V_{cp}.D$; для эмалированных аппаратов

$$D_{m.cp} = 0,067.V_{cp}*D;$$

Значения коэффициента сопротивления $\xi_м$ для мешалок различной конструкции приводятся в таблице 14.1. Мешалка таких конструкций наиболее часто используются для перемешивания.

14.4. Аппараты гладкостенные (без отражательных перегородок).

Время перемешивания в таких аппаратах можно определить по зависимости [64]

$$\tau_{пер} = \tau_{0,87}.\ exp2,25\ (\eta-0,87) \quad (11)$$

Время достижения степени однородности η =0,87 определяется по формуле [64]:

$$\tau_{0,87} = 2,04.V_н.\ \bar{r}_i^2\,(\tilde{A}_D^2 - \bar{V}_i^{-2})g^{-1.0}\tilde{A}_D^{-1.0} \quad (12)$$

где $\bar{r}_i$ безразмерный радиус:

$$\bar{r}_m = \frac{2r_i}{d_i}$$

При этом радиус мешалки $r_м$,на котором окружная скорость жидкости достигает максимума, зависит от параметра распределения скоростей φ_1. Они связаны ,друг с другом следующими соотношениями:

для всех $\varphi_1 \langle 0 \quad \bar{r}_i = 0,9$

для все $\varphi \rangle 0 \quad \bar{r}_i = 0.9^{-0.405\phi_1}$

Циркуляция жидкости в аппарате q [8] равна

$$q = K_q.W.d_м^3 \quad (13)$$

Для быстроходных мешало коэффициент Kq определяется по зависимости:

$$K_q = K_2.\ e^{6.9m} \quad (14)$$

Значения коэффициента расхода K_2 для различных мешалок приводятся в таблице 13.1 . Коэффициент m равен

$$m=1+\varphi_1+\varphi_2 \quad (15)$$

для быстроходных мешалок соотношение упрощается:

$$m=0.5 -0.25\varphi_1 \quad (16)$$

Параметр распределения скоростей φ_1 и φ_2 для быстроходные мешалок, связаны соотношением:

$$\varphi_2 = -0,5 - 1,25\ \varphi_1 \quad (17)$$

для тихоходных мешалок (рамных и якорных) эти параметры связаны соотношением:

$$\varphi_2 = -\Phi_1 - \Phi_2\ \varphi_1 \quad (18)$$

Для расчета параметров φ_1 и φ_2. используете параметр гидравлического опротивления:

$$E= \varphi.(\xi_м . z_м . Re_y^{0,25})^{-1,0} \quad (19)$$

Для быстроходных ; мешалок в диапазоне соотношения геометрических размеров аппарата и мешалки $Г_д=3\text{-}4$, параметр φ_1 определяется по соотношению

$$\varphi_1 = 1,1 + lgE \quad (20)$$

Для тихоходных мешалок в диапазоне соотношения геометрических размеров $Г_Д =1,1\ \text{-}1,3$ справедливы следующие соотношения между параметрами:

$$Ф_1=\frac{0,757}{\tilde{A}_{\ddot{A}}^{2,443}} \quad (21)$$

$$Ф_2 = 1,174+1,013lgГ_Д \quad (22)$$

$$\varphi_1 = -0,104+1,18lgE \quad (23)$$

14.5.Определение времени пребывания сточных вод в автоматизированных реакторах.

Время пребывания сточных вод в автоматизированном реакторе; непрерывного действия определяется по формуле:

$$Тр=0,7\text{-}0,9\sum Ti=0,7\text{-}0,9\ (Тс.р.+Ти,д+Ти,м.\ +Тд+Тх.а.+Тм+Тк),сек$$

Где

- *Тс.р.*-интервал времени, учитывающий задержки в формировании сигнала - рассогласования. Величина запаздывания определяется местом установки датчика;
- *Ти.д.* - интервал времени, учитывающий инерционность датчи ка. Берется по паспорту;
- *Ти.м.* - интервал времени, учитывающий инерционность исполнительного механизма ;
- *Тх.а* - время перевода реагента в химически активную форму Время необходимое для максимального диспергирова ния реагента в реакционном объеме;
- *Тм* - время массообмена;
- *Тк*- кинетические постоянные реакции.Для реакторов обработки хромстоков (5÷10сек), для реакторов - нейтрализации – 300÷400с;

В случае строгого выполнения всех рекомендаций [75] и пояснений на рис. 6.3 время пребывания стоков в реакторах, достаточное для завершения технологических процессов, составит:

- для реакторов хромстоков - 3÷5 минут;
- для реакторов-нейтрализаторов - 6÷9 минут.

При подборе реакторов необходимо:

- для непрерывно работающих реакторов (проточных) принимать аппараты с рамной или пропеллерной мешалкой;
- для реакторов периодического действия принимать аппараты с пропеллерной или турбинной мешалкой.

Для проточных реакторов сточных вод реагенты необходимо вводить в нижнюю зону реактора под мешалку, а отвод обработанных стоков осуществлять в верхнем уровне реактора.

13.6. Расчёт статических смесителей

Эффективность работы химических реакторов в значительной мере зависит от того, в каком состоянии подаются в аппарат потоки реагентов [66]. Предварительно смешанными или предварительно не смешанными

Состояние предварительной смешанности гарантирует высокую степень превращения. Такое состояние входных потоков можно обеспечить различными методами: подачей реагентов в зону интенсивного перемешивания на края лопастей мешалки [36,67,68,155], либо использованием перед реакторами статических смесителей различной конструкции [69,70,].

Схема статического смесителя представлена на рис . 14.3.

Перемешивание реагентов в статическом смесителе осуществляется за счет кинетической энергии потоков поступающих в смеситель реагентов.

Объем смесительной камеры:

$$V = \bar{\tau}\,(q_{V_1} + q_{V_2})\,. \qquad (24)$$

Время пребывания, необходимое для обеспечения смешения потоков [151]

$$\tau = \frac{0{,}5}{kC_0} \qquad (25)$$

Сечение сопла, необходимое для обеспечения смешения потоков, по которому подается поток, обладающий более высокой скоростью:

$$f_1 = \frac{q_{V_1}}{V_1} \quad (26)$$

скорость:

$$V_1 \le (2 \div 4)\ \text{м/с}$$

соотношение скоростей: $\frac{V_1}{V_2} \ge 5$ [151]

$f_2 = \frac{q_{V_2}}{V_2}$ сечение сопла, по которому поступает медленный поток:

сечение выходного патрубка:

$$f_3 = \frac{q_{V_1} + q_{V_2}}{V_3}$$

Скорость движения 'жидкости в выходном патрубке: $V_3 \le 1.0 \grave{\imath}\ /\tilde{n}$

Соотношения геометрических размеров даны на рис. 14.3:

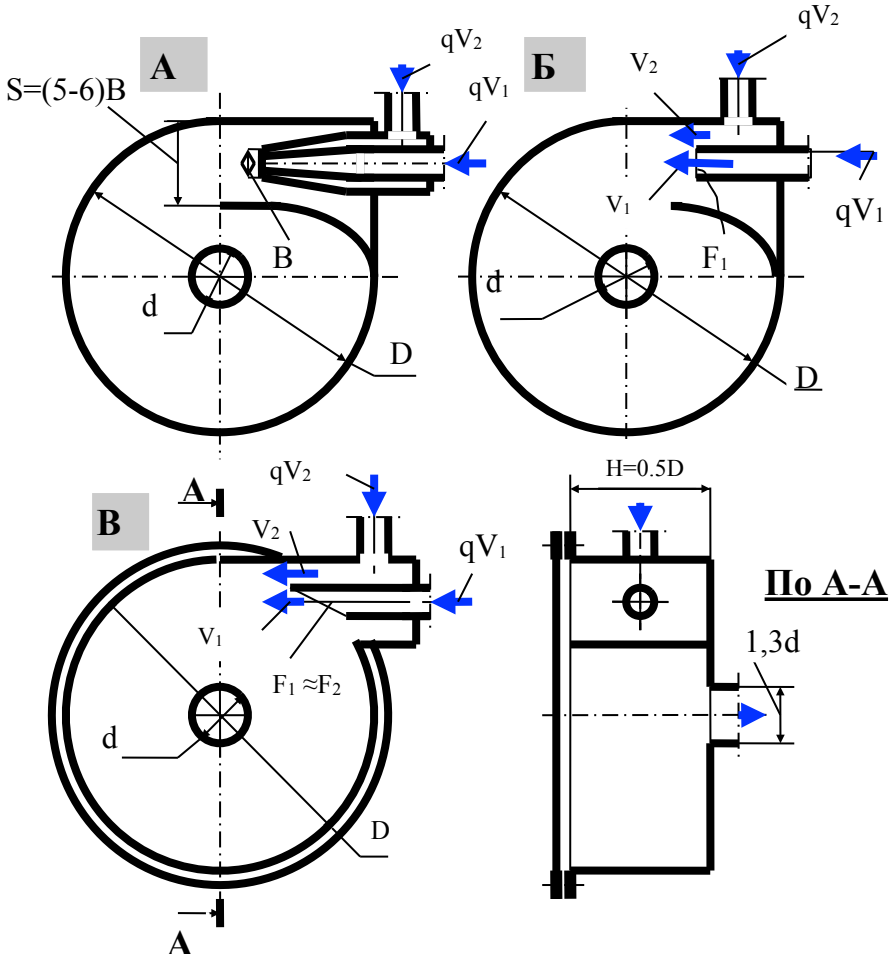


Рис. 14.3. Конструктивные схемы смесителей

14.7. Расчёт аппаратов для проведения процессов хлопьеобразования

Схема аппарата для проведения процесса хлопьеобразования представлена на 14.4.

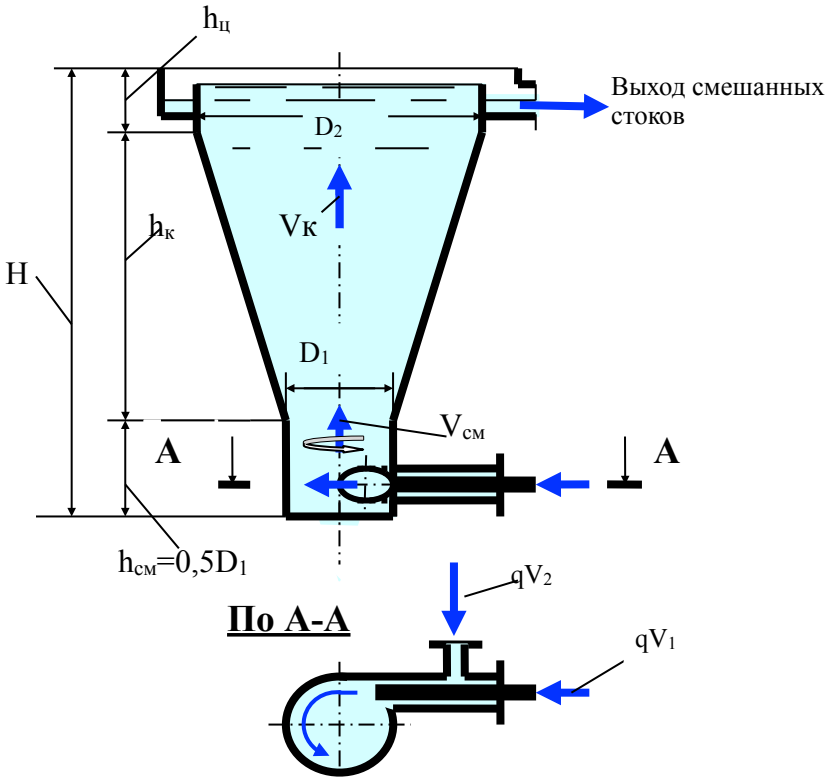


Рис. 14.4 Схема аппарата для проведения процесса хлопьеобразования

Потоки поступают в смесительную камеру, в качестве которой используется статический смеситель. Здесь осуществляется быстрое и интенсивное перемешивание обеих потоков и завершение реакции гидролиза и хлопъеобразования. Затем смесь потоков поступает в коническую камеру, в которой происходит образование хлопьев и сорбция на их поверхности растворенных в воде веществ. Время пребывания массы в конической части соответствует времени достижения минимума оптической плотности. Расчет аппарата сводится к определению размеров смесительной камеры и камеры хлопьеобразования.

Объем аппарата равен сумме объемов смесительной камеры и камеры хлопьеобразования:

$$V = V_{ñì} + V_{Ê}$$

Объем смесительной камеры определяется из соотношения:

$$V_{ñì} = \bar{\tau}_{ñì} (q_{V_1} + q_{V_1})$$

Линейные размеры камеры смешения определяются по методике изложенной ранее. Рекомендуемые значения скоростей потоков в смесительной камере приведены в табл. 13.4.

Выходное сечение камеры смешения:

$$f_{ñì} = \frac{q_{V_1} + q_{V_2}}{V_{ñì}} \quad (29)$$

Объем камеры хлопьеобразования определяется по формуле:

$$V_{\text{р}} = \bar{\tau} \times (q_{V_1} + q_{V_2}) \quad (30)$$

В качестве аппарата хлопьеобразования можно использовать обычный реактор с мешалкой Время процесса в нём определяется по формуле

для аппарата идеального вытеснения из уравнения

$$\frac{1}{1 + k_1 \times D_0 \bar{\tau}_k} = \left(\frac{b_2 \times z}{b_1} \right)^{0.5} \times \left(\frac{k_2}{k_1 \times D_0} \right)^{0.5} \times e^{\frac{-k_2 \bar{\tau}}{2}} \quad (31)$$

аппарат идеального перемешивания из уравнения из уравнения

$$\frac{k_1 b_1 D_0}{(1 + k_1 D_0 \bar{\tau})^2} \times \left[\frac{2 k_1 D_0 \bar{\tau}}{1 + k_1 D_0 \bar{\tau}} - 1 \right] + z_2 b_2 k_2 \left[1 - k_2 \bar{\tau} \right] \times e^{-k_2 \bar{\tau}} = 0 \quad (32)$$

Выходное сечение камеры хлопьеобразования

$$f_k = \frac{q V_1 + q V_2}{V_k} \quad (33)$$

Высота камеры хлопьеобразования

$$h_{k,} = \frac{8 V_k}{\pi (D_1^2 + D_1 D_2 + D_2^2)} \quad (34)$$

Рекомендуемые значения скоростей даны в табл. 14.4.

Таблица 14.4.

Основные параметры работы аппарата хлопьеобразования

Параметр	Обозначение	Ед. изм.	Величина
1	2	3	4
Время пребывания в смесительной камере	$\tau_{см}$	с	20-30
Скорость истечения среды из сопел в смесительной камере	V	м/с	не более 0,5
Соотношение скоростей истечения сред из сопел	V_1 / V_2	м/с	более 5
Скорость движения среды на выходе из смесительной камеры	$V_{см}$	м/ с	не более 0,1
Скорость движения среды на выходе из камеры хлопье образования	$V_к$	м/с	не более 0,005

В качестве аппарата .хлопьеобразования можно использовать и обычный реактор с

14.8. Расчёт аппаратов для приготовления растворов

Расчет таких аппаратов заключается в определении объёма аппарата при выбранной конструктивной схеме исполнения. Для этих целей чаще всего применяют аппараты с механическими перемешивающими устройствами» В качестве мешалок используют при растворении твердых веществ - пропеллерные и турбинные мешалки; при приготовления растворов взаимно растворимых жидкостей мешалки любых типов.

Аппараты для приготовления растворов чаще всего работают в периодическом режиме. Объем аппарата определяется из соотношения [151]

$$V = \frac{q_V * \tau_{ö}}{\varphi_{i}} \qquad (1)$$

Производительность по раствору q_v находится из уравнений материального баланса в зависимости от производительности линии по сточным водам. Продолжительность цикла приготовления раствора $\tau_ц$ определяется как сумма силедущих составляющих:

$$\tau_ц = \tau_з + \tau_{пер} + \tau_{выг} \qquad (2)$$

где $\tau_з$ -время загрузки компонентов раствора, $\tau_{пер}$ - время перемешивания $\tau_{выг}$ - время опорожнения аппарата.

Время загрузки определяется производительностью системы которая осуществляет подачу компонентов раствора. Время опорожнения определяется условиями слива приготовленного раствора. Время перемешивания равно времени растворения компонентов раствора. Время перемешивания взаиморастворимых жидкостей определяется по методике изложенной ранее. Время перемешивания при приготовлении растворов твердых веществ в жидкости можно определить по следующей методике. Принимаем в качестве допущения, что растворяемые частицы имеют одинаковый размер, начальный радиус частиц R_o изменение массы частиц приходящихся на единицу объема жидкости определяется уравнением массоотдачи [159]

$$\frac{dm}{dt} = -k_F f(c^* - c) \qquad (3)$$

Скорость изменения массы связана с текущим размером частиц соотношением:

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi\rho N R^2 \frac{dR}{dt} \qquad (4)$$

Текущая поверхность частиц:

$$f = 4\pi R^2 N \qquad (5)$$

Текущая концентрация растворяемого вещества в жидкости:

$$C = \frac{4}{3}\pi N\rho(R_o^3 - R^3) \qquad (6)$$

Количество частиц в единице объема жидкой фазы:

$$N = \frac{3m_0}{4\pi\rho R_o^3} \qquad (7)$$

Коэффициент массоотдачи от поверхности твердых частиц в объем жидкой фазы можно определить по уравнению подобия [160]:

для турбинной мешалки

$$k_F = 0{,}16\frac{D_A}{D} \times \left(\frac{nd_m^2}{\nu}\right)^{0{,}62} \left(\frac{\nu}{D_A}\right)^{0{,}5} \qquad (8)$$

для пропеллерной мешалки

$$k_F = 0{,}0043\frac{D_A}{D} \times \left(\frac{nd_m^2}{\nu}\right) \times \left(\frac{\nu}{D_A}\right)^{0{,}5} \qquad (9)$$

После подстановки всех значений в дифференциальное уравнение (3) получим:

$$\frac{dR}{dt} = -A \times [a^3 + R^3]$$

где

$$A = \frac{k_F m_0}{\rho R_0^3}; \qquad a = \frac{C - m_0}{m_0} \times R_0^3$$

Интегрирование уравнения в пределах от Ro до 0 дает расчетную зависимость для определения времени растворения твердых частиц:

$$\tau_{ïîä} = A\{\frac{1}{6a^2}\ln(\frac{(a+R_0)^2}{(a^2 - aR + R_0^2)} + \frac{1}{a^2\sqrt{3}}[arctg\frac{2R_0 - a}{a\sqrt{3}} arctg - \frac{1}{\sqrt{3}}]\} \qquad (10)$$

Значение коэффициента диффузии растворяемого вещества в жидкости можно определить по формуле [21:

$$D_A = 7{,}4 \times 10^{-12} \times \frac{(\beta M)^{0,5} T}{\mu \times V^{0,5}}, ì^2/ñåê \qquad (11)$$

Значения констант для различных веществ, приводятся в справочной литературе [161].

Число оборотов мешалки определяется по уравнениям подобия исходя из условий обеспечения полного суспендирования твердых частиц . В качестве определяющего размера, здесь можно использовать размер наиболее крупных частиц. Аппарат с отражательными перегородками:

$$n = B\frac{\nu}{d_M^2}(\frac{qd_M^3}{\nu})^{0,45} \times (\frac{\rho_ò - \rho}{\rho})^{0,6} \bar{x}^{0,17} \times (\frac{d_ò}{d_i})^{0,75} \times (\frac{h_M}{d_M})^{0,19} \times \tilde{A}_{Ä} \qquad (12)$$

B = 10.25 для пропеллерной мешалки, B= 4,23 для турбинной мешалки.

*) μ - в Па·с·10^{-3};

V – молекулярный объём растворяемого вещества;

β – коэффициент ассоциации молекул растворителя;

Аппараты без отражательных перегородок [46]:

$$n = 0{,}105\frac{\nu}{d_м^2}(\frac{qd_м^3}{\nu})^{0,6} * (\frac{\rho_u}{d_u})^{0,4} * Г_Д^{1,9} \qquad (13)$$

для пропеллерной мешалки, и для турбинной мешалки.

$$n = 0.25\frac{\nu}{d_i^2}(\frac{qd_i^3}{\nu^2})^{0,6} \times (\frac{\rho_ò}{\rho})^{0,37} \times (\frac{d_ò}{d})^{0,33} \times \tilde{A}_{Ä}^{1,15} \qquad (3.14)$$

14.9. Расчёт количества реагентов для проведения реакций обезвреживания

Для проведения реакции обезвреживания одного или нескольких веществ, входящих в состав сточных вод необходимо подавать в реактор раствор соответствующего реагента. Потребное количество реагента можно определить используя стехиометрические уравнения всех реакций в которых принимает участие реагент. Все эти реакции можно условно разделить на целевые и побочные. К целевым относятся те реакции, в результате которые происходит обезвреживание требуемых веществ. Однако добавляемый в реактор реагент может взаимодействовать и с некоторыми другими веществами, входящими в состав сточных вод. кроме целевых. Такие реакции относятся к категории побочных. Количество реагента

расходуемого на осуществление всех реакций будет равно:

$$\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m,} \frac{a_{ij}}{b_{ij}} q_{v_i} C_{ij} \quad (1)$$

Некоторое количество реагента может присутствовать и в самих сточных водах:

$$\sum_{i=1}^{n} q_{v_i} C_{p_i} \quad (2)$$

Общее количество реагента которое необходимо подать в реактор для осуществления процесса обезвреживания будет равно разнице между расходом его в целевых и побочных реакциях и количеством поступающим вместе со сточными водами:

$$q_v \times C_p = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{i} \frac{a_{ij}}{b_{ij}} q_{v_i} C_{ij} = \sum_{i=1}^{n} q_{v_i} C_{p_i}$$

15. ПРЕДЛАГАЕМЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОДЫ ПЗП и ППП.

Принципиальные подходы к формированию схем отведения и очистки стоков

По мере углубления экологического кризиса менялись подходы к формированию технологических схем обработки стоков. Ранее на рис.2.1÷2.3 раздела 2 были проиллюстрированы этапы усложнения проектных решений. На рис 15.1 приведена унифицированной блок-схеме, используемая с 1989 г, в подразделениях "Союзрадиопроекта".

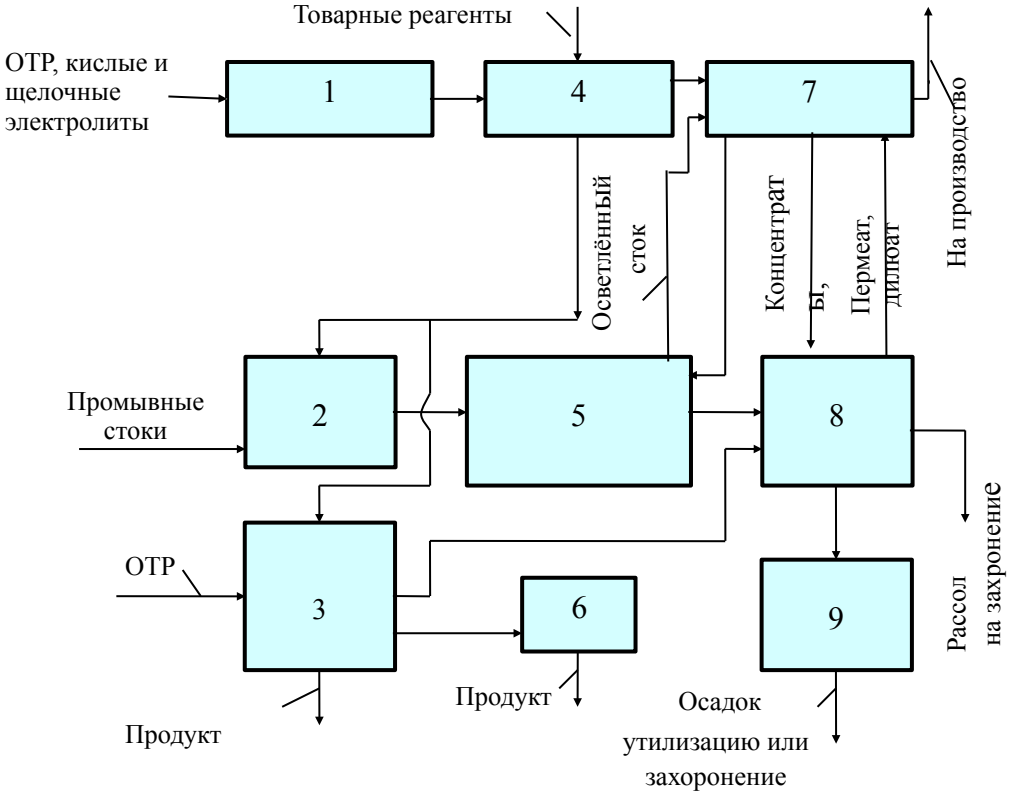


Рис.15.1. Унифицированная блок-схема очистки сточных вод

1 – раздельное накопление; 2 – локальная предочистка; 3 – обезвреживание и утилизация; 4 – узел приготовления реагентов; 5 –блок основной обработки стоков; 6 – сушка обезвоженного осадка; 7 – линии доочистки и обессоливания; 8 – концентрирование жидкой фазы; 9 – упаривание.

Основные положения.

1. Представленная схема характеризуется как малоотходная и бессточная. Она состоит из 9 блоков с функциональными связями. Такой подход определяет её универсальность и позволяет при реконструкции существующих очистных со сооружений наращивать дополнительные блоки, сохраняя оправдавшие себя на практике элементы.

2. Количество блоков в окончательном варианте и их наполнение конкретными устройствами зависят от перечня загрязненных потоков, вида и концентрации загрязнений в промывных водах, объёмов ОТР. Ещё в большей степени решение зависит от требований со стороны природоохранных служб к выпускам сточных вод и отходам, образующимся при обработке последних.

3. На схеме показаны лишь основные функциональные связи по сточной воде, жидкой фазе, осадку и реагентам. Детальное насыщение схемы определяется характером наполнения блоков.

4. Альтернативные варианты определяются условиями строительства и эксплуатации объекта. Ранжирование по степени надежности, проведена на уровне опыта, накопленного эксплуатацией в смежных отраслях.

Блоки I, 2, 3

1. Стокообразование и локальная предочистка взаимосвязаны.

Разделение потоков по концентрациям и видам загрязнений необходимо увязывать с технологией обработки промывных вод и концентрированных жидких отходов (ОТР).

2. ОТР разбиты на две группы: растворы, которые целесообразно использоавать как щелочные или кислые реагенты (блок I) и растворы, для которых разработаны технологические линии; утилизации или обезвреживания (блок 3). Последние даже после обработки не должны подмешиватъоя к сточным водам. подвергающимся доочистке в силу высокого солесодержания.

3. Промывные воды должны быть объединены по признаку схожей технологии локальной очистки» Часть стоков, не требующих локальной обработки, может быть направлена на блок основной очистки (блок 5) или сразу же на линию доочистки (блок 7).

Блок 4

1. Реагентное хозяйство предусмотрено для реализации всех известных методов обработки стоков, включая "безреагентные".

2. Реагенты постоянно необходимы дли обеспечения непрерывных процессов восстановления. окисления, нейтрализации, коагуляции, флотации и корректировки pH.

3. Периодически требуются реагенты дай регенерации ионообменных материалов и сорбентов, химической промывки фильтров и мембран для борьбы с коррозией оборудования.

Блок 5

1. Под основной очисткой подразумевается нейтрализация всех видов промывных вод, в том числе потоков после локальной очистки и дополнительной обработки с целью создания двухфазной системы, в которой основная часть загрязнений переведена во взвешенное состояние,

2. В состав блока основной очистки входят устройства для укрупнения хлопьев взвеси (флокуляция) и сооружения для гравитационного разделения фаз.

3. Процессы разделения фаз реализуются в отстойниках, флотаторах, зернистых фильтрах. Компактная, хороша сформированная взвесь, интенсивно отделяется в отстойниках с полочными модулями.

4. Результаты осветления зависят от природы взвеси, конструкций осветлителя я условий эксплуатации. Эффект очистки колеблется от 60% до 80%.

Блок б.

1. Общий природоохранный эффект очистных сооружений в значительной степени зависит от бесперебойной работы узла обезвоживания осадка.

2. Высокий эффект обезвоживания достигается комбинированием предварительного уплотнения осадка, изъятого из иловой части осветлителей, кондиционирования его перед обезвоживанием и оптимизации параметров эксплуатации устройств для обезвоживания. При этом время выхода фильтрата сокращается в 3-4 раза.

3. Ранее широко применялись вакуум-фильтры, в последнее время используют фильтр-прессы. Они обеспечивают влажность осадка до 75%. Центрифуги следует использовать лишь как предварительные сгустителя осадка, позволяющие снизить влажность после основных аппаратов на 5-8%

4. Фильтрат от обезвоживания аппаратов целесообразно направлять в реакторы-нейтрализаторы блока 5. Взвесь, содержащаяся в фильтрате, служит центрами коагуляции и способствует формированию хлопьев перед осветлительными сооружениями.

5. При использовании узла обезвоживания для осадков после обработки ОТР (блок 3) следует учитывать особые условия для некоторых видов осадков (например, фторсодер-

жащие) и предусматривать отдельные аппараты и накопители.

Блок 7

1. Наполнение блока 7 зависит от содержания солей и других веществ на выходе, а также от требований потребителя к качеству технической воды. Чем выше крнцентрация загрязнений на входе и строже требования к доочищенной технической воде, тем сложнее и дороже линия доочистки.

2. Формирование линий доочистки на основа ионообменных фильтров с предварительным механическим и сорбциоаным фильтрованием обеспечивает снижение солесодержания более чем на 95% и освобождение от ионов металлов на 98-100%. Значительный расход реагентов на регенерацию ионообменных материалов, ощутимые объемы элюатов отражаются на работе блоков 4,8,9.

3. Использование для доочистки мембранных методов (электродиализ, ультрофильтрация, обратный осмос делает доочистку более компактной ж резко снижает побочные эффекты, связанные со вторичным загрязнением элюатами выпусков за пределы предприятия. Эффект обессоливания немного уступает ионообменному и составляет 90%,

4. При высоких требованиях к качеству технической во ды имеет смысл применить в линии последовательно оба метода. При этом сокращается расход воды на собственные нужды. Капитальные вложения могут несколько возрасти.

5. Все перечисленные методы обессоливания требуют качественной предварительной подготовки воды в части удаления взвешенных веществ, ПАВ и ионов металлов. Промывка механических фильтров и регенерация сорбента входят в состав оборудования для наполнения блока 7. В отдельных случаях элементы этих систем целесообразно совмещать с основной очисткой, (блок 5).

6. Экономия воды на собственные нужды достигается за счет создания оборота промывочных вод после фильтров, повторного использования элюатов, выбора эффективных режимов эксплуатации мембранных аппаратов как в линии доочистки, так и в блоке концентрирования.

Блок 8

1. Концентрирование производится реагентными и мембранными методами. В большинстве случаев, последние предпочтительнее, т.к. не связаны с дополнительным засолением жидкой фазы.

2. Имеется опыт использования трех стандартных мембранных аппаратов (например, ЭДУ), соединенных последовательно по концентрату. Такая схема позволяет в 10 раз снизить объем концентрата при соответствующем увеличении внем содержания солей.

Блок 9.

1. Стоимость термических методов концентрирования определяется расходом энергии и затратами на оборудование. В любом случае обще затраты уменьшаются с сокращением производительности установки. Эта цель достигается применени ем предварительного мембранного концентрирования (блок 8), а также мерами по экономии воды на всех стадиях использования я обработки.

2. Выпаривание концентратов с получением сухого продукта или рапы проводят в распылительных сушилках, кристаллизаторах и в аппаратах с кипящим слоем. Высокий термодинамический коэффициент полезного действия и относительно
низкая интенсивность солеобразования делает два последних метода наиболее перспективными для упаривания сточных вод.

3. Опыт эксплуатации этих установок на натурных стоках в приборо- и

машиностроительных отраслях крайне ограничен. Необходимо проведение масштабных исследований на серийных аппаратах. Более подробные сведения о вариантах наполнения блоков реальной техникой изложены в разделах настоящей книги.

4. Представляется целесообразным акцентировать внимание на многообразии решений т.е. на принципиальной несостоятельности претензий на универсальную схему, метод, технологическую цепочку.

Оценка степени очистки по стадиям обработки стоков.

Принципиальные подходы.

Каждый метод, используемый в очистке сточных вод, имеет оптимальные границы и условия для эффективного применения. На примере размера частиц, находящихся в жидкой фазе, это положение иллюстрируется рисунком . 15.2. . Реальные аппараты в конкретных условиях позволяют уточнить эти границы, опираясь на технико-экономические факторы. В любой схеме выстраивается последовательность устройств и аппаратов, каждый из которых, по идее, должен работать в определённом режиме. Пока не имеется надёжной программы для расчёта всей цепочки сооружений. Тем не менее данные по конечным результатам обработки стоков требуют экспертиза и согласующие органы.

Достоверные результаты, характеризующие степень очистки, можно получать только в итоге обработки материалов длительной эксплуатации промышленной системы (устройства) в реальных условиях. Перенос этих данных на аналогичные объекты возможен при тождественности исходных данных и условий эксплуатации, во всех других случаях неизбежны отклонения от полученных средних значений. Вместе с тем, следует иметь ввиду, что сам показатель $Э_Ф$% зависит от абсолютной величины исходных значений: чем выше эта величина, тем эффект удаления в % выше при одном и тоже показателе концентрации на выходе. Имеет также смысл при использовании прогнозов величины $Э_ф$% сопоставлять физико-химические свойства загрязнений: плотность частиц, не только их гидравлическую крупность, но и природу материала, электрический заряд и т.д.

Как правило, проектировщики не располагают такой информацией, особенно проектируемых объектов без надёжного аналога или без предварительных исследований. Поскольку в ряде отраслей накоплены некоторые данные по работе очистных сооружений с различными схемами, представляется возможным попытаться выбрать из ряда исследований и наблюдений достаточно представительные результаты.

Наименование	Масштабная схема
Характеристика воды	Ультрачистая вода Особочистая вода Питьевая вода Техническая вода
Размеры частиц	$1A^{o}$ $1\ \mu m$ 10^{-10} 10^{-9} 10^{-8} 10^{-7} 10^{-6} 10^{-5} 10^{-4} 10^{-3}м
Характеристика системы	истинный раствор коллоидный раствор тонкая суспензия осаждаемая суспензия
Пределы действия методов удаления загрязнений	обратный осмос микрофильтрация фильтрация электродиализ ультрафильтрация фильтрование с коагуляцией сорбция, адгезия центрифугирование

Рис. 15.2. Методы водоподготовки в соотношении с величиной частиц и видом системы

Таблицы для оценки глубины очистки общего стока после реагентной обработки, осветления и обессоливания.

По существу, качественные изменения обрабатываемой жидкости происходят в блоках 4,5,7 (рис.4). На конечные результаты очистки стоков перед повторным использованием другие блоки практически не влияют. Универсальная цепочка в общем виде: “нейтрализация и осветление I ступени – осветление II ступени и сорбция-обессоливание” не содержат информации о методах реализации этапов обработки, следовательно невозможно оценить $Э_ф$ % каждого этапа. Только после детализации цепочки, например,:
“проточный реактор-отстойникполочный-зернистый фильтр-фильтр угольный-ионообменные фильтры” или “реактор периодического действия (декантатор)-напорный фильтр-ультрафильтр-обратноосмотическая установка” и т.п. можно с определённой степенью достоверности прогнозировать $Э_ф$% на каждой ступени. Конечно, при условии наличия достоверных результатов. Так по первой схеме некоторый опыт накоплен, а по второй практически отсутствует. Обстоятеольства заствляют в настоящее время оперировать систематизированными схемами из отработанных на практике и из исследуемых элементов.

В табл.15.1 использован такой подход.

Таблица 15.1

Степень изменения содержания загрязняющих веществ на каждой стадии обработки промывных вод в %

Вид загрязнений*	Ступень обработки						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
	Нейтрализатор-сорбер	Отстойник	Напорный флотатор	Механический фильтр	Сорбционный фильр	Электродиализатор	Ионообменник
Грубодисперсные примеси	(2-3)*	50	70	80	90	100	
Растворённые органические. вещества	20-30	30	50	40	90	80	
Катионы металлов	90	20	30	50	70	90	99,5
Комплексные катионы металлов	95	20	20	40	60	90	99,5
Растворённые соли	(1,5-3)*	без.изм.	10	без. изм.	10	85	99
Специфические анионы**	(1,5-2)*	без.изм.	10	без. изм.	15	30	99,5

Примечания*) стоки на I-ю ступень поступают после необходимой локальной очистки.
**) $Cr_2O_7^{2-}$; BF_4^-; ZnO_2^{2-}; $[CuCl_4]^{2-}$ и др.

Оценка изменения степени концентрации загрязняющих веществ по семи ступеням обработки общего стока произведена после локальной предочистки отдельных потоков. Начальной ступенью означен реактор-нейтрализатор, т.к. в нём происходит сорбция катионов металлов и органических веществ на гидроокисях железа, кальция и др., т.е. переход из растворённого состояния во взвешенное. За счёт этих процессов в 2-3 раза возрастает содержание грубодисперсных примесей. Эти примеси задерживаются на II и III ступенях., которые могут включаться в схему, как последовательно так и независимо друг от друга.

Аппараты IV и V ступени также относятся к осветлению, хотя последняя в значительной мере тяготеет к сорбции. Это роднит её с VI и VII ступенями. Суммарный эффект очистки зависит от концентраций на входе в каждую ступень и, конечно, от эффективности работы всех звеньев технологической цепи. Величина $Э_ф$% независима для каждой из ступеней и соответствует среднеоптимальным условиям работы, а входные концентрации – ниже предельных для данного метода. Необходимо иметь ввиду, что в случаях объединения в одной ступени двух сооружений (отстойник-флотатор или фильтр-флотатор) $Э_ф$% усредняется.

Количество ступеней может быть сокращено также при малом содержании загрязнений на входе или при снижении требований к очищенной воде. Так при наличии потребителя повторной воды технического качества может отпасть необходимость в VI и VII ступенях очистки.

Принципиальный методический приём универсален для любой цепочки сооружений и по мере накопления данных по новым аппаратам таблица может варьироваться и развиваться.

Баланс потоков в линии очистки сточных вод..

Для расчёта ёмкостей, насосов и трубопроводов очистных сооружений, а также оценки потерь воды и её расходов на собственные нужды предприятия предполагается принципиальная схема баланса промывных вод на очистных сооружениях оборудованных отстойником флотатором, сорбционным и механическими фильтрами, обессоливанием на ЭДУ, мембранным концентрированием рассолов и выпарной установкой.

На рис. 15.3 представлена байпасная система водоподготовки. На обессоливание поступает лишь часть фильтрата. Соотношение фильтрата и дилюата определяется расчётом

За 100% принят выход сточных вод из нейтрализатора. Подпитка системы оборота промывочной воды фильтров осуществляется за счёт дилюата (пермиата) от мембранных установок концентрирования рассола после ЭДУ. Потери воды из системы с осадом и в установке упаривания концентрированных рассолов приняты по максимуму. Подпитка системы водопроводной водой должна производиться непосредственно в 1-ые (чистые) промывные ванны каскадной промывки гальванической линии. В малых оборотных циклах собственных нужд (напорная флотация, промывка фильтров, осадкоуплотнителя и т.п.) предусматриваются ёмкости для возможности независимого запуска системы после остановки.

.

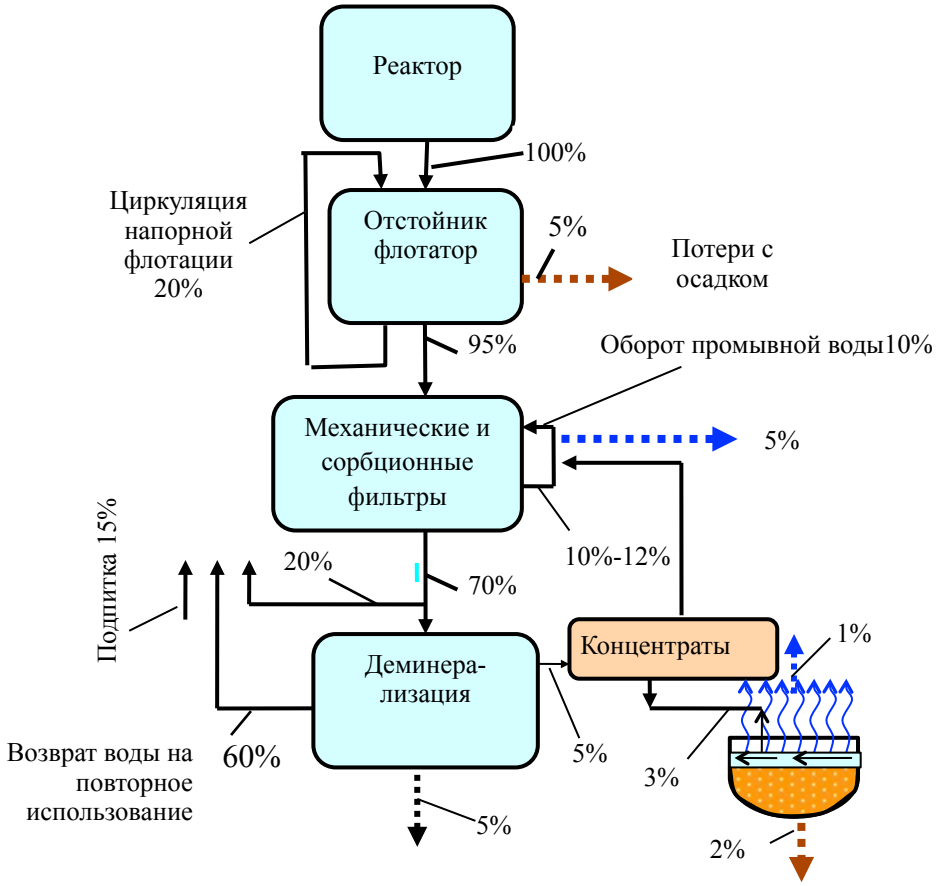


Рис.15.3. Принципиальный баланс промывных вод в системе очистки и повторного использования

Выбор способов очистки основного потока.

Приведенный пример баланса содержит конкретные способы и сооружения, выбор которых не поддаётся регламентации. Решение этой задачи многовариантно, как и всякой технической проблемы

Выбор метода очистки стоков в каждом конкретном случае должен производиться с учётом ряда факторов, характеризующих и состав стоков, и специфику основного метода обработки, и особенность побочных процессов.

Анализ результатов обследований очистных сооружений многочисленных предприятий, приборо- и машиностроения, проведённых в своё время автором, свидетельствует о том, что возможности рациональной реагентной технологии достаточны широки, и что она вполне конкурентноспособна по сравнению с электрохимическими, и отчасти и с сорбционными.

Распространение мембранных методов сдерживается недостаточным опытом их использования.

Ранее была приведена детальная информация о методах, способах и устройствах для очистки жидких отходов предприятий приборо- и машиностроения.

16. ВОЗВРАТ ОЧИЩЕННОГО СТОКА НА ПОВТОРНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Общие положения.

Возврат сточных вод для повторного использования в настоящее время перешла из редкой категории в обычную.

Тем не менее, целесообразность такого решения должна подтверждаться технико-экономическими расчетами для конкретного заказчика с учетом экологических условий данного региона.

Несомненными доводами в пользу такого решения могут быть :

- высокие требования водоохранных органов к сбросам предприятия, подкрепляемые ощутимыми экономическими санкциями ;
- высокая цена на воду, поступающую на технические нужды, и высокая стоимость сброса сточных вод в городскую канализационную сеть ;
- наличие на самом предприятии или по соседству производств, нуждающихся в технической воде с показателями качества, которое может быть обеспечено доступными методами очистки сточных вод ;
- размещение предприятия в регионах с уникальными источниками водоснабжения или в зонах катастрофического дефицита водных ресурсов.

Отказаться от возврата сточной воды в производство позволяет сочетание благоприятных обстоятельств :

- незначительный расход загрязненных стоков относительно объемов бытовых и условно-чистых вод на общем сбросе предприятия ;
- благополучное состояние систем коммунальной канализации, и в связи с этим
- реально выполнимые требования к качеству очищенных стоков на выпуске из предприятия ;
- отсутствие стокообразующих технологий, характеризующихся сбросами веществ, которые жестко лимитируются санитарными нормами;
- возможность оснащения стокообразующих технологических линии локальными устройствами для очистки и возврата воды.

Как видно, круг условий, открывающих дорогу прямоточным системам водопользования, весьма узок. Для большинства регионов стран СНГ нормативы на сброс стоков столь жестки, что даже частичное повторное использование очищенных стоков всегда выгоднее, чем доведение всего объема вод до норм ПДК.

Технические возможности возврата стоков.

Различают два крайних случая реализации оборота воды :

- непосредственно у мест водопользования ;
- после очистки общего стока.

В первом случае облегчается извлечение монозагрязнений и их утилизация, но создается множество объектов со специфическими условиями эксплуатации.

Во втором случае осуществляется централизация реабилитации стоков за счет усложнения систем очистки и ограничения утилизации извлеченных веществ.

Первое решение представляется более прогрессивным, т.к. оно в перспективе сводит на нет общий сток и необходимость его очистки. Ответственностъ за его реализацию лежит на специалистах основной технологии, поэтому нами не рассматривается.

Второй случай пока является наиболее распространенным на реконструируемых системах водного хозяйства. Доочистка включает в себя глубокое осветление, обессоливание, а также вспомогательные линии обеспечения других процессов.

Узловые методы глубокой доочистки - фильтрование.и сорбция на твёрдых зернистых материалах. Узловые методы обессоливания: ионообмен, мембранная технология.

Попытки ограничиться фильтрованием (установки "Элион") или обойтись комбинированными физическими методами (УСД) к практическим результатам не привели.Поэтому обессоливание следует считать неотъемлемой частью оборотной системы. В зависимости от метода деминерализации и от глубины обессоливания используют прямоточную обработку всего объёма осветленного стока иди части его (байпасный метод).

Наши исследования свидетельствуют о возможности базирования системы обессоливания на электродиализных аппаратах, соединяемых в две-три ступени так, что выход рассола сокращается до 10%, а солесодержание дилюата не превышает величины в исходной водопроводной воде. Кроме того, около 10÷15% обрабатываемого стока составляют расход на собственные нужды и потери. Таким образом, реальный процент оборота не может быть выше 70÷75%. Кстати, таким образом обеспечивается "освежение" воды в оборотном цикле.

Схемы с несколькими оборотными циклами.

В системах с повторным использованием очищенных сточных вод очень важно гарантировать стабильное качество дочищенных сточных вод. Основой такой гарантии может быть, в первую очередь, полное исключение залповых сбросов в систему очистки. Для этого следует все потоки, характеризующиеся нестабильным составом, исключить, как и потоки, с заведомо высоким содержанием загрязнений. Такая возможность открывается при использовании схем с несколькими оборотными циклами.

На рис16.1 и 16.2 приведены принципиальные блок-схемы с одним и двумя циклами.

В обоих случаях по составу сооружений можно предположитъ практически одинаковое качество воды в РЧВ. Однако, в схеме с "грязным" циклом при любых сбоях на ступенях обработки качество воды не может быть ниже исходного стока перед блоком совместной очистка, т.к. все сомнительные потоки направлены в "грязный" цикл. Вместе с тем при нормальной эксплуатации этого цикла степень очистки от взвеси и металлов весьма высока.

Следует добавить, что объем обрабатываемых в "грязном" цикле стоков, обычно составляет 20~25%- от производительности очистных сооружений, что позволяет сооружения и аппараты ориентировать на дискретный режим работы, обеспечивающий, как правило, более высокое и стабильное качество очисткиНе исключена необходимость введения еще одной ступени, например, подготовки особо чистой воды. Такое решение было рассмотрено в Заказе 438 , где часть условно-чистых сбросов от этой ступени в "чистый" цикл выполняла функции подпитки водой с низким солесодержанием.

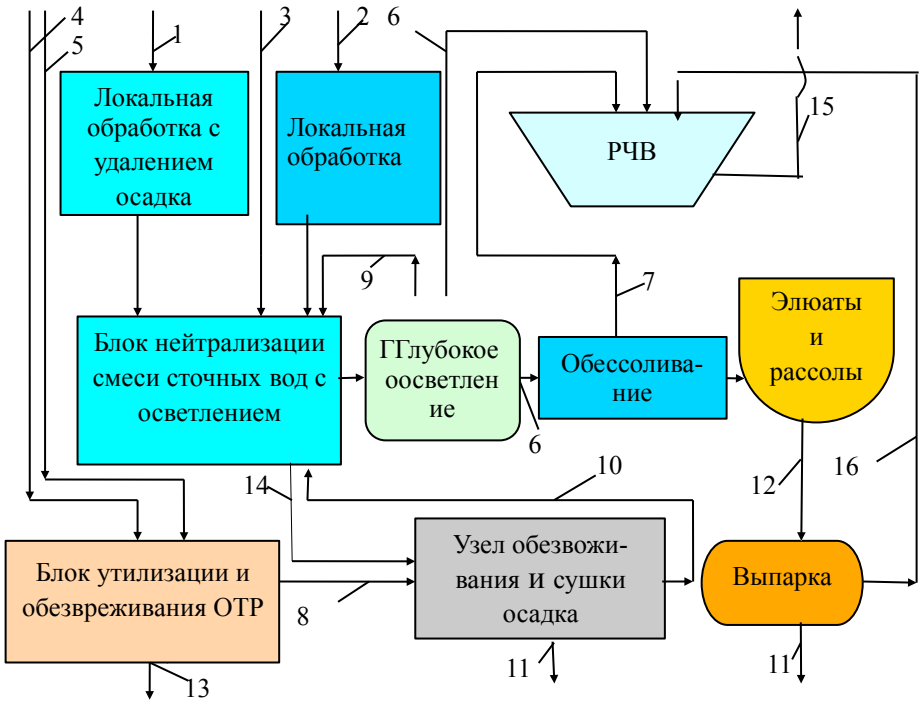


Рис.16.1. Принципиальная блок-схема с одним циклом возврата

1 - стоки с выделением ингредиентов; 2 – стоки для раздельной обработки; 3 – стоки для совместной очистки и нейтрализации; 4 – ОТР для обезвреживания; 5 – ОТР для использования в качестве реагентов; 6 – фильтрат; 7 – обессоленная вода; 8 – жидкость содержащая высококонцентрированную взвесь; 9 – вода после промывки фильтров; 10 – жидкая фаза после обезвоживания; 11 – продукт на вывоз;
12 – сток с высоким солесодержанием; 13 - ОТР – для использования в качестве реагента;14 – осадок на обезвоживание; 15 – очищенная вода различного качества, направляемая обратно в основное производство; 16 – конденсат от выпарных

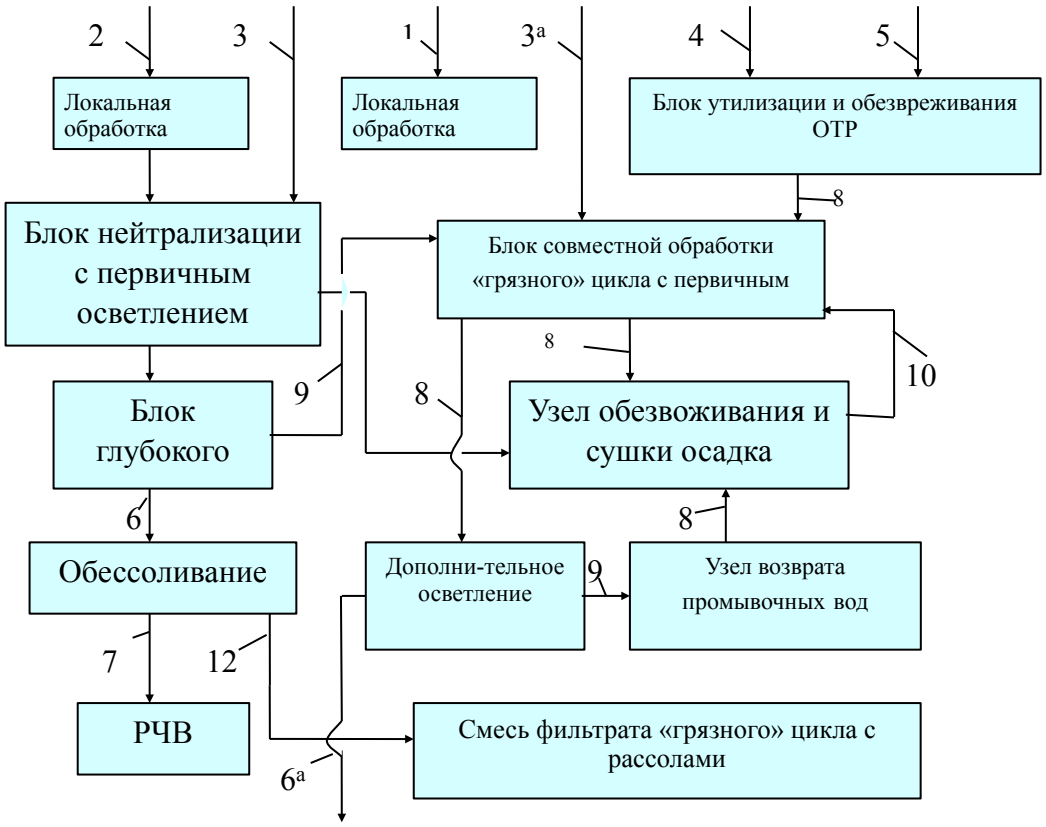


Рис. 16.2. Принципиальная блок-схема с «чистым» и «грязным» циклами

3ª – стоки для совместной очистки с высоким содержанием загрязнений;
6ª – фильтрат «грязного» цикла».
Примечания: обозначения 1-12 см. рис. 16.1

В табл.16.1 содержатся преимущества и недостатки шести способов обработки хромсодержащих сточных вод, а в табл. 16.2 вспомогательные данные для приблизительной оценки эффективности очистки стоков по этапам обработки в зависимости от типа оборудования и характера суспензии.

Линия обработки хромстоков по"Рациональной технологии" может быть использована также для совместной очистки промывных вод, содержащих аммиакаты меди.

Таблица 16.1.

Варианты узловой обработки двух видов промывных вод

Способ обработки	Преимущества	Недостатки	Возможность возврата воды без дополнительной обработки.
1	2	3	4
Хромсодержащие стоки			

Электрокоа-гуляция.	Сокращение объемов товарных реагентов, снижение площадей под оборудование» невысокий уровень дополнительного загрязнения воды.	Значительный расход электроэнергии и металла, сложность автоматизации. Не устойчивость процесса при изменении входных параметров. Ограничение по исходной концен-трации загрязнений.	Нет,
Электро-диализ.	Компактность, простота обслуживания и авто-матизации, возможность возврата регенериро-ванных веществ; высокий эффект очистки воды	Необходимость предочистки, ограниченный срок службы мембран, дополнительный расход электроэнергии.	Да.
Обратный осмос.	Простота обслуживания» простота автоматизации возможность возврата регенерируемых веществ, высокий эффект очистки.	Необходимость предочистки, ограничен-ный срок службы мем-бран и элементов; невы-сокая производитель-ность стандартных аппа-ратов. потребность комплектования установок насосами высокого давления.	Да.
	Высокий эффект очистки, возможность селективного	Необходимость пред-очистки, образование	

Сульфидными соединениями	Полнота реакции восстановления, возможность автоматизации, простота эксплуатации	Внесение дополнительных загрязнений, потеря соединений хрома.	Нет.
Железосодержащими соединениями	Полнота реакции. высокаяскорость процесса.	Избыток реагента» большой объем осадка.	Нет,
Электрохимический	Невысокое доплнительное загрязнение воды	Ограничение по исходной концентрации хрома до I мг/л. неоправданные затраты электроэнергии и металла.	. Нет,
Ионный обмен.	Высокий эффект очистки. Сохранение соединений хрома для утилизации.	Необходимость предочистки, дефицитность смол, образование элюатов	Да.
Биохимический.	Высокий эффект очистки низкий расход электроэнергии	Необходимость предварительного разбавления до 200мг/л, дополнительные реагенты для подкормки биомассы; поддержание температурных условий жизнедеятельности микроорганизмов	Да,
КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНЫЕ			

.

Таблица 16. 2.

Вспомогательные данные для приблизительной оценки эффективности очистки по этапам обработки стоков в зависимости от типа оборудования и характера суспензии.

Предварительная обработка отдельных потоков с преимущественным содержанием веществ	Необходимость раздельного осветления.	Эффект очистки от основных загрязнений. %	Совместная обработка с * кислощелочным потоком нейтрализующими реагентами в т.ч. электрокоагуляция.	Эффект % по взвешенным веществам ** после I ступени осветления	Эффект в % по взвешен-ным веществам после осветлительных фильтров
Хром электрохимческое или реагетное восстано-вление	Нет.	95-100	В реакторах барботажного типа периодического действия	Отстойник-декантатор 68-70 75-80	

Цианиды окисление активным хлором, перманганатом озоном.	Нет.	95-100	В реакторах с механическим перемешиванием периодического и непрерывного действия	Отстойник полочный 60-65 70-75	
Фториды Нейтрализация солями кальция,солями алюминия	Обяза-тельна	90-95	В реакторах с механическим перемешиванием периодического действия	Отстойник-декантатор 68-75 80-85	80-90 88-98
Медь-аммиачные комплексы. разрушение комплексов кислотой.	Жела-тельно	50-60	В реакторах с механическим перемешиванием непрерывного действия.	Отстойник полочный 65-70 75-80	
Лакокрасиль-ные и растворители обработка кислотой.	Жела-тельно	60-70	В реакторах с механическим перемешиванием периодического и непрерывного действия		

*)- в числителе - без флокуляции, в знаменателе-после обработки ПАА.
**) -эффект в % от концентрации на входе в фильтр.

.

17. ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО ОБРАБОТКЕ СТОКОВ ПЗП и ППП ДЛЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ПРИБОРО- И МАШИНОСТРОЕНИЯ

В своё время Министерство радиопромышленности СССР, было головной отраслью ответственной за разработку технологий защитных покрытий (гальванические и покрасочные производства) и печатных плат, а также водоохранных комплексов этих производств для всех 9-ти оборонных отраслей бывшего СССР.

В связи с ускоренным развитием средств вычислительной техники, по заданию Совмина СССР Минрадиопрому было дано указание в кратчайшие сроки разаработать более эффективные очистные сооружения для производств защитных покрытий и печатных плат.

Руководство ПО «Союзрадиопроект» на альтернативной основе предложило выполнить указанные разработки Московскому государственному проектному институту (МГПИ) и кафедре водного хозяйства Уральского политехнического института имю С.М.Кирова.

17.1. Технические решения Уральского политехнического института им. С. М. Кирова (УПИ)

Кафедрой водного хозяйства и технологии воды Уральского политехнического института им. С. М. Кирова разработано несколько технологических схем очистки и повторного использования сточных вод для предприятий по производству печатных плат.

При создании замкнутой системы водного хозяйства производства печатных плат предусмотрены обработка и возврат в производство слабоконцентрированных промывных вод (ПВ), переработка отработанных технологических растворов с выделением и утилизацией полезных компонентов, обезвреживание всех образующихся отходов.

По первой схеме производится локальная очистка хром-, медьсодержащих и кислотно-щелочных промывных вод методом нейтрализации, осаждения и сорбции с целью выделения основной части загрязнений. Затем отдельные потоки промывных вод объединяются в один общий поток и направляются для деминерализации на обратно-осмотические установки. Полученный в результате этой обработки концентрат отправляют на установку доупаривания. Фильтрат после обратноосмотических установок и конденсат, получаемый на установке доупаривания, используют на технологические нужды производства. Концентрат с установки доупаривания подают на установки сжигания совместно с отходами.

Отработанные технологические растворы первоначально проходят обработку на локальных очистных сооружениях, где происходит выделение полезных компонентов растворов. Так, например, хромсодержащие и медьсодержащие растворы подлежат обработке восстановителями (формалин и т. п.) и отделению хрома и меди, которые после обезвоживания и сутки направляются на утилизацию. На втором этапе обработки из этих растворов выделяют комплексообразователи трилон Б и калий-натрий виннокислый.

Отработанные растворы используемых в технологии органических растворителей подвергаются обработке (дистилляция и т. п.) для возврата очищенных растворителей в производство.

Отработанные растворы кислот и щелочей используются на очистных сооружениях для нейтрализации технологических растворов и промывных вод.

В составе комплекса очистных сооружений производства печатных плат предусмотрены установки для огневого обезвреживания отходов, образующихся на локальных очистных сооружениях — кубовых остатков органосодержащих растворов; концентратов, содержащих смесь органических и минеральных веществ; концентратов минеральных солей — и смеси твердых горючих отходов производства (упаковка и т. п.).

По второй схеме промывные воды, образующиеся в технологических процессах изготовления печатных плат и сборки цифровых ячеек, подразделяются на группы в основном производстве и подаются отдельными потоками на очистные сооружения. Предусмотрены выделение и раздельная обработка следующих групп ПВ: хромсодержащие; кислотно-щелочные органосодержащие воды; кислотно-щелочные воды без органики; воды, содержащие органические комплексы меди; воды, содержащие аммиачные комплексы меди; воды от процессов активации. Разделение промывных вод на группы позволяет произвести наиболее эффективную предочистку каждого потока до их объединения перед подачей на доочистку и обессоливание.

Промывные хромсодержащие воды поступают в бак-усреднитель с механическим перемешиванием, в который равномерно дозируется отработанный хромовый раствор. После усреднения хромсодержащие воды поступают в бак-нейтрализатор объединенного потока промывных вод.

В тот же реактор-нейтрализатор поступают и другие виды ПВ: или непосредственно из производства (например, кислотно-щелочные воды без органики), или после предварительной очистки.

Так, органосодержащие ПВ подаются в напорный флотатор, где происходит удаление во флотоконцентрат до 40÷45% органических загрязнений. Флотоконцентрат (расход около 5% расхода промывной воды) подается в нейтрализатор ОТР, а осветленная вода — в бак-нейтрализатор объединенного потока. В бак-нейтрализатор кроме кислотно-щелочных и хромсодержащих вод поступают после предварительного осветления: ПВ механических, сорбционных фильтров и мембранных установок; осветленная вода из осадкоуплотнntсдя;

фугат из барабанного вакуум-фильтра.

После реактора-нейтрализатора поток ПВ поступает в усреднитель и затем в электрокоагуляторы. После восстановления хрома (VI) сточные воды нейтрализуются еще в одном реакторе до pH = 8,5 ÷ 9 и поступают на отстаивание в вертикальные отстойники с полочными вставками. Перед отстойниками предусмотрено добавление в воду флокулянта - полиакриламида (ПАА). Осветленная вода проходит дополнительную очистку от взвешенных веществ и органических загрязнителей на механических напорных и сорбционных фильтрах. Для сбессоливания вода далее поступает на блок ионообменных фильтров, после которых возвращается для использования в технологический цикл основного производства.

Медьсодержащие ПВ, образующиеся в процессах химического меднения и травления, поступают в приемный реактор, где нейтрализуются до pH=5,5÷5,5. Далее медьсодержащие воды, пройдя очистку от взвешенных веществ и органических загрязнений на напорных механических и сорбционных фильтрах и фильтрах тонкой предварительной очистки, подаются на ультрафильтрационные установки. Фильтрат после ультрафильтрационной установки с солесодержанием около 0,5 г/л поступает в резервуар очищенной воды, а концентрат — в бак-сборник отработанных растворов химмеднения.

В схеме предусматривается возможность выделения для отдельной обработки ПВ, содержащих аммиачные комплексы меди. Эти; стоки после подщелачивания до pH = 9÷10 подаются насосом на напорные механические фильтры, загруженные гидролизным лигнином, который сорбирует аммиачные комплексы меди. Вода после фильтров направляется в реактор-нейтрализатор общего стока, а отработанный лигнин используется как фильтровспомогатель при обезвоживании осадка.

ПВ от процессов активации после усреднения и корректировки до pH = 5÷6 проходит ранее описанную предочистку от взвешенных веществ и органических загрязнений и поступает для сбессоливания на блок мембранных гиперфильтрационных аппаратов. Фильтрат после двухступенчатой очистки с солесодержанием около 50 мг/л подается в бак очищенной воды, а концентрат - для переработки с отработанными растворами активации.

Вода для промывки всех имеющихся на очистных сооружениях напорных и сорбционных фильтров, а также для первой промывки ионообменных фильтров после регенерации — это вода из технологической цепочки очистки общего стока, прошедшая всю предварительную очистку, кроме обессоливания. Использованная промывная вода сбрасывается и двухсекционный горизонтальный отстойник, из которого она после осветления равномерно перекачивается п реактор-нейтрализатор общего потока ПВ.

Регенерацию ионообменных фильтров производят 10%-ными растворами *HC1* и *NaOH*. Элюаты, получающиеся при регенерации, подают в реактор-нейтрализатор отработанных технологических растворов. Вторую промывку ионообменных фильтров после регенерации осуществляют обессоленной водой.

Осадок из вертикальных и горизонтального отстойников поступает в осадкоуплотнитель, где он перемешивается с растворами НАД, и затем уплотняется в течение 4-х часов. Уплотненный осадок поступает для механического обезвоживания на барабанные вакуум-фильтры со сходящим полотном и затем для термической обработки - на барабанную сушилку. Обработанный осадок подлежит захоронению или утилизации.

Отработанные технологические растворы перерабатываются с выделением ряда продуктов (медь, комплексообразователи). Остающиеся после переработки концентрированные рассолы, а также органические композиции, горючие и твердые отходы подаются после нейтрализации на установку термического обезжиривания.

Предложенное УПИ техническое решение оказалось весьма сложным, а главное – исключительно дорогостоящим. Именно поэтому оно на предприятиях отрасли и смежных отраслей реализовано не было

17.2.Технические решения, разработанные Московским государственным проектным институтом (МГПИ)

Проект очистных сооружений обработки стоков производств гальванических покрытий (ПГП) был разработан в 80-х годах Московским государственным проектным институтом (МГПИ) на производительность 50÷100 м³/час. Этот проект был утвержден в качестве базового для всех институтов объединения "Союзрадиопроект" и с незначительными доработками был внедрен белее чем на 100 предприятиях и, в частности на Брестском электромеханическом заводе (БЭМЗ) и Минском заводе вычислительной техники (МЗВТ).

Так как в своё время Минрадиопром отвечал за развитие производств защитных покрытий (гальванические и окрасочные производства), печатных плат и микросборок всех 9-ти оборонных отраслей, то это техническое решение было внедрено и на предприятиях смежных отраслей.

Дальнейшее развитие отраслей приборостроения привело к резкому наращиванию мощностей производств печатных плат (ППП). Возникла потребность в специальных системах очистки сточных вод, содержащих неспецифические для гальванического производства комплексные соединения меди (аммиакаты, тартраты, соединения с "трилоном-Б" и т.п.), остатки фоторезистов (СПФ-ВЩ, СПФ-2), СПАВы, соединения фтора и т.п. Оставив практически без изменения ранее созданную схему очистки стоков ПГП, МГПИ разработал дополнительный блок сооружений для обезвреживания ППП стоков, который должен был внедряться параллельно, т.е. вне связи с ранее разработанными очистными сооружениями ПГП.

Разработанный блок сооружений впервые в отрасли был внедрен на БЭМЗ в 1969г (вторая очередь).

Резкое ужесточение требований контролирующих организаций к качеству сбрасываемых сточных вод а также сокращение лимитов на потребление воды промышленными предприятиями, потребовало создания в кратчайшие сроки совершенных систем очистки и внедрения оборотных систем водоснабжения с коэффициентом водооборота не менее 75*%.*

Блок очистных сооружений для доочистки стоков был разработан МГПИ предложен БЭМЗ в 1987 г. Однако, из-за серьезных технических просчетов и высокой стоимости его внедрение встетилось с большими затруднениями.

С целью разработки более совершенных методов очистки стоков ПЗП и ППП для предприятий оборонного комплекса бывшего СССР по предложению Главводоохраны Минводхоза СССР была создана подотраслевая научно-исследовательская лаборатория (лаборатория №36 МГПИ) для разработки прогрессивных технологий

Этой лабораторией была создана и внедрена «Бессточная и безотходная технологическая система водного хозяйства производств защитных покрытий приборо- и машиностроения»,

Технология неоднократно экспонировалась на ВДНХ СССР, отмечалась комплектами золотых, серебряных и бронзовых медалей.

Именно разработка этого комплекса, по завершению его внедрения на БЭМЗ, впервые в бышем СССР Главвыставкомом ВДНХ СССР и Главным управление по охране вод Минводхоза СССР была выдвинута на соискание Премии Совмина СССР в области науки и техники.

Положительные заключения на эту технологию выдали специалисты ВНИИ «ВОДГЕО». УПИ, Института физичекой химии АН СССР и многие др.

После распада СССР бывшими специалистами этой лаборатории, но уже в рамках научно-производственнного экологического ОДО «САФАРИ», размещённого в г.Бресте, технология постоянно совершенствовалась. Специалистами ОДО «САФАРИ» под

руководством автора. для компании HOFLAND ENVIRONMETHAL Inc. (США). были разработаны высокоэффективные ресурсосберегающие "рациональные технологии". Эти технологии компания использовала в практике проектирования. Среди заказчиков этой компании такие известные концерны как «Шелл», «Форд», Моторолла

Технологии нашли применение и в Беларуси. так, в частности, в 1998÷1999г.г. технологические схемы обезвреживания стоков гальванических производств от тяжелых металлов эта компания внедрила на предприятиях г.г. Барановичи и Лиды.

В этом плане, на мой взгляд ,представляет определённый интерес динамика развития водоохранного комплекса БЭМЗ, а также анализ 3-х очередей реализации проектной схем, представленных ниже. Интересен и опыт эксплуатации реализованных на БЭМЗ, а впоследствие и на десятках других заводах ближнего и дальнего зарубежья, радикально пересмотренных технических решений МГПИ и его филиала БелГПИ.

Именно этот опыт позволяет выявить характерные недостатки проектных предложений, наметить пути их устранения, а также радикально усовершенствовать систему очистки стоков.

17.2.1. Очистные сооружения сточных вод производств гальванических покрытий (ПГП). (1-я очередь)

Очистные сооружения сточных вод ПГП были запроектированы для Брестского электромеханического завода МГПИ в 1969 г. В то время только залповые сбросы отработанных технологических растворов и промывных вод гальванического производства, содержащих в больших количествах соединения и ионы тяжелых металлов, представляли серьёзную опасность для окружающей среды.

Этими соображениями руководствовались проектировщики при разработке пускового комплекса и определении роли в нем блока очистных сооружений, рассчитанного только на прием сточных вод от гальваники.

Схема канализования гальванического цеха включала в себя шесть различных видов сточных вод.

- стоки, содержащие отработанные хромовые электролиты;
- стоки от промывных ванн, содержащих хроматы и бихроматы;
- стоки от ванн с растворами кислот;
- стоки от ванн с растворами щелочей;
- стоки от промывных ванн (кислотно-щелочные);
- циансоодержащие стоки;

Отвод сточных вод осуществлялся путем сбора их в малоёмкие приемные резервуары на площадях основного производства с последующей их откачкой насосами в соответствующие резервуары-накопители очистных сооружений, по трубопроводам, размещенным в непроходном внутриплощадочном канале.

Обезвреживание и нейтрализация сточных вод предполагалась на очистных сооружениях проточного типа с реагентной обработкой. При этом использование отработанных технологических растворов (ОТР) вместо или. совместно с товарными реагентами не предусматривалось.

Технологическая схема (рис 17.1) состояла из линии восстановления шестивалентного хрома, линии обезвреживания цианстоков, линии нейтрализации общего стока, узла обезвоживания осадка, реагентного хозяйства и одного вертикального отстойника. Сброс сточных вод, загрязненных ингредиентами лакокрасочного производства, предусматривался без очистки. Обработка сточных вод в технологических линиях осуществлялась в три стадии (усреднения, смешения и реакции). При этом под каждую стадию отводился отдельный химический аппарат. Время пребывания сточных вод в аппаратах, устанавливалось в

соответствии с действующими нормативами.

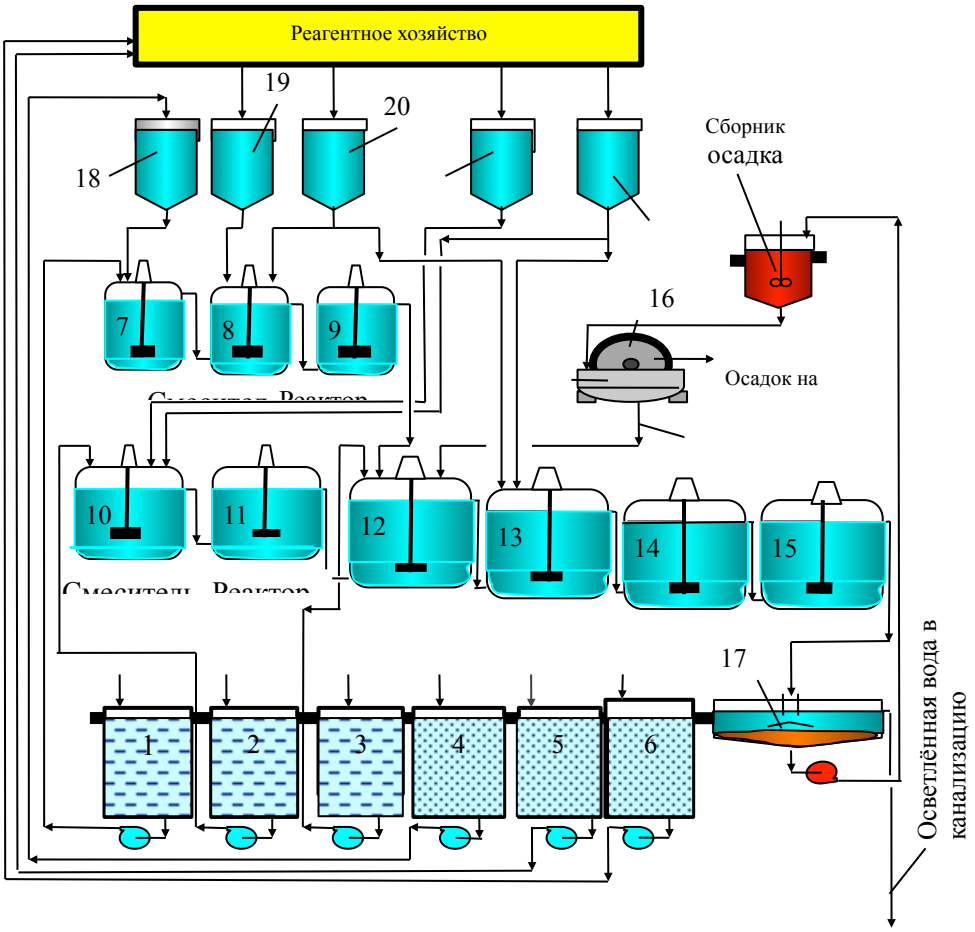


Рис. 17.1. Упрощённая проектная схема обработки стоков производств защитных покрытий БЭМЗ

1 - приёмный резервуар промывных CN –стоков; 2 – то же хромстоков; 3 – то же кислотно-щелочных стоков; 4 - то же хромсодержащих ОТР; 5 - то же щелочных ОТР; 6 - то же кислых ОТР; ОТР; 7 – усреднитель хромстоков; 8 –смеситель хромстоков; 9 - реактор хромстоков; 10 – усреднитель-смеситель CN-стоков; 11 – реактор CN-стоков;12 – усреднитель всех видов сточных вод; 13 –смеситель всех видов сточных вод; 14,15- реакторы- нейтрализаторы всех видов сточных вод; 16– узел обезвоживания осадка; 17 – вертикальный отстойник; 18 – дозатор ОТР, содержащего хром (VI); 19 – дозатор р-ра $NaHSO_3$; 20 – дозатор H_2SO_4;

Для обработки сточных вод, содержащих хром(VI), была применена типовая схема (рис. 17.2) Восстановление хрома(VI) осуществлялось по реакции:

$$NaHSO_3 + 3H_2SO_4 + 4H_2CrO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 10H_2O$$

В качестве усреднителя, рассчитанного на десятиминутное пребывание в нем стоков, использовался аппарат объемом 3,2м^3 из нержавеющей стали Х18Н10Т с рамной мешалкой (индекс 204-2011). В нем выполнялось усреднение по концентрации промывных хромсодержащих стоков и стоков, содержащих отработанный хромовый электролит. Затем по переливной трубе, стоки поступали в смеситель, также рассчитанный на десятиминутный, контакт с 6÷10% растворами серной кислоты и

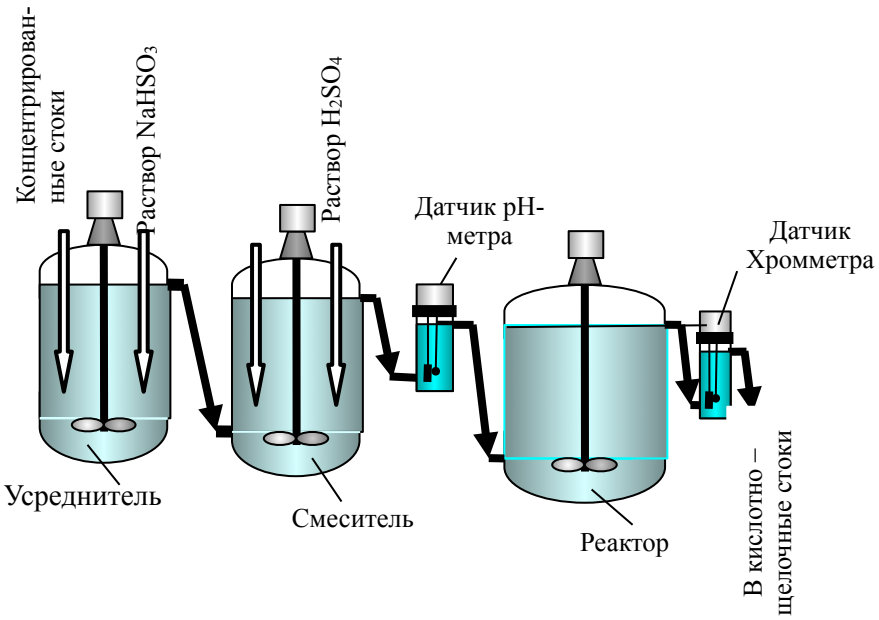


Рис.17.2. Первоначальная схема обезвреживания хромстоков

бисульфита натрия. В качестве смесителя использован аналогичный химический аппарат

Серная кислота подавалась при помощи пневматической системы автоматического регулирования. В ее состав входили pH-метр pH-261, погружной датчик которого ДПГ-4м устанавливался в колонке, смонтированной на переливном трубопроводе после смесителя блока управления КСП-3п с ПИ (пропорционально-интегральным) -регулятором и пневмо-задвижки с мембранным исполнительным механизмом, управляющей подаче, кислоты из дозатора в смеситель. Бисульфит натрия вводился в стоки аналогично однако, датчик сигнализатора наличия хрома(VI) СХ-1 устанавливался в колонке на выходе из реактора хром-стоков. После смесителя хромстоки направлялись в реактор объемом 5,5м^3 для завершения реакции в течении 20 минут. Реактор также представлял собой химический аппарат из нержавеющей стали с пропеллерной мешалкой и трубой передавливания (индекс 204-2013) (рис.2.2.)

Циансодержащие стоки поступали в смеситель, где обеспечивался 20-минутный контакт с известковым молоком и хлорной известью при pH 10÷10,5. Обезвреживание цианидов хлорной известью осуществлялось в две стадии и описывалось уравнениями

$$CN^- + OCl^- \rightarrow CNO^- + Cl^-$$

$$CNO^- + H_2O \rightarrow CO_3^{2-} + NH_4^+$$

После перемешивания сток по переливному трубопроводу поступал в реактор объемом 12,5 м^3 нержавеющей стали(индекс 20114-110).

Введение реагентов также автоматическое, аналогичное описанному выше. Обработанные хромсодержащие, циансодержащие и кислотно-щелочные стоки подавались в усреднитель линии нейтрализации общего стока. Одновременно с ними в усреднитель поддозировались отработанные растворы кислот и щелочей. Причем подача последних осуществлялась без средств автоматического контроля. Время усреднения предусматривалось 10 минут. Затем стоки подвергались 10-минутному контакту с известковым молоком, а после этого поступали в камеру реакции, рассчитанную на двадцатиминутное пребывание.

Процесс нейтрализации протекает по следующим реакциям:

- взаимная нейтрализация кислот и щелочей;

$$H_2SO_4 + NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

- нейтрализация избыточного количества кислот известковый молоком;

$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4 + H_2O$$

- связывание сульфат ионов, образовавшихся при восстановлении хрома .(VI);

$$Na_2SO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4 + NaOH$$

- образование гидроокисей тяжелых металлов;

$$MeSO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4 + Me(OH)_2$$

Известковое молоко вводилось автоматически. Регулирование процесса велось по величине pH. Датчик pH-метра был установлен а колонке на переливном трубопроводе, соединившем смеситель с реактором.

Оборудование линии состояло из 4-х вертикальных стальных гуммированных аппаратов с объемом 10м^3 (ИНДЕКС Т-201-062). Два аппарата, соединенные последовательно из соображений удобства монтажа оборудования, выполняли роль камеры реакции.

Нейтрализованный общий сток поступал в типовой вертикальный отстойник диаметром 9м. Осветленная сточная жидкость сбрасывалась в хозфекальную канализацию.

Осадок, состоящий в основном из гидроокисей тяжелых металлов и содей кальция, обезвоживался на барбанных вакуум-фильтрах БОУ-5-1,75. Полученная после обезвоживания масса вывозилась для захоронения в места отведенные органами санитарного надзора.

Реагентное хозяйство предназначалось для изготовления рабочих растворов реагентов и состояло из растворных и расходных баков, дозаторов и насосного оборудования. Всего в схеме насчитывалось 60 единиц смонтированного оборудования.

Переход на бесцианистые покрытия позволил исключить из схемы соответствующее оборудование к снизить токсичное воздействие стоков и осадка. Однако в целом схема оставалась сложной, громоздкой. Отмечалась длительным временем пребывания в ней стоков, большим расходом дефицитных реагентов и совершенно неудовлетворительной степени автоматизации. Высокая степень минерализации (2-3 г/л) осветленного стока создавала сложности для его доочистки и последующего возврата на повторное использование.

Аппаратурное оформление технологической схемы.

Эксплуатация подтвердила, что наиболее приемлемым оборудованием для ведения процессов реагентной очистки является типовые емкостные аппараты с механическими перемешивающимв устройствами. Тем не менее, технологические возможности стандартной химической аппаратуры не учитывались. Во внимание принимался лишь объем аппаратов, позволявший выдерживать стоки в соответствии с нормативным интервалом времени.

Подбор и обвязка химических аппаратов с перемешивающими устройствами осуществлялась без учета кинетики химических процессов.

Как было показано выше (гл.12), реакции нейтрализации в гомогенных системах протекают практически мгновенно, а в гетерогенных - в течение 10÷16 секунд. Что касается реакции восстановления хрома (VI) сульфит-ионом в кислой среде, то и она мгновенно.

Таким образом, все рассматриваемые процессы завершаются за сроки в 10÷20 раз более короткие, чем предусматривает норматив [2].

Причина столь очевидного несоответствия, заключается в том, что временные интервала в своё время` были перенесены в практику проектирования счистки промстоков из водоподготовки, базировавшейся на аппаратах менее динамичных, направленных в основном на формирование только процесса коагуляции перед осветлением. Как известно,

промышленные аппараты стандартной конструкций обеспечивают степень однородности среды η - 0,99 в очень короткие сроки. Так, для пропеллерных мешалок $\tau_{см}$ =28сек, для турбинных $\tau_{см}$ = 14сек. Такая высокая степень превращения вещества требует учета проточных свойств аппаратов. Однако, обвязка аппаратов технологическими трубопроводами в проектах выполнялась и выполняется вопреки гидродинамической обстановке внутри аппаратов.

Так, например, сточные воды подлежащие обработке, подаются в нижнею зону реакторов под мешалку, а реагенты в верхнюю зону на уровне переливной трубы
(см. рис. 17.3 и 17.5). Естественно при такой обвязке трубопроводов реагенты без смешения со сточными водами выбрасываются из аппаратов При этом многократный их перерасход не обеспечивает требуемой степени очистки. Положение усугубляется размещением чувствительных элементов систем автаматического регулирования (САР) в точках не отражающих реальное состояние химического процесса. При сложившемся прерывистом поступлении стоков расположение датчиков чувствительных элементов блока измерения параметров среды в колонках, посла химических аппаратов искажает истинную картину процесса и приводит к значительному перерасходу реагентов.

Этот перерасход по многолетним наблюдениям составлял 200÷300*%,* по сравнению с достаточным уровнем.

Ошибочным было и разделение основных процессов очистки на длительные стадии (усреднение, смешение, реакция) и отведение под каждую из них отдельных химических аппаратов. Такое решение, приводило не только к многократному увеличению объема химической аппаратуры и соответственно металло- и энергоемкости, но и к резкому ухудшении; работы осветлителей.

Ранее проведенные нами исследования, подтвержденные ВОДГЕО и опытом эксплуатации ряда очистных сооружений, показали, что на автоматизированных станциях нейтрализации необходимо устанавливать совмещенный реактор-смеситель. При этом применение систем автоматического регулирования в этом случае становится более выгодным, так как сводит к минимуму количестве необходимой измерительной и регулирующей аппаратуры, повышает надежность работы системы, а также дает значительную экономию капитальных затрат и эксплуатационных расходов (рис.17.7).

Сокращение интервалов обработки стоков в реакторе-нейтрализаторе (см.гл.12) позволяет значительно улучшитъ работу осветлителей. Как подтвердили исследования и подтвердила практика , хлопьевидные частицы гидроксидов, образовавшиеся в реакторе, весьма хрупки, леггко диспергируются при перемешивании, после чего не восстанавливает первоначальных размеров. Выделение концентрированных стоков из промывных позволяет дополнительно совместить в объеме реактора-смесителя и функцию усреднения.

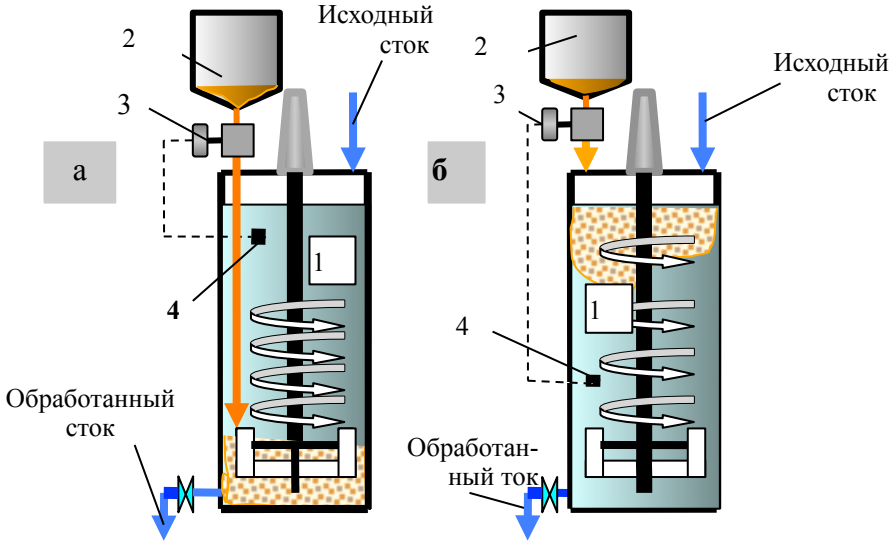


Рис.17.3. Неправильное использование аппаратов с рамной мешалкой в качестве реакторов периодического действия

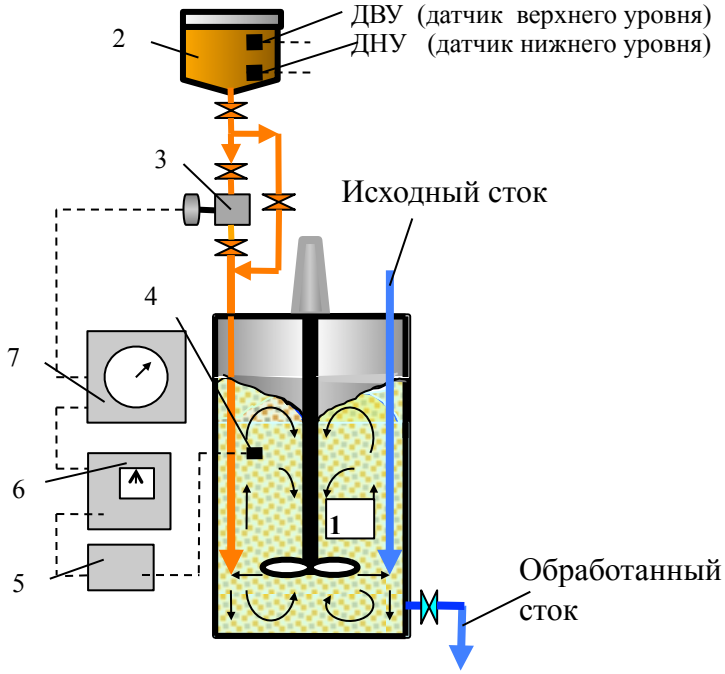


Рис17.4. Использование аппаратов с пропеллерной мешалкой (идеального смесителя) в качестве реактора периодического действия

1 – реактор; 2 – дозатор реагента; 3 – мембранный исполнительный механизм; 4- первичный датчик; 5 – вторичный прибор;6- высокоомный преобразователь;

Примечания: На рис.15.3 *а* и *б*, в и рис 15.4 системы авторегулирования показаны упрощённо.

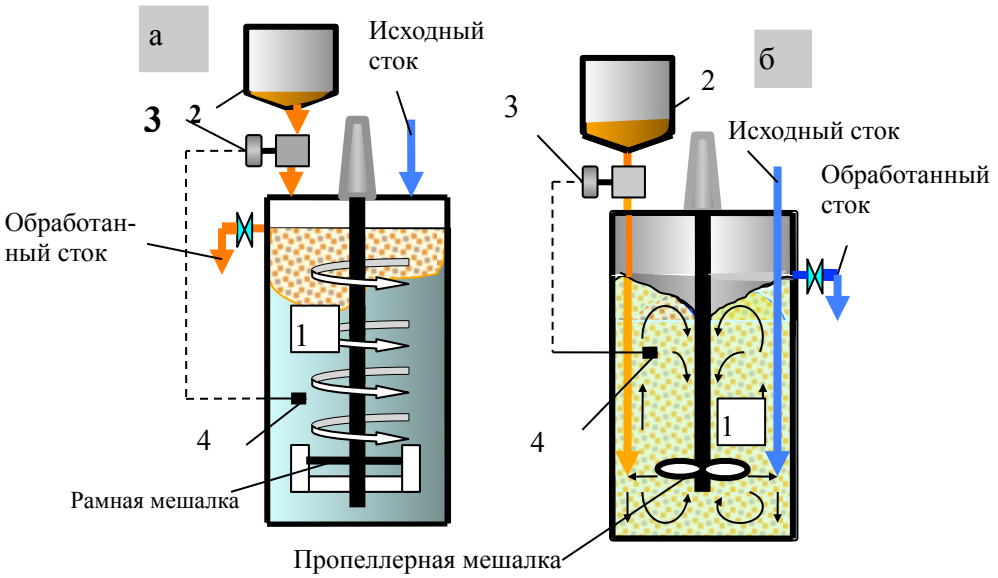


Рис.17.5. Неправильное использование аппаратов с рамной и пропеллерной мешалками в качестве реакторов непрерывного действия

Примечания:

1. На рис.15.5 *а* и *б* системы авторегулирования показаны упрощённо.

2.Стоки и реагенты подаются в нижнюю зону под мешалку, отвод обработанной воды осуществляется в верхней зоне.

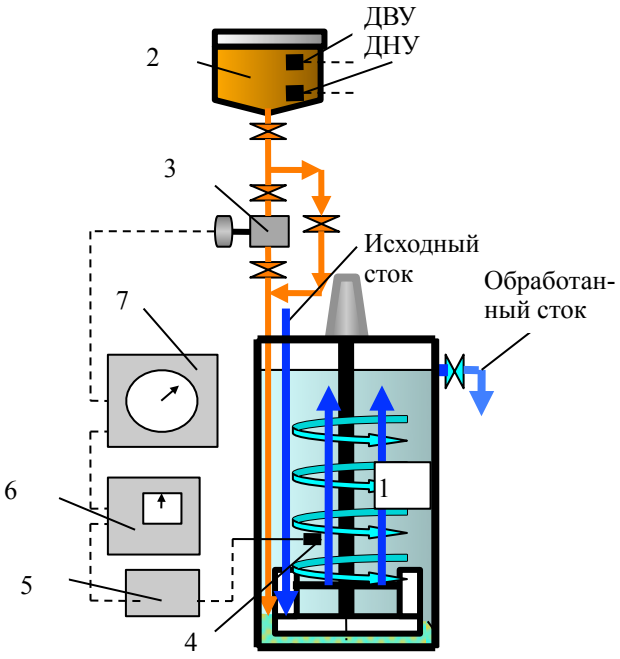


Рис. 17.6. Правильное использование аппаратов с рамной мешалкой в качестве реакторов непрерывного действия

Условные обозначения к рис.

1 – реактор; 2 – дозатор реагента; 3 – мембранный исполнительный механизм; 4- первичный датчик; 5 – вторичный прибор; 6- высокоомный преобразователь; 7- потенциометр.

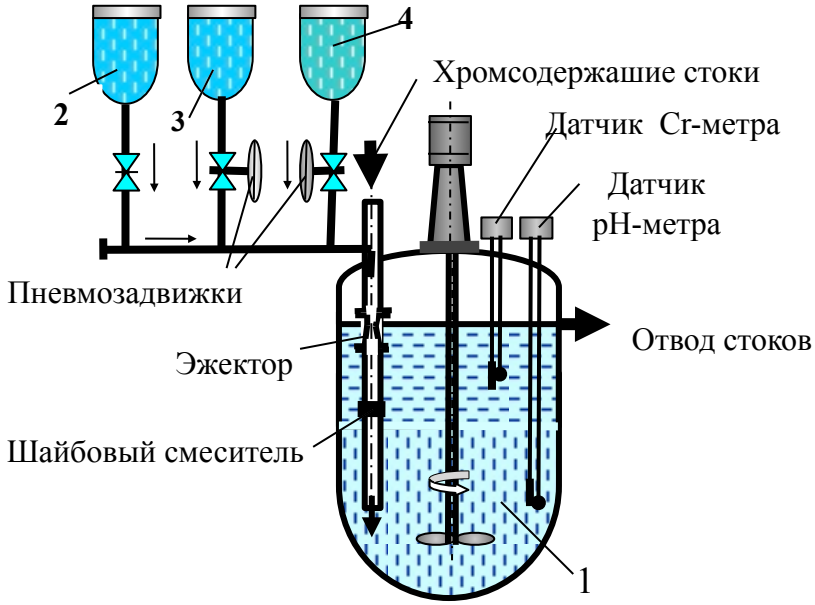


Рис. 17.7. Устройство для очистки промышленных сточных вод по а.с. 998365

Кри ь).

1 – Реактор хромсодержащих сточных вод; 2- Дозатор Cr-содержащих ОТР;

Недостатки распространенных решений реагентной очистки особенно ощутимы при использовании типовых схем автоматики и при неблагоприятных динамических характеристиках узла реагентной обработки. Поскольку работа автоматики возможна лишь при условии относительно небольших колебаний концентраций загрязнений в очищаемых стоках, на 70 % обследованных очистных сооружений отработанные технологические растворы подмешиваются в соответствующие промывные и далее усредняются в ёмких усреднителях.

Достижение подобными техническими решениями положительных результатов затруднено в силу ряда причин:

. .-во-первых, усреднение стоков по концентрации при наличии разбавленных и сильноконцентрированных стоков не исключает резкого повышения концентрации токсичных компонентов на входе в реактор. В эти моменты неизбежны сбои автоматики, а переход на ручное дози-рование сопровождается многократным перерасходом реагентов ;

- во-вторых, предварительное разбавление концентрированных загрязнителей в слабоконцентрированном стоке неизбежно увеличивает перерасход реагентов, а настройка автоматики на повышенные средние концентрации снижает ее чувствительность, что также не способствует оптимальному дозированию реагентов.

Очевидно, отрицательные факторы могут быть ослаблены, а иногда и полностью исключены за счет некоторых усовершенствований системы водоотведения и учета технологических свойств ОТР.

Ожидаемый эффект может дать только комплексное решение.

Но узловым вопросом, по моему мнению, следует считать разделение стоков, поступающих на очистку, по видам и концентрациям с обязательным выделением концентрированных растворов, близких по свойствавам к используемым реагентам.

Анализ проектных решений и действующих очистных сооружений показал, что на 30% из них имеет место разделение стоков на концентрированные (ОТР) и малоконцентрированные (промывные).

При этом прослеживаются три подхода к выделению ОТР :

- сбор концентрированных стоков в приемные емкости с последующим их дозированном подмешивании в соответствующий усреднитель ("подмешивание");

- сбор отработанных кислот и щелочей в сборники кислых и щелочных растворов по величине pH с последующей взаимной нейтрализацией и дозированным подмешиванием хромсодержащях растворов в промывные хромсодержащие стоки ("взаимная нейтрализация с подмешиванием") ;

- сбор отработанных кислот и щелочей в сборники кислых и щелочных растворов по величине pH с последующей попыткой использования их для подкисления промстоков и нейтрализации кислотно-щелочных стоков ("частичная утилизация").

В способе "подмешивание" (проект БЭМЗ, 1-я очередь) концентрированные растворы из сборников накопителей дозированным подмешиванием поступают в однотипный разбавленный сток или в соответствующий усреднитель.

Ошибочность такого подхода становится очевидной при внимательном сопоставлении поставленной цели с достигаемыми результатами. Так, сброс порций ОТР с концентрациями токсичных соединений в десятки тысяч миллиграмм в соответствующий усреднитель промывных стоков, содержащих лишь десятки миллиграмм идентичных соединений, ни в коей мере не защищает систему от "пиковых" концентраций, лежащих далеко за пределами регулирования САР. Положение усугубляется малоёмкими приемными резервуарами ОТР.

Аварийные сбросы растворов в эти резервуары (а такие постоянные нарушения графиков сброса их, часто имеюших место в реальной работе) приводят к залповым выбросам в соответствующие промывные стоки. Подмешивание концентрированных растворов в промывные стоки связано с перерасходом реагентов, поскольку известно, что объем последних при разбавлении стоков возрастает многократно

В способе "взаимная нейтрализация с подмешиванием" полностью игнорируются технологические свойства ОТР. Они в качестве реагентов не используются. Нейтрализованная смесь, содержащая высокие (10000÷100000 мг/л и более) концентрации цинка, никеля, меди, железа и т.п., сбрасывается в линию кислотно-щелочных стоков. Резко возрастающие концентрации этих соединений в стоке, направляемом в отстойные сооружения, не могут быть снижены до ПДК, т.к. эффект очистки упомянутых сооружений, как правило, не превышает 90%.

В способе ^я^частичная утилизация" кислые и щелочные ОТР направляются в отдельные сборники с учетом только величины pH. При этом игнорируются технологические свойства отдельных видов растворов. В результате взаимодействия кислых растворов образуются токсичные газообразные вещества (азотный и азотистый ангидрид). Сильные окислители (азотная кислота), окисляя имеющиеся в смеси восстановители (Fe^{2+},Sn^{2+}и т.п.), резко уменьшают эффективность их использования. Попытка применения смеси кислых растворов для подкисления хромстоков, как правило, безуспешна. Находящиеся в ней соединения "мешающего фона" вызывают сбои систем автоматического регулирования. Помимо этого, кислая среда, создаваемая смесью отработанных кислот в линии обработки хромстоков, способствует .увеличению расхода реагента-восстановителя. Этот факт объясняется окислением этого реагента окислителями (азотная кислота), присутствующими в смеси. Более того, повышенные концентрации сильных окислителей могут создавать реальную угрозу перевода хрома(III) обратно в хром (VI)

Итоги эксплуатации очистных сооружений БЭМЗ (1-я очередь)

Расчетной производительности 88,01 м^3 /час сооружения достигли уже на первом году эксплуатации. По мере увеличения объемов стоков, поступающих на очистку, отмеченные

выше недостатки схемы стали проявляться со все большей очевидностью.

Высокая инерционность систем автоматического регулирования не дала возможности наладить удовлетворительное дозирование реагентов. Вопреки представлениям проектировщиков, усреднители не способствовали устойчивой работе САР, болев того, усугубили перерасход реагентов. Так на восстановление хрома(VI) в сильно разбавленных растворах требуется количество восстановителя на порядок больше, чем в концентрированных.

Одновременно с этим на увеличение расхода реагент в существенное влияние оказывало прерывистое поступление стоков,неверная объвязка реакторов технологическими трубопроводами, размещение датчиков САР вне реакторов.

Избыточное количество реагентов, введенных в стоки, в конечном итоге привели к значительному увеличению солесодержания осветленной воды, объема осадка и его влажности.

Попытки корректировки свойств осадка путем введения различных добавок положительных результатов не дали.

В течение всего периода эксплуатации блока очистных сооружений предприятие постоянно испытывало трудности в получении фондов и доставке реагентов. Жидкий 30% раствор бисульфита натрия приходилось доставлять автотранспортом за тысячу километров из Ленинграда или г.Рубежное (Украина). Транспортировку бисульфита натрия в жидком виде затрудняющего складирование, применение в зимний период приводило к резкому снижению активности. Начиная с 1977 года предприятия заводу поставляли только сульфит натрия, причем, с каждым годом лимиты значительно сокращались. Создавались условия, вынудившие искать пути преодоления трудностей в радикальном изменении технологии.

17.2.2. Очистные сооружения сточных вод производств печатных плат (ППП) (2-я очередь)

Схема канализования сточных вод производств печатных плат (цех №10 и цех №20 БЭМЗ) включала в себя следующие потоки:

- промывные кислотно-щелочные;
- промывные фторсодержащие;
- промывные органосодержащие ОС-20;
- краскосодержащие;
- промывные, содержащие фоторезисты;
- промывные, содержащие комплексную медь;
- промывные, содержащие механические загрязнения;
- отработанные кислые электролиты;
- отработанные щелочные электролиты.

Обезвреживание и нейтрализация сточных вод предусматривалась на очистных сооружениях проточного типа с реагентнтной обработкой. При этом очистка сточных вод ППП осуществлялась отдельно от сточных вод ПГП.

Блок очистных сооружений размещался в отдельном вновь запроектированном корпусе и состоял из линий обработки стоков, содержащих соединения фтора, фоторезистов типа СПФ-вщ, органозагрязнённых, утилизации меди из щелочных травильных растворов, реагентного хозяйства и 2-х дополнительных вертикальных отстойников $V=25м^3$ (рис 17.8).

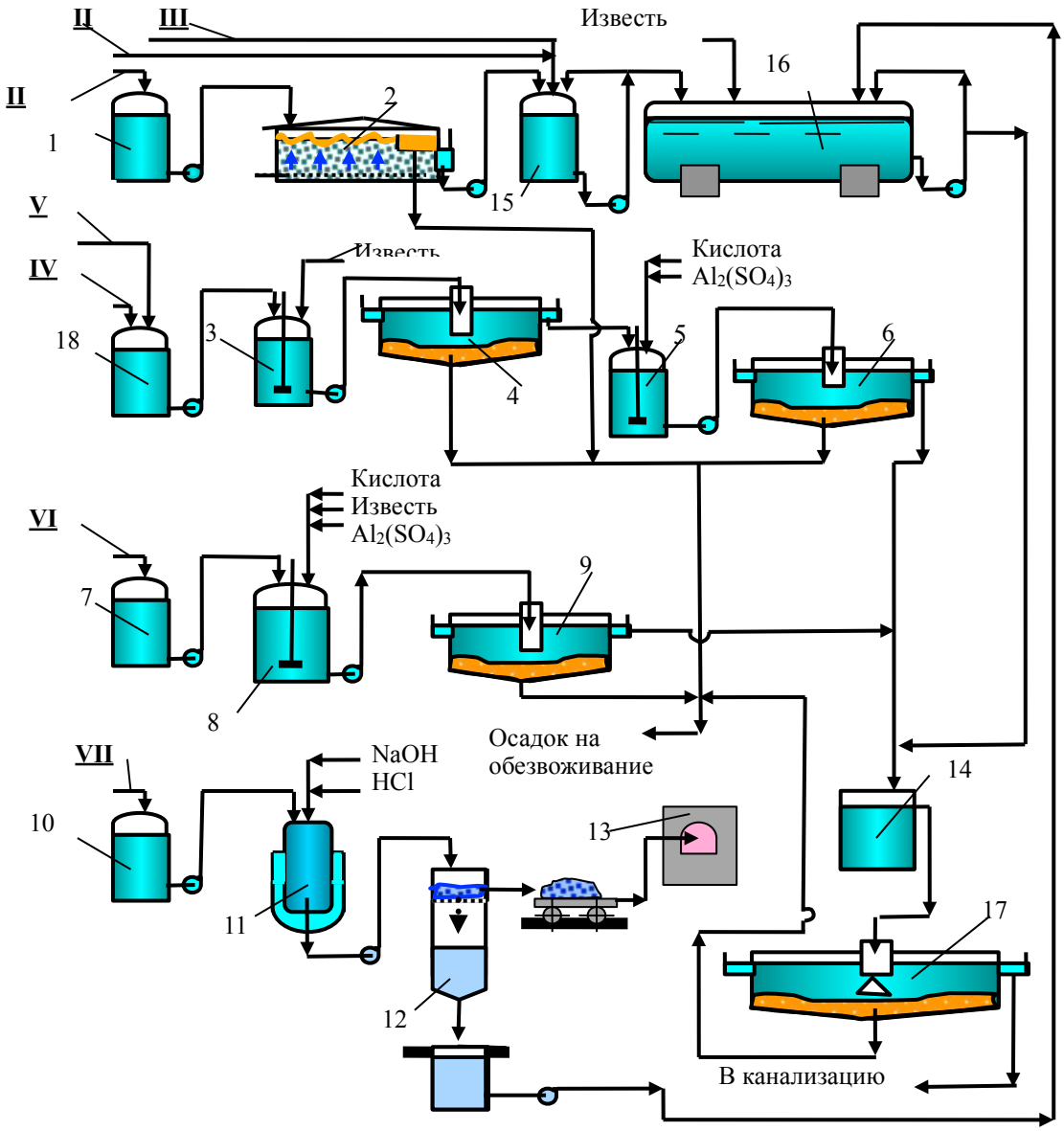


Рис 17.8. Упрощённая технологическая схема обработки сточных вод производства печатных плат (ППП) БЭМЗ

Примечание: Потоки кислых и щелочных ОТР и оборудование реагентного хозяйства

Условные обозначения к рис. 2.3

а) потоки:

I - промывные кислотно-щелочные стоки, содержащие органику (ОС-20);
II - промывные кислотно-щелочные стоки;
III - промывные стоки, содержащие аммиакаты меди;
IV - промывные, фторсодержащие стоки
V - ОТР, содержащие фтор
VI - промывные стоки, содержащие фоторезисты, типа СПФ-вщ
VII - ОТР, содержащие аммиакаты меди.

б) оборудование:

1 – сборник промывных кислотно-щелочных стоков, содержащих органику;
2 – флотационные установки;
3 – реактор фторсодержащих стоков;
4 – осветлитель фторсодержащих стоков первой ступени;
5 – реактор фторсодержащих стоков второй ступени;
6 – осветлители фторсодержащих стоков второй ступени;
7 – сборник промывных сточных вод, содержащих фоторезисты типа СПФ – вщ;
8 – реактор промывных сточных вод, содержащих фоторезисты;
9 – осветлитель стоков, содержащих фоторезисты;
10 – сборник щелочных ОТР, содержащих аммиакаты меди;
11 – реактор ОТР, содержащих аммиакатную медь;
12 – нутч-фильтр;
13 – печи для подсушки осадка, содержащего медь;
14 - сборник обработанных стоков, содержащих фтор, СПФ-вщ, аммиакатную медь;
15 – усреднитель всех видов сточных вод;
16 – реактор- нейтрализатор всех видов сточных вод;
17 - осветлитель обработанных сточных вод ПГП и ПЗП;
18 – усреднитель фторсодержащих стоков.

Была приведена схема обработки фторсодержащих соединений основанная на реакции

$$Ca^{2+} + 2F^{-} \rightarrow CaF_2\downarrow$$

Для этой цели использовался раствор известкового молока. При pH=10,5÷11 фторид-ионы взаимодействовали с ионами кальция,переводились в ограниченно растворимые соединения фторида кальция.. Растворимость его при температуре 20^0С составляет 17 мг/л. Теоретически остаточная концентрация F- -иона в обработанной воде 8÷9мг/л, фактическая 20-30мг/л.

Повидимому исходя из этого обработка сточных вод предусматривала вторую ступень. На второй ступени очистки осветлённые сточные воды предполагалось обрабатывать раствором сульфата алюминия при pH=4,4÷5,5 с целью образования труднорастворимых гидрооксифторидных комплексов состава $Al(OH)_3 x\, Fx \cdot yH_2O$.

После второй ступени обработки концентрация F^- -иона в осветлённой воде должна была сотавлять 0,5÷1,5 мг/л.

Линия состояла из 3-х аппаратов с перемешивающими устройствами ёмк 3,2м^3,
2-х вертикальных отстойников ёмкостью 25м^3 ,насосного оборудования и соответствующего реагентного хозяйства.

В качестве реактора первой ступени использовался аппарат с перемешивающим устройством ёмк. 3.2 м^3, в котором одновременно усреднялись промывные стоки и отработанный фторсодержащий электролит.

Затем обработанный известковым молоком при pH=10,5÷11 сток направлялся на отстаивание в вертикальные отстойники ёмк. 10м^3,

Осветлённая вода из отстойников самотёком поступала в реакторы второй ступени, а осадок на обезвоживание в корпус №12 для совместного обезвоживания с осадком стоков ПЗП.

В качестве реактора второй ступени использовались два аппарата с перемешивающими устройствами ёмк 3,2м^3. В них сточные воды подкислялись раствором серной кислоты до pH=4,5÷5,5 и добавлялся раствор сернокислого алюминия в количестве 40÷50мг на 1 мг фторид иона. Обработанные стоки насосами через гаситель напора направлялись на отстаивание в вертикальные отстойники диаметром 9м стоков ПЗП, а осадок в корпус №12 (очистные сооружения ПЗП) для совместного обезвоживания с осадком ПЗП.

Линия обработки кислотно-щелочных стоков, содержащих ОС-20, состояла из сборника ёмк. 6,3м^3 и трёх флотаторов ЦНИИ-5, производительностью 10м каждый, разработанный ТЭВРЗ им Сталина г.Тбилиси.

Флотошлам из флотаторов собирался в приямок, а оттуда насосами откачивался в отстойники дгаметром 9 ПЗП.. Осветленная вода далее направлялась в усреднитель всех видов сточных вод.

Линия обработки сточных вод, содержащих фоторезист СПФ-ВЩ состояла из сборника емк. 1м^3 без перемешивающего устройства, реактора-смесителя ёмк 2,5м^3 с перамешивющим устройством, вертикального отстойника емк. . 4м^3 и насосного оборудования.

Сточные вода» содержащие фоторезист СПФ-ВЩ из цеха №20 в напорном режиме подавались в сборник ёмк. 1м , откуда насосами перекачивались в реактор-смеситель емк. 25м^3 , оборудованный перемешивающими устройством. Сюда же из дозаторов подавались растворы серной кислоты и сернокислого алюминия. После 10-минутного контакта обработанная смесь насосами через гаситель напора сбрасывалась в вертикальный отстойник емк. 4м^3. Осветленная вода смешивалась с полиакриламидом (ПАА) и направлялась в тот же приямок, куда сбрасывались флотошлам и осветлённый сток из линии обработки фтора.

Далее смесь стоков откачивалась в размещённые на улице вертикальные отстойники диаметром 9м сточных вод ПГП .

Проектам предусматривалась линия утилизации отработанных медноаммиачных растворов. Эта линия состояла из сборника медноаммиачных растворов емк. 1,6м^3; реактора с рубашкой ёмк. 1,6м^3,эмалированного с перемешивающим устройством ; мерник с рубашкой ёмк. 0,63м^3; вертикального аппарата с элиптическим днищем
емк. 0,63м^3, двух нутч-фильтров F=0,8м^2; двух электропечей и насосов.

Медноаммиачные ОТР из цеха №20 сбрасывались в сборник медноаммиачных растворов .

В качестве сборника использовалась емкость объемов 0,63 м^3 , чугунная, эмалированная. Из сборника 0ТР откачивались в реактор разложения медно-аммиачных растворов. В качестве реактора использовался аппарат емк. 1,6м^3 с водяной внешней рубашкой, оборудованнный мешалкой, В этом реакторе ОТР подогревались до t= 80°С, подкислялись раствором *HC1* до рН =2,5÷3 и выдерживались в течение 10 минут, затем подщелачивались горячим раствором каустика до рН =13÷14 и опять выдерживались при t=80°С в течение 3÷4 часов.

Образовавшийся осадок фильтровался на нутч-фильтрах марки 43-08-21-12 (F=0,8м^2). Фильтрат, содержащий до 10% исходной концентраций аммиакатной меди (более 10000мг/л), сбрасывался в отстойник ПЗП, а осадок нутч-фильтров подсушивался в двух электропечах марки СНО-5,5-5/511 N=15квт, {t=500°С и сдавался на утилизацию.

Линия нейтрализации всех видов сточных вод состояла из смесителя, двух реакторов-нейтрализаторов, насосного оборудования. В качестве смесителя всех видов сточных вод был принят вертикальный гуммированный аппарат емк.6,3м^3, без перемешивающего устройства. В смеситель в напорном режиме подавались промывные кислотно-щелочные сточные воды; кислотно-щелочные сточные воды, содержащие остаточные концентрации ОС-20 после флотационной обработки; промывные сточные воды загрязненные аммиакатами и тартратами меди. В него поддозировались и отработанные кислые и щелочные растворы. Время пребывавания смеси в смесителе составляло не менее
10 минут. Перемешивание осуществляюсь с помощью насосов. Усредненная смесь откачивалась в два реактора-нейтрализатора. В качестве реакторов-нейтрализаторов были приняты две горизонтальные гуммированные емкости объемом по 16м^3 .

Смесь стоков подщелачивалась известковым молоком до рН =8÷8,5 с помощью ранее описанной САР и выдерживались в реакторе-смесителе около 20 минут. Перемешивание

стоков осуществлялось насосами. Обработанная смесь стоков без гасителей напора откачивалась на существующие вертикальные отстойники очистных сооружений ПГП.

Критика проектных решений и итоги эксплуатации очистных сооружений БЭМЗ. (2-я очередь)

Проект очистных сооружений ППП не решал вопрос очистки промывных сточных вод, загрязненных комплексными соединениями меди (аммиакаты, тартраты, соединения с “Трилоном-‘Б” и т.п.). Эти сток без предварительной обработки сбрасывались в усреднитель всех видов сточных вод. Как известно, комплексные соединения меди в щелочной среде не разрушаются, Комплексная медь в отличии от меди (II) после нейтрализации труднорастворимых соединений не образует и в осветлителях не задерживается.

Принятый метод утилизации меди из отработанных щелочных травильных растворов ещё более усложняет проблему ее высоких концентраций на выпусках сточных вод в городскую канализаций.

Согласно проекту, фильтрат аммиачных растворов меди от нутч-фильтров, содержащий до 10% исходной концентрации меди (более 10000мг/л), сбрасываался без всякой очистки в стоки ПЗП.. Что же касается технологических растворов, содержащих тартраты меди и соединения с “Трилоном-Б", то они вообще в отдельные линии не выделялись, не утлизировались и не обезвреживались, а сбрасывались в канализацию кислыхи щелочных ОТР.

Технология обработки сточных вод, загрязненных соединениями фтора, выполнена с грубейшими нарушениями действующих нормативов. ОТР, содержащие фтор, обезвреживались не отдельно, а подмешивались в соответствующий промывной сток.

Подобный подход приводил к многократному увеличению концентрации фтора в промывных сточных водах. Становилось неизбежным наличие громоздкой двухступенчатой линии очистки от этих соединений. Принятая технология требовала большого количества покупных реагентов.

Вторичное загрязнение обработанных сточных вод этими реагентами создавало трудноразрешимые проблемы в организации блока доочистки. В отсутствии подмешивания ОТР в промывные стоки, концентрация фтора в последних не превышала 20 мг/л Обычное разбавление потока фторпромывных сточных вод (менее 10 $м^3$ /ч остальными (250÷300 $м^3$/ч) обеспечило бы снижение концентрации фтор-ионов ниже уровня ПДК т.е. 1,5мг/л.

Техническое решение по удалению органики из органосодержащих кислотно-щелочных стоков было бессмысленным т.к. флотоконцентрат, извлеченный из флотаторов, сбрасывался обратно в сточные вода ПГП.

Линия обезвреживания стоков, загрязненных фоторезистом, не выполняла основного своего назначения - безопасного уничтожения или утилизации извлеченных из стоков осадков, содержащих эти фоторезисты. Как известно, фоторезисты весьма токсичны. При их разложении выделяется фосген, являющийся боевым отравляющим веществом. Проектом осадок, содержащий фоторезист, в конечном итоге подмешивался в осадок, образующийся в процессе обработки стоков ПГП.

Разделение стоков было выполнено со всеми недостатками, изложенными ранее.

Аппаратурное оформление технологических линий, обвязка реакторов трубопроводами, автоматизация процессов очистки сточных вод повторяла практически все технические просчеты допущенные при проектировании первой очереди очистных сооружений.

Эксплуатация очистных сооружений ППП, выявила несостоятельность предложенных МГПИ технических решений. В силу чего линии обработки промывных кислотно-щелочных стоков, содержащих и несодержащих органику, содержащих фтор и СПФ-ВЩ, размещенные

в дополнительном корпусе № 24 (в два раза большем по площади ранее запроектированных для очистки стоков ПЗП), не использовались.

Сейчас сточные воды ППП обрабатываются совместно со сточными водами ПЗП в рамках разработанной рациональной технологии (РТ) в корпусе № 12.

17.2.3 Проектные предложения по доочистке стоков и возврату воды (3-я очередь).

По заказу предприятия Московским Государственным проектным институтом " Союзрадиопроект " были разработаны чертежи блока ионообменной очистки стоков на производительность 250 $м^3$/ч.

Типовая блок- схема (рис 17.9) складывалась из трех напорных механических фильтров ФОВ-2,6-06, четырех катионитовых фильтров, четырех анионитовых фильтров II ступени, а также систем регенерации загрузок фильтров (в том числе и с использованием *HCl* и *NaOH).* Для размещения перечисленного основного оборудования, было использовано 27 насосов, 12 прямоугольных баков, вспомогательных помещений потребовалось трехэтажное здание с подвальным помещением. Размеры здания в осях 18х60 м.

На пусковой период требовалось 70 т кварцевого песка или 35 т антрацита ; 204т сульфоугля ; 58 т катионита и 150 т анионита ; более 200 т регенеанионных растворов кислоты и щелочи.

В ходе эксплуатации неизбежна годовая утрата загрузочных материалов в объёмах 10-15% от первоначального. Фактические расходы регенерационных могут быть определены лишь в натурных условиях.

Были проверены исследования на натурном, предварительно осветленном стоке, содержащем, до 2 мг/л взвешенных веществ, до 0,5 мг/л железа, окисляемость не более 16 мг/л O_2 . Солесодержание до 1000 мг/л. За 16 час работы ионообменной установки было пропущено 24 $м^3$ стока.

Эффект очистки по различным показателям колебался от 97% до 100%, в том числе глубина обессоливания составила 98 *%.*

На операции однократной регенерации израсходовано :

катионитовый фильтр -4$м^3$ воды и 120 кг *HCl*;

анионитовый фильтр - 5,5 $м^3$ воды и 25 кг 100% *NaOH* .

Таким образок, удельный расход воды составил 40% *HCl*- 5кг/$м^3$, *NaOH* около 1кг/$м^3$. Иными словами - на выведенные из сточных вод 22 кг солей вводилось с регенератами 145 кг солей (соотношение1:6).

Предусмотренныепроектом меры по экономии регенератов позволяли снижение этого соотношения до 1:3, а меры по экономии промывочной воды уменьшение удельного расхода до 20-25%.

Все эти расчёты показывали очевидные просчёты проектного решения с экономической точки зрения и ещё более с природоохранной. По проекту отработанные элюаты перекачивались на существующие очистные сооружения и затем сбрасывались в городскую хозфекальную канализацию.

Положение усугублялось ещё и тем , чтосогласно предложенному техническому решению по мере накопления солей должна была срабатывать система автоматическогорегулирования сброса высокоминерализованных вод за пределы предприятия

Такие технические решения для предприятия оказались неприемлемыми и оно потребовало их радикальной переработки.

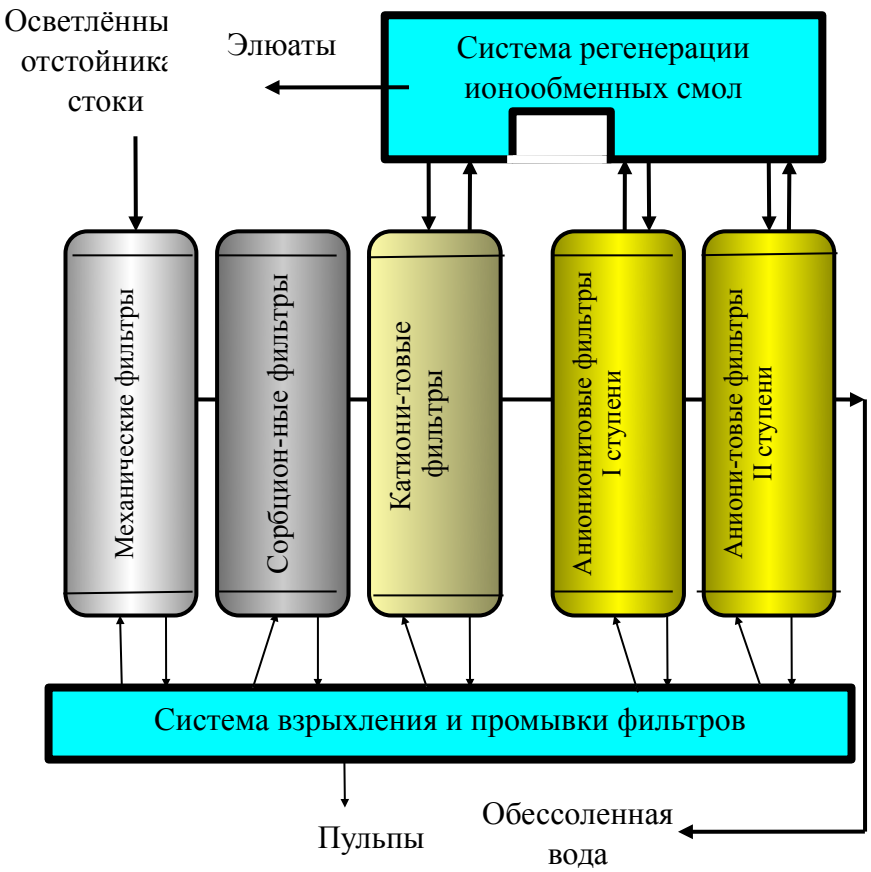


Рис. 17.9. Блок-схема ионообменной доочистки сточных вод

17.2.4. Итоговые выводы.

I. Стремление создавать полностью бессточные технологии любой ценой, связано с практически недостижимым требованием к составу стоков, сбрасываемых предприятием не только непосредственно в водоёмы, но и в хозфекалъную канализацию

2. Накопленный в настоящее время опыт открывает реальные перспективы создания малоотходной и малосточной технологии гальванического производства путем внедрения комплекса мер на всех стадиях процесса от выбора исходных материалов до методов обработки поверхностей и самих жидких отходов .

3. Результаты обследования стокообразования на Брестском электромеханическом заводе и анализ ряда проектных решений по очистке стоков, предложенных МГПИ на разных этапах развития завода, показали пути выхода из создавшегося положения. Оптимальные решения лежат в использовании подходов, изложенных выше в п. 2 с одновременной реконструкцией очистных сооружений на базе созданной ранее на БЭМЗ "Рациональной технологии".

4 При общих принципах реконструкции систем водопользования в каждом конкретном случае унифицированные элементы должны быть адаптированы к условиям конкретных предприятий.

Комплексные подходы организации малоотходных технологий

Разработка бессточной технологии на данном этапе не может рассматриваться как единственно верный выход из положения.

При высокой стоимости специального оборудования и энергоресурсов создание подабных технологий экологически и экономически нецелесообразно.

Однако, накопленный опыт подсказывает» что внедрение совершенных малоотходных технологий даже без узла термической обработки концентратов позволяет по тяжёлым металлам достичь ПДК, не превышающих требований, предъявляемых к питьевой воде.

Для создания малоотходной и бессточной'технологий необходимо:

а) в основном производстве:

- приоритетными оставлять технологии экологически менее опасные, а также безводные и маловодные;
- - максимально сократить водопотребление и соответственно водоотводение за счет совершенствования технологического оборудования;
  - повсеместно создавать замкнутые циклы растворов и промывных вод;
  - не допускать сбросов ОТР на очистные сооружения, осуществлять ре генерацию и утилизацию из них ценных компонентов непосредственно в линиях или на специализированных участках основных цехов;
  - запретить производство гальванопокрытий, печатных плат и покраски на участках и цехах не подключенных к системам очистки,

б) на очистных сооружениях:

- воздавать и внедрять совершенные технологии обезвреживания потокосточных вод с максимальным использованием "попутных" технологий;
- решать вопросы концентрирования элюатов и рассолов перед термической обработкой.

Решения, связанные с реконструкцией систем водоотведения, не должны приводить к остановке или негативно сказываться на основной деятельности предприятия

Разделение стоков

Сопоставляя составы растворов, применяемых в основном производстве, и виды товарных реагентов, идущих на обработку стоков, выясняется, что во многих случаях используются сходные по технологическим свойствам химикаты. В силу этого, бяла предпринята: попытка выяснить возможности использования их взамен товарных реагентов, классифицировав эти растворы по видам, (табл17.1).

Таблица 17.1

Классификация отработанных технологических растворов по свойствам, которые могут найти применение в очистке воды

Принятые наименования растворов в технологии покрытий	Место образования	pH	Свойства как реагента и область применения в очистке стоков
Травильные от травления стальных деталей, активации, декапирования стальных деталей, травильные в $FeCl_3$ и$CuCl_2$	Гальваника, производство печатных плат	Менее 4	Восстановители, восстановление Cr^{6+}, подкисление хромстоков
Растворы для осветления деталей в азотной кислоте	Гальваника, производство печатных плат, покраска	Менее 4	Окислители, подкисление кислотно-щелочных промывных стоков

Растворы, содержащие железо (III) и алюминий (III)	Гальваника, производство печатных плат, покраска	Гальваника, производство печатных плат, покраска	Коагулянты, сорбенты. Сорбция неорганических и органических веществ
Растворы кислого кадмирования, никелирования, латунирования, анодирования, меднения	Гальваника, производство печатных плат.	Гальваника, производство печатных плат, покраска	Подкислители, подкисление хромстоков, кислотно щелочных стоков
Катодного обезжиривания, анодного обезжиривания, электрохимического обезжиривания, щелочного кадмирования	Гальваника, производство печатных плат	Более 9	Подщелачиватели, нейтрализация всех видов стоков совместно с товарной известью
Красители	Тонирование алюминия	4-9	Не выяснено

Классификация отработанных растворов не только по величине pH, но и по технологическим свойствам вызвана следующими соображениями:

- отдельные кислые растворы содержат окислители (азотная кислота и т.п.), и другие восстановители (железо (II), олово (II), медь (I) и т.п.). Объединение их в общей сборной емкости нецелесообразно. Такое объединение приводит к окислению восстановителей азотной кислотой. При этом эффективность использования кислой смеси в качестве восстановителя резко снижается. Более того, избыточные количества азотной кислоты, как указывалось ранее, создают ряд нежелательных явлений. Так, например, они окисляют товарные реагенты (сернокислое железо и т.п.), чем увеличивают потребную дозу их. В процессе взаимо действия восстановителей с азотной кислотой выделяются летучие соединения, опасные для обслуживающего персонала.

Учитывая изложенное, представляется разумным разделение стоков не только на промывные и концентрированные, с использо ванием последних взамен или совместно с товарными реагента ми, но и разделение отдельных видов кислых растворов с учетом технологических свойств на подвиды. Такое разделение отработанных кислых растворов на растворы, не содержащие восстановители и содержащие их, приведет к резкому увеличению эффективности их использования.

Концентрация восстановителей в кислом отработанном растворе, выделенном из общей смеси кислот многократно возрастет. Это явится следствием отсутствия разбавления другими кислотами и окислителей, присутствующих в них. Исключатся токсичные газообразные выделения, уменьшится их расход. В отдельных случаях отпадет необходимость в товарных реагентах для восстановления шестивалентного хрома, И наконец, будет решена, главная технологическая задача - окисление двухвалентного железа в процессе восстановления шестивалентного хрома. Отпадет нужда в защелачивании общего стока до pH=9,5, обусловленного условиями содержания гидроокиси железа (II). Исключится растворение гидроокиси хрома, вызванное высоким pH в отстойнике. Улучшится коагуляция взвесей и осаждение их в отстойниках, ранее затрудняемое присутствием железа (II). Многократно уменьшится расход щелочного реагента. И наконец, снимется проблема, выпуска сточных вод с заведомым превышением pH. Измененная технологическая схема очистных сооружений с учетом описанного разделения представлена на. рис. 17.10.

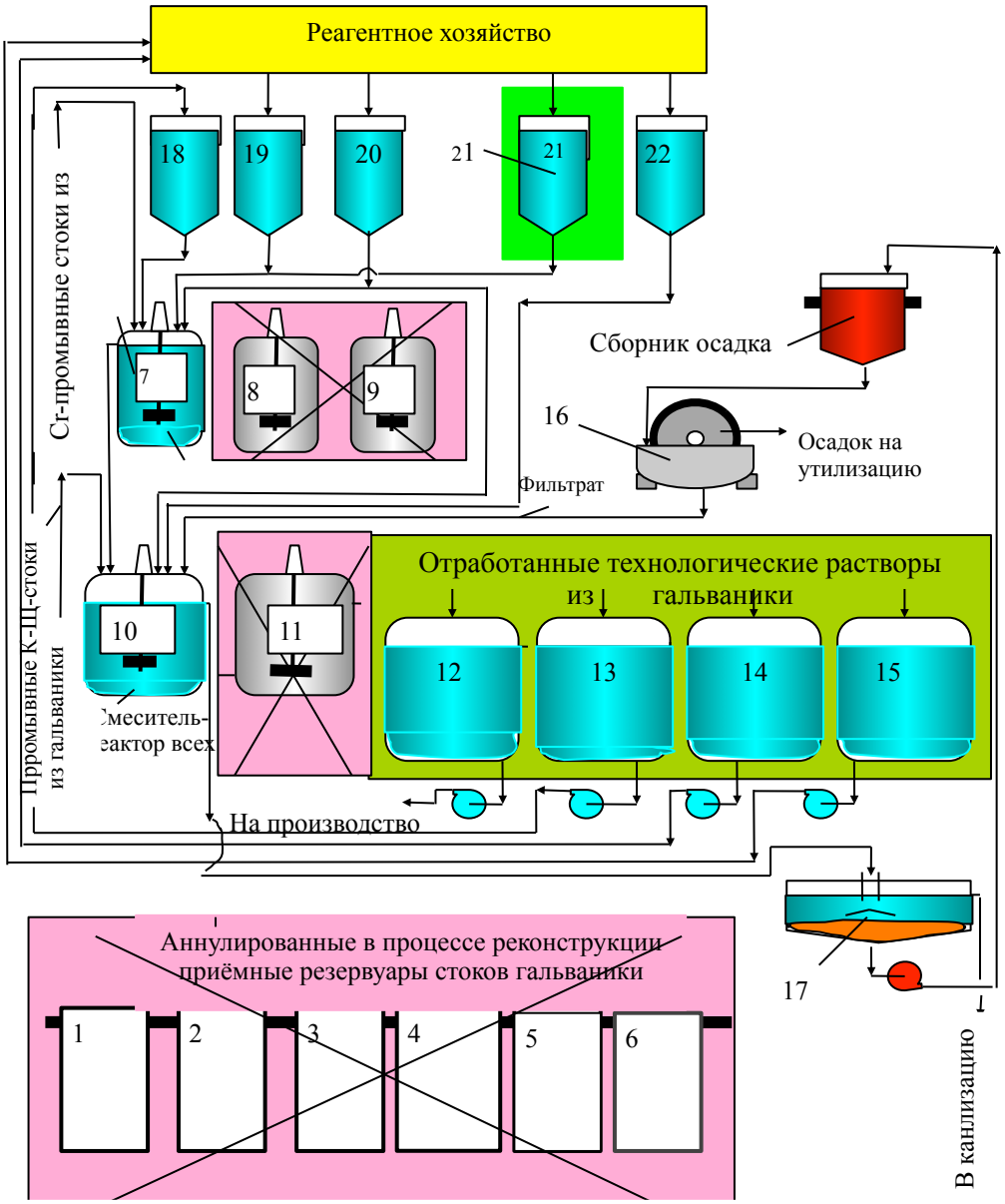


Рис. 17.10. Изменённая технологическая схема очистных сооружений ПЗП с использованием ОТР Рис .

1,2,3,4,5,6– аннулированные подземные резервуары V=8 м^3; 7 – реактор хромстоков V=3,2м^3; 8,9 –аннулированный аппарат с мешалкой V=3,2м^3; 9 - аннулированный аппарат с мешалкой V=5,0м^3; 10 – реактор кислотно-щелочных-стоков 12,5м^3; 11 анулированный аппарат с мешалкой V=12.5м^3; 12 – высвобожденная ёмк V=16м^3, использованная под сборник дилюата; 13 – высвобожденная ёмк. V=16м^3, использованная под сборник хромсодержащих ОТР; 14- то же под щелочные ОТР; 15 – то же под кислые ОТР; 16– вакуум-фильтр БОУ-5-1.75; 17 – вертикальный отстойник; 18 – дозатор ОТР, содержащего хром (VI); 19 – дозатор р-ра $NaHSO_3$; 20 – дозатор H_2SO_4;

Вместе с тем применение отработанных стоков взамен реагентов или совместно с товарными реагентами повышает требование к уровню эксплуатации как системы воодоотведения так и системам очистки и автоматики.

17.2.5. Реконструкция систем автоматического управления

Для обеспечения нормальной работы технологической схемы появилась необходимость существенного изменения системы автоматического контроля и управления подачи реагентов в сточную жидкость.

При сложившемся прерывистом поступлении стоков расположение датчиков - чувствительных элементов блока измерения параметров среды в колонках после химических аппаратов искажало истинную картину процесса и приводило к значительному перерасходу реагентов. Этот перерасход по многолетним наблюдениям составляет 200-300% по сравнению с достаточным уровнем.

В усовершенствованной системе автоматического контроля и управления процессом обезвреживания шестивалентного хрома места установки чувствительных элементов САР приняты непосредственно в самом аппарате, таким образом, чтобы pH-метр точно поддерживал заданный pH среды, а хромметр незамедлительно реагировал на появление шестивалентного хрома. Такое расположение чувствительных элементов исключает влияние колебаний расхода сточных вод.

Хорошие результаты такая система показала при работе с проектными реагентами серной кислотой и бисульфитом натрия. Однако при переходе на более экономичный режим использование отработанных технологических растворов в качестве реагентов такая система оказалась неработоспособной.

Это объясняется тем, что растворы реагентов содержат большое количество ионов

трехвалентного железа, а сигнализатор хрома реагирует на них также, как и на бихрмоат-ионы (кривая I на графике (рис. 17.11)

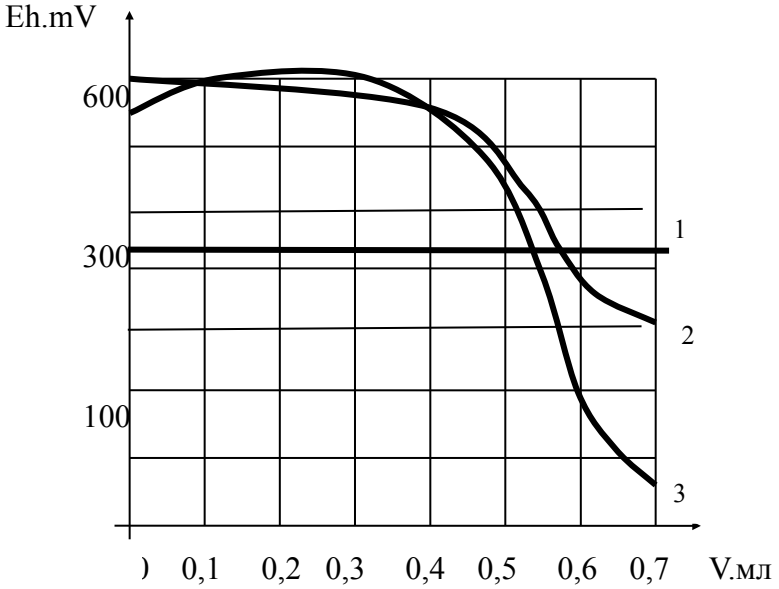


Рис.17.11. Окислительно-восстановительный потенциал Eh в процессе восстановления Cr^{6+} отработанным травильным раствором

Мешающее влияние трехвалентного железа исключает возможность автоматического управления по редокс-потенциалу. Завод-изготовитель ограничивает применение сигнализатора шестивалентного хрома в стоках с содержанием железа до 5мг/л. Для устранения этого мешающего фона была использована способность трехвалентного железа образовывать устойчивые комплексные ионы с некоторыми соединениями. Зависимость изменения потенциала Fe^{3+}/Fe^{2+} от природы комплексообразования показана в таблице 17.2. [155] .

Табл. 17.2.

Комплексующий агент	Преимущественно образовываемые ионы	Потенциал системы, V
PO_4^{3-}	$[Fe(PO_4)_2]^{3-}$	+0,41
$C_2O_4^{2-}$	$Fe[(C_2O_4)_3]^{3-}$	-0,02

Введение в реакционную среду перечисленных комплексующих агентов, легко реагирующих с ионами трехвалентного железа и не оказывающих заметного действия на ионы двухвалентного железа приводит к резкому возрастанию восстановительной силы ионов.

Из графика (рис. 17.11) видно, что сигнализатор наличия шестивалентного хрома (а, следовательно, и вся система управления) становится работоспособной при введении в реакционную среду ортофосфорной кислоты. При добавлении в раствор бихромата калия определенного количества восстановителя, необходимого для полного восстановления$_г$ происходит резкий скачок потенциала (кривая 2).

В случае применения в качестве комплексообразователя щавелевой кислоты избирательная чувствительность сигнализатора еще больше возрастает, что так величина скачка потенциала в точке перехода еще больше (кривая 3).

Таким образом, комплексообразование, вызывая изменение концентрации свободных ионов окисленной формы, обуславливает изменение редокс-потенциала системы и избирательно убирает влияние мешающего работе хромметра фона.

Использование этой особенности устраняет возникшие затруднения, однако не решает вопроса о месте ввода в технологическую схему комплексующего агента,

При введении маскирующего комплексообразующего агента непосредственно в обрабатываемую среду потребуется большое количество фосфорной кислоты (15-20 т в год для базового предприятия), а в случае же выбора щавелевой кислоты потребуется еще и дополнительное оборудование по приготовлению рабочего раствора,

С учетом перечисленных факторов было создано и внедрено "Устройство для регулирования процесса обезвреживания промышленных сточных вод" (а.с. № 956434), сущность которого показана на рис. 17.12.

Устройство работает следующим образом.

Промстоки, содержащие шестивалетный хром, вводятся в нижнюю часть основного реактора, сюда же поступают из дозатора рабочего реагента восстановитель и стоки от ванн с кислотами. После реакции восстановления стоки через переливную трубу и патрубок, опущенный ниже перелива, и обеспечивающий постоянный проток жидкости через чувствительный элемент, отводятся из основного реактора в нейтрализатор всех видов стоков и в смеситель, в который одновременно из дозатора поступаем комплексо образователь (ортофосфорная кислота). В дополнительном реакторе происходит реакция, вследствие которой мешающее вещество связывается в комплекс. В случае появления в обезвреженной воде хроматов на электродах чувствительного элемента появляется ЭДС, которая усиливается преобразователем. Усиленный сигнал поступает в блок управления, где посредством регулятора управляет пневмозадвижкой с мембранным исполнительным механизмом. В результате из дозатора в основной реактор добавляется рабочий реагент, восстанавливающий шестивалентнний хром.

Кроме того, проектным решением было предусмотрено управление только подщелачиванием общего усредненного стока. Такой подход не позволял ограничивать верхний предел величины pH, что периодически приводило к растворению гидроокисей металлов в отстойнике и выносу их в канализацию. В настоящее время система

автоматического регулирования процесса нейтрализации реконструирована по схеме (рис. 17.13).

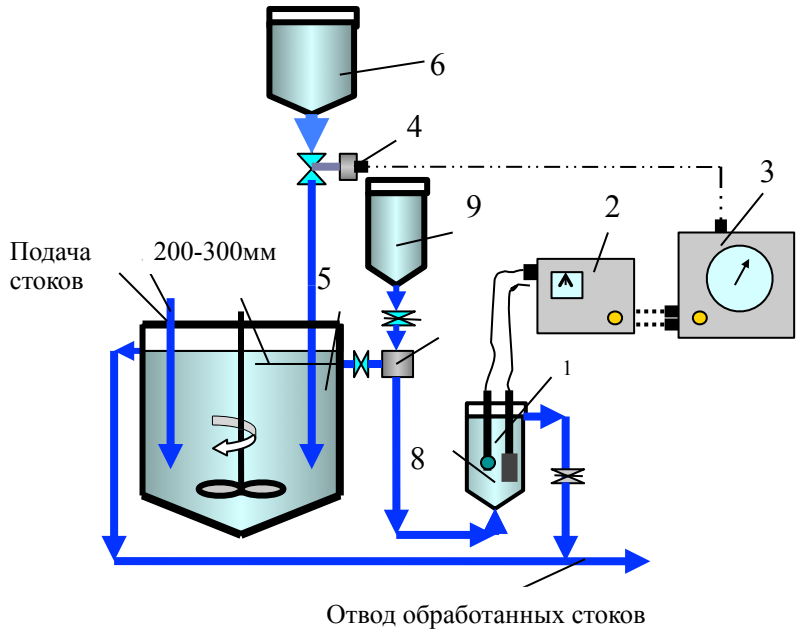


Рис.17.12. Устройство для регулирования процесса обезвреживания промышленных сточных вод (А.С. 956434)

1- электронный чувствительный элемент;(ЭЗ-О1)
2 – преобразователь (П-205, П-215 и др.);
3 – потенциометр с изодромным ПИ-регулятором (КСП-3п и др.);
4- пневмрзадвижка с мембранным исполнительным механизмомо (МИМ);
5 - реактор;
6 – дозатор отработанного травильного раствора, содержащего восстановитель ;
7- смеситель;
8- дополнительный реактор;

Погружной датчик, установленный в смесителе-реакторе, посылает электрический сигнал, соответствующий величине pH среды, на преобразователь, к выходу которого подключен записывающей и регулирующий прибор, который управляет пневмозадвижкой с мембранным исполнительным механизмом, дозирующей в смеситель-реактор известковое молоко из дозатора. Задатчик регулятора устанавливается на нижний предел оптимального диапазона pH процесса нейтрализации. К выходу преобразователя параллельно прибору подключен аналогичный прибор, который, в свою очередь, управляет пневмозадвижкой с мембранным исполнительным механизмом, дозирующей из емкости подкислитель. Эта система обеспечивает надежное регулирование процесса нейтрализации в диапазоне pH 8,6-9,0, в том числе и при использовании в качестве реагентов отработанных технологических растворов.

Описанные выше изменения САР вписаны в схемы базового объекта и в схемы предприятий, где производилось внедрение но вой технологии. На рис А,Б,В, показаны диаграммы САР усовершенствованных автоматизированных реакторов.

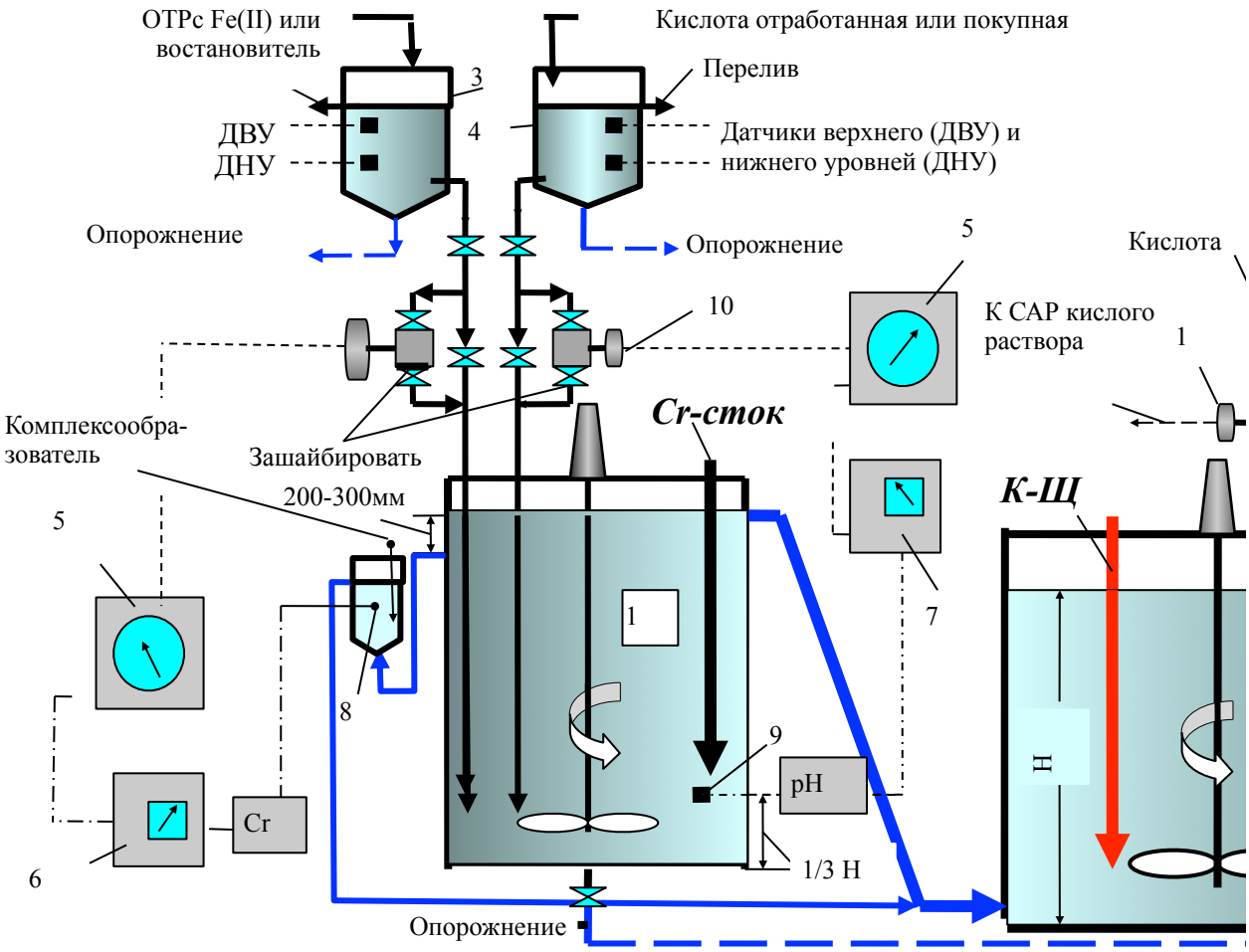


Рис. 17.13. Технологическая линия обработки хромсодержащих и кислотно-щелочны
1 – реактор хромстоков V= 1 м^3; 2 – реактор нейтрализации всех видов сточных вод – 2 м^3; 3 - дозатор
резервный товарный восстановитель ; 4 - дозатор кислых ОТР или резервный покупной; 5 – потенциом
метра ; 7 – вторичный прибор pH –метра П-205; 8 – первичный датчик хромметра ЭЗ-01; 9 – первич
мембранный исполнительный механизм с пневмозадвижкой

-

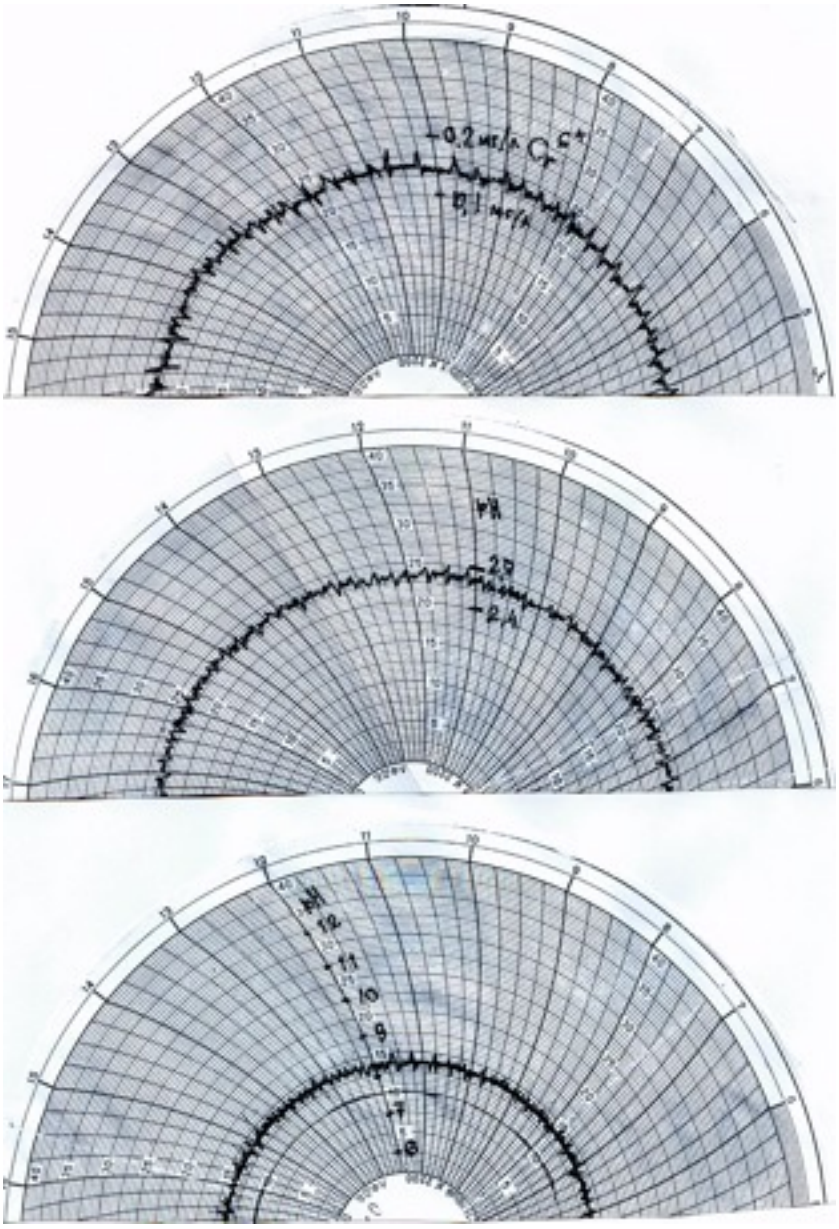


Рис. А - диаграмма индикации Cr^{6+} , в реакторе восстановления Cr^{6+} отработанными травильными растворами, содержащими «мешающий фон» железо(II) и железо (III).
Рис. Б – диаграмма колебаний величины pH в реакторе восстановления Cr^{6+}.
Рис. В - диаграмма колебаний величины pH в реакторе

Диаграммы изображённые на рис. А,Б,В, иллюстрируют качество функционирования усовершенствованных САР в автоматизированных реакторах и свидетельствуют о их бесспорном преимуществе по сравнению с проектными.

При использовании доработанных стандартных САР открылась возможность рационального использования создающих «мешающий фон» отработанных технологические растворы вместо покупных реагентов.

17.2.6. Совершенствование узла повторного использования сточных вод

Ключом к созданию экономичной схемы доочистки предшествовало экономичная малоотходная технология реагентной обработки стоков. На базовом предприятии проведены тщателъные наблюдения за качеством обработнного по такой технологии стока. Отмечено резкое снижение концентрации взвешенных и растворенных веществ. Это явилось следствием внедрения целого ряда новых элементов изменения условий протекания процессов в технологии обработки стоков:

- выделение концентрированных кислых и щелочных стоков и использование их в качестве реагентов сократило массу взвеси за счет исключения вторичного загрязнения стока товарными реагентами;

- обезвреживание концентрированных хромсодержащих стоков отработанными травильными растворами до смешивания их с промывными хромстоками также сократило расход реагентов, т.к. удельный расход восстановителя возрастает по мере уменьшения концентрации шестивалентного хрома;

- перевод процесса из большого числа аппаратов и емкостей в два проточных реактора сократил время пребывания стоков в технологической линии, повысил оперативность действия автоматичес ких средств регулирования, исключив избыток вводимых реагентов;

- совершенствование средств автоматики позволило поддерживать процессы в режимах, близких к оптимальным. Это повысило точность дозирования реагентов и улучшило условия формирования взвеси;

- наконец, совмещение процессов обезвреживания стоков от покрасочного и гальванического производства в одной лини также сократило расход реагентов и содержание.

Отсутствие в системе избыточной гидроокиси тяжелых металлов снизило общую концентрацию твердого вещества, улучшило структуру хлопьев и уменьшило количество иммобилизованной влаги в хлопьях взвеси. Уменьшилась агрегативная устойчивость коллоидных систем, процессы отстаивания стали завершаться более полно в более короткие сроки. Этому способствовало и кратковременное энергичное перемешивание системы в реакторах, обеспечивающее хорошее хлопьеобразование. Удельный объем осадка не превышает 3% после 2-часового отстаивания.

Учитывая высокие технологические качества взвеси и ее .исключительно низкую для промстоков концентрацию процессы разделения полученной системы характеризуются теми же параметрами, что и хорошо освоенное осветление в водоподготовке [148] .

Одновременно, такая система позволяет равномерно распределять солевой состав по всему объему сточных вод, устранив пиковые нагрузки на все технологические элементы. При этом сама величина солесодержания составляет относительно малую величину 650÷1050 мг/л. Кроме того, незначительное содержание органических веществ в осветленном стоке дало возможность после экспериментальных работ отказаться от специальных устройств по удалению органики.

Все это позволило при выборе схемы доочистки и подборе отдельных ее элементов уверенно ориентироваться на опыт, накопленный в практике водоподготовки с учетом новых достижений в области осветления и обессоливанкя вод.

На этой основе разработана и внедрена, на базовом пред приятии ступенчато-байпасная линия доочистки. Она состоит из тонкослойного модуля со встроенными зернистыми хлопьеобразователями, напорного каркасно-засыпного фильтра, стандартной электродиализной установки. Предложенное решение позволяет вести осветление необходимого для повторно го использования объема стока, прошедшего предварительную

реагентную обработку. Часть этого потока после соответствующей предподготовки подвергается деминерализации и возвращается по байпасной схеме в оборотный цикл. В принципе деминерализованная вода после дополнительной глубокой деминерализации пригодна для приготовления технологических растворов,

Помимо сходства обработанного стока с природными скоаглуированными водами имеется и отличие, заключающееся в том, что концентрация твердой фазы и структура составляющих ее агрегатов меняется многократно в зависимости от условий водоотведения на технологических участках. Эти соображения определили необходимость использования зернистых хлопьеобразователей непосредственно перед тонкослойным отстойником с нисходяще-восходящим движением воды. Для повышения эффекта осветления в широком диапазоне дисперсности, на выходе из восходящего полочного модуля устроен фильтр с плавающей загрузкой схема которого ранее была приведена на рис.12.17. Эффект осветления в предложенной конструкции отстойника (заявка на изобретение № 3862844) достигает 96%.

Вторая ступень осветления осуществляется на каркасно-засыпном фильтре принципиальное устройство которого было прведено на рис. 12.23. (а.с. № 1022722 и 829131), отличающемся нечувствительностью к изменениям нагрузки, высокой эффективностью регенерации и умеренным расходом воды на промывку. По данным наблюдений эффект осветления на таком фильтре был не менее 90%. Качество стока после двух ступеней осветления в основном удовлетворяло паспортным требованиям для исходной воды перед обессоливанием.

Электродиализ давно признан эффективным методом опреснения соленых вод. Преимущества его перед рядом других методов заключаются в том, что он не требует изменения агрегатного состояния воды, осуществляется при невысоких температурах и давлении, потреблении энергии пропорционально солесодержанию. Последнее особенно рационально для деминерализации пресных вод до 1000 мг/л). При таком солесодержании срок службы мембран возрастает благодаря малой плотности тока, выход по току более 80%, примерный расход электроэнергии 1-2 квт.час с учетом затрат на прокачку рассола и дилюата через установку. Расход вода на собственные нужда не превышает 15%.

Кроме того, серийные аппараты достаточно хорошо автоатизированы и практически не требуют дополнительных реагентов в процессе эксплуатации. Опыт показал, что обслуживающий персонал быстро осваивает эти аппараты.

Все эти соображения определили выбор аппарата в схеме доочистки

Сложность заключалась в том, что стандартные аппараты разработаны для условий

Место отбора проб	pH	Взвешенные вещества, мг/л	Сухой остаток, мг/л	Общее солесо-держание, мг/л	Окисля-емость, мг/л	Щёлоч-ность, мг/л	Cr, мг/л	Fe, мг/л
реактор	9,00	324,0	не опр.	не опр	не опр.	не опр	2,0	13,5
фильтр	8,85	21,0	882,0	1100,0	7,4	3,1	0,05	1,44
отстойник	8,76	5,0	863,0	1000,0	7,2	3,0	0,02	0,42
дилюат*)	7,20	1,2	220,0	160,0	6,4	2,2	0,01	0,02
техничес-кая вода	8,1	8,2	202,0	240,0	5,6	4,0	отс	0,22
водопров. вода '	6,9	4,8	261,0	320,0	4,8	4,6	отс,	0,14

получения небольших объемов деминерализованной воды (до 50%) при неограниченных возможностях сброса промывных вод и концентрата. После изменения обвязки стандартного аппарата удалось сократить объем концентрата до 10%, исключить потери воды на промывку, т.е. решить задачу, обратную той, которая ставилась при конструировании установки. В табл.

17.3 приведены результаты эксплуатации линии доочистки в сопоставлении с качеством технической и водопроводе воды, используемой на базовом объекте.

Таблица 17.3

Результаты работы линии доочистки

По основным показателям фильтрат соответствует технической воде, а дилюат - водопроводной.

*) - после однократной обработки на ЭДУ

Эксплуатация линии доочистки подтвердила ее работоспособность, невысокую энергоемкость, низкие затраты воды на собственные нужды, а также весьма незначительный расход кислоты при обработке пакетов. Вместе с тем схема ступенчатого повторного использования стоков с байпасным выводом солей позволяет варьировать степень доочистки в зависимости от требований производства к качеству технической воды и от состава стоков, поступающих на очистку. При этом степень возврата воды в. производство составит 85-90%.

17.2.7. Обезвреживание стоков покрасочного производства

Стоки покрасочного отделения по проекту сбрасывались в хозфекальную канализацию без очистки. Строительство и ввод нового цеха лакопокрытий, оборудованного большим числом окрасочных камер с гидрофильтрами, осложнялось необходимостью очистки стоков, содержащих компоненты покрасочного производства.

Из-за отсутствия эффективных методов обезвреживания этого вида стоков, проектный институт рекомендовал разбавление свежей водой загрязненного стока до допустимых норм. Подсчеты показали, что на разбавление потребовалось бы дополнительно более 10 млн.м^3 воды в год. Осуществление решения повлекло бы за собой существенное расширение технического водопровода к хозфекалъной канализации и обходилось бы предприятию ежегодно не менее 2 млн.рублей (в масшабе ценн 1985г.).

Проведенные исследования (см. раздел 11.10.2) позволили осуществитьобезвреживание нового вида стоков в рамках усовершенствованной к тому времени технологии обработки стоков гальванического производства.. При этом снижение содержания органических веществ в 10-15 раз, оценивавшееся по ХПК, позволяет считать глубину обработки достаточной для условий сброса стоков в хозфекальную канализацию. Способ защищён авторским свидетельством № 861334 от 05,01.81 г.

Внедрение осуществлено в 1978 году на очистных сооружениях на базе двух реакторов из числа высвобожденного оборудования после реконструкций технологических линий обработки стоков гальванического производства. Эксплуатация узла обезвреживания краскосодержащих стоков в сочетании с упомянутой линией показала, что глубина очистки по ХПК повышается ощутимо. При исходном ХПК до 2500 мг/л, на выходе очистных сооружений эта величина не превышает значения 10÷12 мг/л. Это во много раз меньше, чем могло бы быть в результате разбавления.

Ранее проведенные обстоятельные исследования позволили внедрить технологический процесс очистки данного вида стоков с максимальным использованием отходов производства и имеющейся аппаратуры в действующих схемах очистке других видов стоков.

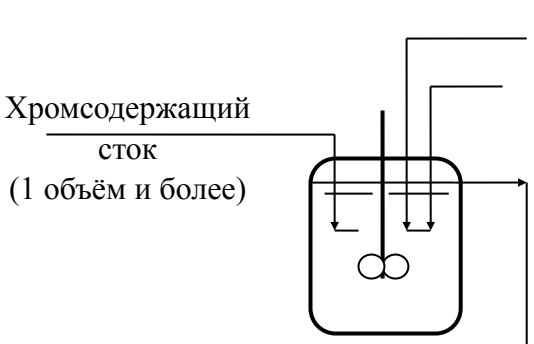
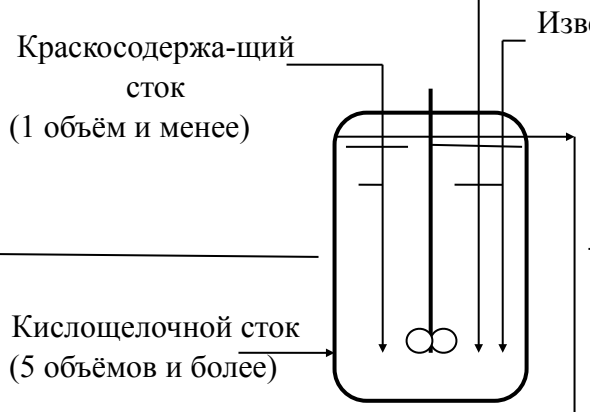
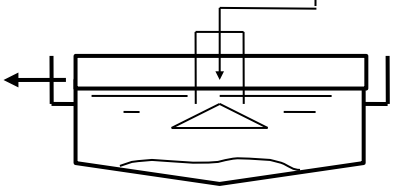
Весь процесс разделен на 7 операций; подготовка, смешение, отдувка (флотация), подщелачивание, подмешивание, нейтрализация, осветление. Установлены регламенты обработки стоков различного состава и разной концентрации краскосодержащих загрязнений.

Для большинства случаев достаточно осуществление только 4-х операцй (подготовка, подмешивание, нейтрализация, осветление), присутствующих в типовых схемах очистки. Это делает возможным "попутное" обезвреживание краскосодержащих стоков в аппаратах линии обработки хромсодержащих и кислотнощелочных стоков. Такое решение наиболее экономично и удобно (см. табл. 17.4).

Оно осуществлено на базовом предприятии и на ряде других предприятий при переходе на новую технологию очистки с усовершенствованными САР, Следует отметить, что все это стало возможным, благодаря разработке и внедрению средств автоматического регулирования, позволяющих вести точное дозирование отходов производства.

Табл. 17.4.

Технологический регламент и схема «попутного» обезвреживания краскосодержащих стоков в линии очистки хромсодержащих и кислотно-щелочных стоков

№	Характеристика и относительный объём стоков. Схема, аппаратурное оформление процессов, применяемые реагенты		Длительность обработки, мин
1		Подготовка pH=1.5÷2.0	До 1.0
2		Подмешивание	
3	Кислощелочной сток (5 объёмов и более)	Нейтрализация pH=8,0÷8,5	До 10
4			Интервал в зависимости от способа осветления

Примечание:

Установка для очистки сточных вод гальванического производства с «попутным» обезвреживанием краскосодержащих стоков по положительному решению от 23.04.1985 на заявку №3694347/23-26

17.2.8. Концентрированные отходы их обработка и утилизация

Извлеченный из отстойников осадок и рассол после электродиализной установки являются таким видом отходов, которые обычно подвергаются захоронению, а в редких случаях использованию. Однако содержание твердого вещества в них недостаточно для транспортировки, поэтому осадок подвергают обезвоживанию, а концентрат - упариванию.

Обезвоживание предусмотрено проектом на вакуум-фильтрах БОУ-5-1.75

После изменения технологии обработки стоков и резкого сокращения содержания в них избыточной гидроокиси немного улучшилась эксплуатация вакуум-филътров. Поскольку перерывы между циклами откачки осадка из иловой части отстойника увеличились до 4÷7ч в сутки, снизилась влажность осадка перед обезвоживанием до 89÷85%, В результате влажность после обезвоживания снизилась до 65-58%. Объем подготовленного таким образом к транспортировке осадка не превышает 2÷3 $м^3$ в неделю. Несложные расчеты показывают, что при работе по проектной схеме его было бы не менее 20÷25 $м^3$, т.е. в 8-10 раз больше. Тем не менее, эти отходы должны быть хорошо изолированы от контакта с почвой и грунтовыми водами. На объектах для этих целей строится дорогостоящие сооружения-накопители отходов. Так, например, в своё для предприятия п.я. М-9206 согласован накопителен с подъездами к нему общей стоимостью около 2 млн.рублей.

Выпуск основной партии изделий производится на основе массы, содержащей 60% легкоплавких глин месторождения "Сметана" БССР, 30% стеклобоя и 10% нефелин-селенита, В указанную массу вводилось около 5% отхода. Изготовленные изделия обжигались в роликовой печи при температуре 980 °С. Глазурованные плитки из опытной партии отвечали требованиям ГОСТ 6141-76. Огневая усадка не превышала 1%, что в 3 раза меньше, чем у обычной массы. Общая усадка снижена на 20%, водопоглощение плитки опытной партии на 15-18%, морозостойкость вдвое выше.

Дальнейшие исследования показали, что оптимальное содержание добавляемого осадка находится в пределах 5%. При таком содержании температура обжига может быть снижена на 50÷60^{0}С без потери прочности изделий (рис. 17.14).

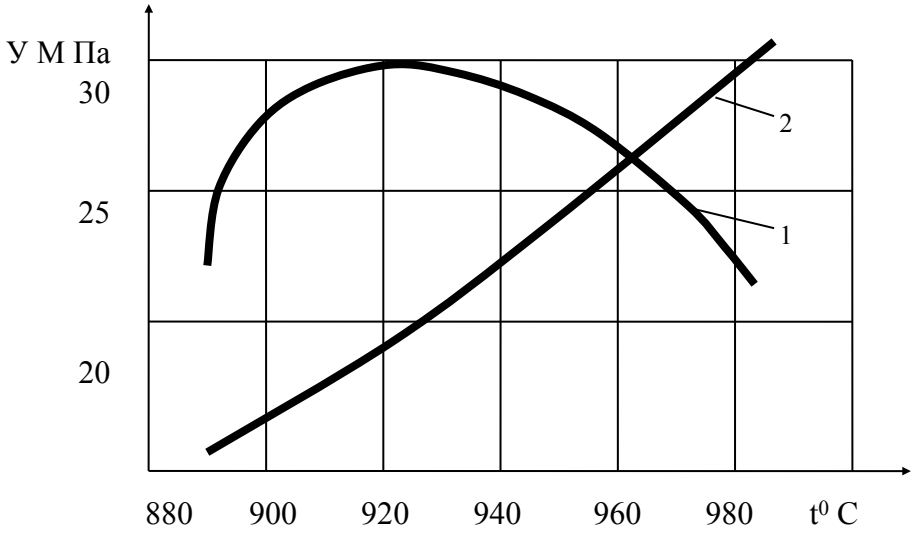


Рис. 17.14 Зависимость прочности образцов от температуры обжига массы
1 - Масса с добавкой осадка БЭМЗ 3,5%
2 - Масса без добавки осадка

Органические соединения, находящиеся в осадке, под действием высокой температуры при обжиге разрушаются. Вредного воздействия на природу такой метод утилизации осадка

практически не оказывает.

Упаривание рассолов, образующихся в ЭДУ обычными методами связано с большими затратами на строительство и эксплуатацию выпарных устройств.

В содружестве с кафедрой теплотехники БИСИ (д.т.н. Северянин В.С.) и головным СКБ по комплексу оборудования для микроклимата автором разработана установка для термического обезвоживания отходов (а.с, 850989, а.с. 1024657) с использованием камеры пульсирующего горения с резонансной трубой (рис. 12.6). Предложено устройство, которое компактно, экономично и выводится на рабочий режим практически мгновенно. Выпаренные соли добавляются в обезвоженный осадок для совместной утилизации. Состав солей аналогичен составу осадка, а объем не превышает *2%* от объема утилизируемого осадка.

Одновременно при работе термического аппарата может производиться сжигание отработанных нефтепродуктов и других жидких горючих отходов производства.

Установлены, удельные расходы топлива на упаривание кон центрата и сжигание жидких отходов: 60 кг/м^3 и 250 кг/м^3. Стоимость упаривания 3,76 руб/м^3, сжигания 14 руб/т (в маштабе цен 1991г.).

18. ВНЕДРЕНИЕ НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ НА ОБЪЕКТАХ

В настоящее время на базовом предприятии и на ряде других предприятий успешно функционирует малоотходная технология, в основу которой положено 12 новых технических решений на уровне изобретений. Технология проста, универсальна, надежна в эксплуатации. Весь комплекс рационалъных решений с успехом воспроизводится на очистных сооружениях реагентного типа без существенных затрат на реконструкцию. При этом производительность комплекса увеличивается в 2-3 раза, одновременно повышается природоохранная надежность.

Под руководством автора, выполнен ряд научно-исследовательских работ по заказам 23-х предприятий и преданных проектным институтам или для их внедрения.

Под непосредственным руководством автора удалось успешно реализовать новую схему на 11предприятиях.

При различном расходе и составе стоков по-разному компоновались схемы очистки. Однако на всех объектах нашли применение основные признаки новой технологии: разделение стоков, использование концентрированной их части, совмещение процессов в малом объеме и усовершенствование. САР

Для 18 объектов завершена переработка технической документации. Более 30 предприятий получили развернутые рекомендации по улучшению работы существующих сооружений.

Кроме того, представители 41 предприятия и организаций в получили детальные консультации по вопросам новой технологии на базовом объекте, а при необходимости и с выездом на сами предприятия.

19. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

Элементы новой технологии базируются на серийном отечественном оборудовании, а оригинальные решения защищены 12 авторскими свидетельствами.. Общий вид машинного зала очистных сооружений БЭМЗ показан на рис. 19.1. Упрощённая схема совместной обработки стоков ПЗП и ППП на БЭМЗ показана на рис.19.2.

Длительная эксплуатация доказала надежность ее работы и заметную эффективность по сравнению с принятой ранее технологией (табл.19.1). Состав общего стока производств покрытий до и после очистки приведены в таблице 19.2.

Устойчивая работа средств автоматического контроля и управления процессами, протекающими в элементах новой технологии, подтверждается отсутствием сбоев за весь период эксплуатации базового объекта.



Рис. 19.1. Общий вид машинного зала очистных сооружений БЭМЗ, где реализована рациональная технология

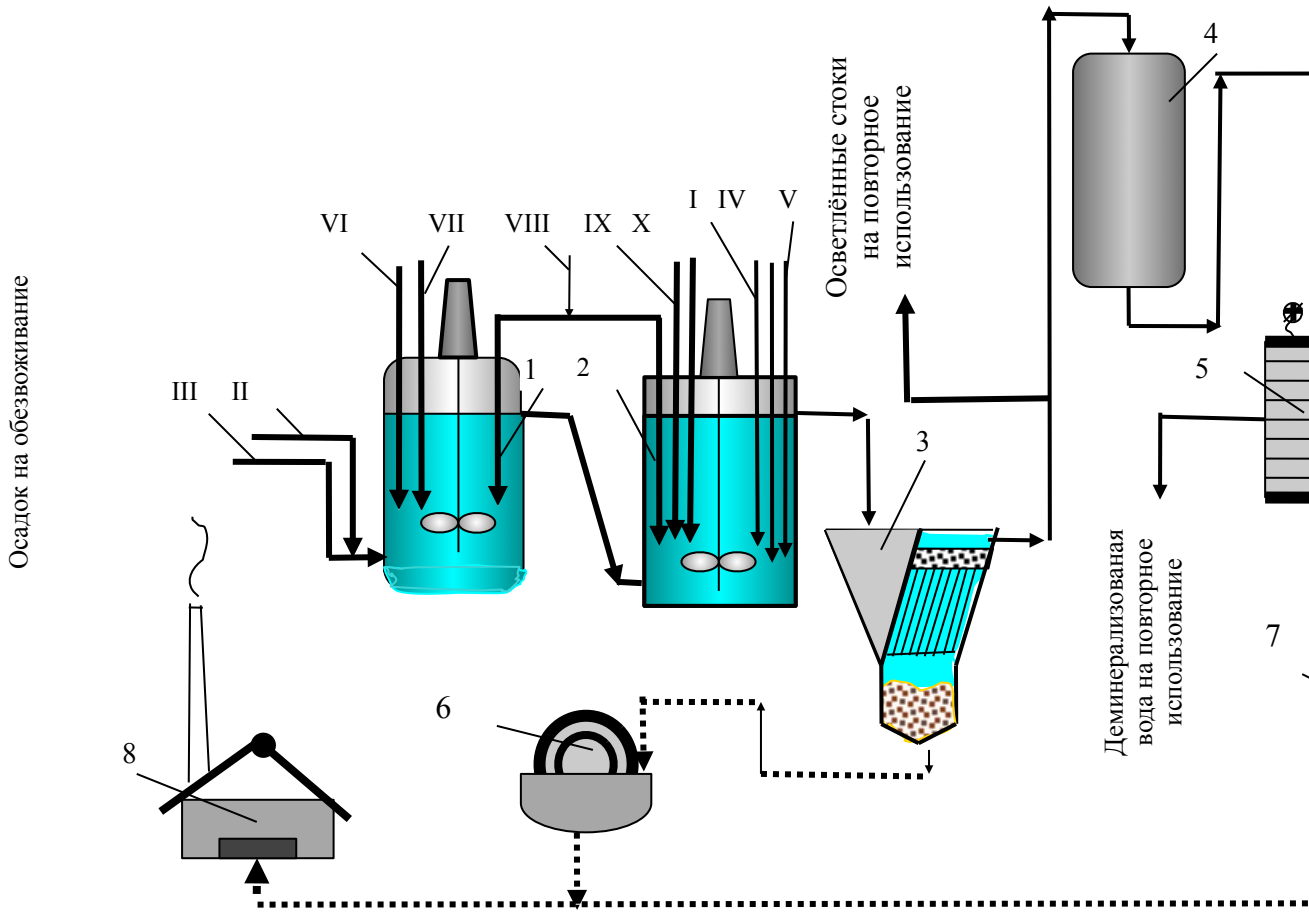


Рис.19.2. Упрощённая схема совместной обработки стоков ПЗП и ППП на

I –кислотно-щелочные промывные стоки:; II – промывные стоки, содержащие комплексные соединения ТМ; III пр
стоки; IV фторсодержащие промывные стоки V- краскосодержащие стоки VI – растворы, содержащие товарный в
– кислый раствор, содержащий восстановитель ; VIII - кислые растворы без окислителей; IX - кислые растворы с
X – Щелочные ОТР + раствор CaO; 1 – реактор нейтрализации всех видов стоков;2 – реактор восстановления хром
узел глубокого осветления стоков на механических и сорбционных фильтрах; 5 – узел деминерализации стоков ме
6 узел обезвоживания осадка; 7 – узел термической обработки рассолов; 8 - объект утилизации осадков ПЗП и ПП
Примечание: Узлы обработки ОТР, содержащих хром, комплексные соединения ТМ, фтор, условно не показаны.

Таблица 19.1

Сравнение показателей новой и проектной технологии обработки стоков базового

Наименование показателей	Един. изм.	Новая технология	По проекту
I	2	3	4
1. Общее количество единиц используемог основного оборудования	компл.	21	54 (81)
2. В т.ч. реакторов разного типа	компл.	5	14(10)
3. Установленная мощность	кВт.	190	345 (1500)
4. Время обработки стоков в технологической линии (без отстаивания)	мин.	до 5	более 40
5. Среднее содержание загрязняющих компонентов в осветленном стоке:			
взвешенных веществ	мг/л.	10÷20	20÷40
хром общ.	мг/л.	0,8÷1,6	до 2,5
медь	мг/л.	до 0,3	0,5
железо	мг/л.	до 1,0	3÷4
ХПК	мг/л.	12÷18	до 2500
6. Общее солесодержание	мг/л.	550÷800	1500÷2500
7. Относительный объем осадка в отстойнике после 2-х часового отстаивания	%	до 2÷4	до 12
8. Влажность осадка до и после обезвоживания	%	89/65	96/78
9. Время работы вакуум-фильтров	час/год	400	3200
10. Потребность в автотранспорте	т. км/год	8800	102000
11. Общий расход товарных реагентов	тн/год	40	500
12. Обслуживающий персонал	ед.	11	41
13. Расход свежей воды на разбавление стоков покрасочного отделения Примечание	тыс. $м^3$/ год	-	10000

Примечание: 1. В графе 3 п.п. 1-3 показано количество оборудования используемого в новой схеме (1+2 очереди) для обработки стоков защитных покрытий и печатных плат
2. В графе 4 п.п. 1-3 без скобок показано количество оборудования в проектной схеме МГПИ для 1-ой очереди, в скобках суммарное количестов оборудования в 1+2 очередях проектных схем МГПИ.

Таблица 19.2

№№ №№п/п	Наимено-вание ингреди-ента	Единица измере-ния	Средний, доверительный интервал концентраций		Наблюдаемый максимум после вертикального отстойника	
			до	после	до	после
1	2	3	4	5	6	7
1	Хром (VI)	мг/л	90÷110	отс.	120	отс.
2	Хром общ.	мг/л	не опр.	08÷1,6	не опр.	1.7
3	Цинк	мг/л	21÷28	следы	32,1	0,2
4	Никель	мг/л	2,2÷4,9	отс.	5,20	0,1
5	Железо	мг/л	41÷58	0,2÷1,0	63,0	1,5
6	Медь	мг/л	12÷45	0,1÷0,4	64,0	0,5
7	Кислота	мг-экв/л	7,9÷9,1	отс	10,8	отс.
8	Щёлочь	мг-экв/л	3,÷4,2	отс,	5,25	отс.
9	pH		не опр.	8,1÷8,4	не опр.	8,6
10	ХПК	мг/л	1500÷2000	12÷18	2500	21,6

Состав общего стока производств покрытий до и после очистки

Внедренная технология позволила по-новому решить повторное использование очищенной воды и организовать оборотное техническое водоснабжение о высокоэкономичным байпасным выводом избыточных солей. В силу особенностей технологии, относительный объем выводимых солеи невелик, что открывает возможности их утилизации совместно с обезвоженным осадком.

Разработанный способ утилизации осадка также не требует дополнительных затрат на его внедрение в производство стеновой керамики. Он выгоден строительной индустрии и более чист экологически, чем захоронение,

Экономическое сравнение с проектным решением только для обезвреживания стоков ПЗП БЭМЗ показывает значительную экономию по капитальным и эксплуатационным затратам, составившую 1850 тыс,рублей .

Указанный выше экономический эффект на момент внедрения в 1984г. и в масштабе цен этого года. подтверждён предприятием.

20. ДАЛЬНЕЙШЕЕ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РАЦИОНАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Многократно реализованные на практике технологии постоянно совершенствуются. Доказательством тому служит подтверждение их эффективности и экономичности транснациональной компанией «Hoffland Environmental. Inc.» (США). Среди её заказчиков такие фирмы как «Моторола», «Шелл», «Форд», «Шеврон» и др. Дочернее предприятие этой компании ИП АЕТЕ («Американские экологические технологии и оборудование» г.Минск) внедрило на ряде предприятий (г.г.Лида, Барановичи) очистные сооружения по технологии

обезвреживания стоков от тяжёлых металлов, разработанных ОДО «САФАРИ». В качестве иллюстрации сказанного, можно привести разработанную и внедрённую рациональную технологию обработки стоков гальванического производства на Лидском железнодорожном депо. При реализации технологии использовано современное высокопроизводительное и компактное американское оборудование. Предложенная ранее предприятию (НПМП «Экотехнология) технология требовала для размещения оборудования значительных производственных площадей (3-х этажный корпус размером в плане 24х12). Она не предусматривала обезвреживание комплексных соединений тяжёлых металлов. Для её реализация необходимо было около 2-х лет, что совершенно не устраивало предприятие. Но самое главное - технология не прошла экологическую экспертизу.

Предложенная ОДО «САФАРИ» рациональная технология разместилась на 88м^2 производственных площадей (вместо затребованных НПМП «Экотехнологией 24х12х3 = 864м^2). Она позволила «попутно» обезвредить нетрадиционные загрязнители(аммиакаты тяжёлых металлов и фтор).Не лишне заметить, что от начала заключения контракта до ввода в эксплуатацию очистных сооружений прошло всего 6 месяцев.

Эффективность и экономичность технологии подтверждает многолетняя и успешная её эксплуатация.

Описание технологической схемы очистки сточных

Технологическая схема очистки сточных вод от гальванического участка (рис. 19.1) следующая:

Промывные хромсодержащие и сточные и воды содержащие аммиакаты тяжёлых металлов от гальванического участка собираются в приемные емкости объемом 2000 л (на рис. 20.1 не показаны), Из приемных емкостей центробежными насосами вода подается в емкость восстановления- хрома объемом 750 л, оборудованную мешалкой, pH и ORP-метрами (ORP).

В этой емкости происходит «попутная» обработка стоков содержащих тяжёлые металлы и восстановление 6-ти валентного хрома до 3-х валентного при помощи ОТР содержащих железо(II) При нехватке железа(II) в качестве восстановителя хрома используется метабисульфит или бисульфит натрия.. В реакционной зоне поддерживается pH=2,5. Для подкисления используются кислота или отработанные кислые электролиты. Указанные реагенты подаются дозирующими насосами из полиэтиленовых емкостей (восстановителя хрома и кислоты) объемом 200 л

Платиновый ORP -электрод автоматически осуществляет добавление восстановителя хрома. pH-электрод автоматически добавляют серную кислоту, когда pH поднимается выше 2,5. Система восстановления хрома оснащена малогабаритными ORP и pH датчиками, установленными на контрольной панели, и показывающими процесс очистки. В случае избытка 6-ти валентного хрома автоматически увеличивается подача реагента - восстановителя хрома или кислоты, необходимого для нормальных условий обработки.

После емкости восстановления хрома обработанные сточные воды направляются в "Алерт-2000" в камеру смешения и нейтрализации, оборудованную мешалкой и pH-метром. Сюда же сбрасываются промывные кислотнощелочные и фторсодержащие стоки на «попутную» обработку.

В камере смешения и нейтрализации поток нейтрализуется до pH=8,5. Для этого используется известь или отработанные щелочные растворы, подаваемые из емкости извести объемом 750 л. pH-метр контролирует подачу извести воздушным диафрагмовым насосом, если требуется повысить pH. Поток воды в реакционной зоне удерживается 5

минут со скоростью смешения 3 оборота мешалки внутри резервуара.

Далее поток попадает во флокуляционную камеру, где в течении 2-3 мин. происходит спокойное перемешивание с минимальной турбулентностью, позволяющей достичь оптимальной агломерации. Агломерационная масса не подвергается турбулентному воздействию после формирования. Полностью сформированный поток со взвешенными частицами достигает дна флокуляционной зоны, направляясь в среднюю зону Алерта.

Предыдущие стадии процесса преобразовали растворимые компоненты в нерастворимые взвешенные частицы (гидроокиси) с плотностью, близкой к плотности воды. Используя анионный полимер "Кронофлок 62А", эти частицы агломерируются, формируясь в массу со значительной плотностью, способной осадить примесь из раствора. Для интенсификации процесса осаждения используется анионный полимер "Кронофлок 62А" (поставка компании Hoffland Environmental Inc.). Полимер приготавливается в полиэтиленовой емкости объемом 200 л, оборудованной мешалкой. Раствор полимера подается дозирующим насосом в камеру флокуляции.

Алерт снабжен наклоненными по отношению к потоку пластинами, позволяющими иметь большую площадь осаждения при минимально занимаемой площади помещения. Блок тонкослойных отстойников изготавливается из расчета гидравлической нагрузки - 1 л/мин, на 0,09 $м^2$ горизонтально-проектируемой площади осаждения. Эти пластины устанавливаются под углом 60 градусов. В Алерте установлена скребковая мешалка, позволяющая сдвинуть спрессовавшийся осадок, подготавливая его для последующей перекачки с помощью воздушного диафрагменного насоса. Вращение мешалки позволяет освободить захваченную воду через грязевую корку.

Очищенная вода после Алерта отводится в промежуточную емкость очищенной воды объемом 2000 л и далее насосом вода подается на напорный самопромывающийся песчаный фильтр. После песчаного фильтра вода отводится в емкость корректировки pH объемом 500 л, оборудованную pH-метром и мешалкой. Из этой емкости очищенная вода отводится в канализацию.

Осадок из отстойной части Алерта диафрагменным насосом подается на обезвоживание на фильтр-пресс.

Алерт снабжен наклоненными по отношению к потоку пластинами, позволяющими иметь большую площадь осаждения при минимально занимаемой площади помещения. Блок тонкослойных отстойников изготавливается из расчета гидравлической нагрузки - 1 л/мин, на 0,09 $м^2$ горизонтально-проектируемой площади осаждения. Эти пластины устанавливаются под углом 60 градусов. В Алерте установлена скребковая мешалка, позволяющая сдвинуть спрессовавшийся осадок, подготавливая его для последующей перекачки с помощью воздушного диафрагменного насоса. Вращение мешалки позволяет освободить захваченную воду через грязевую корку.

Очищенная вода после Алерта отводится в промежуточную емкость очищенной воды объемом 2000 л и далее насосом вода подается на напорный самопромывающийся песчаный фильтр. После песчаного фильтра вода отводится в емкость корректировки pH

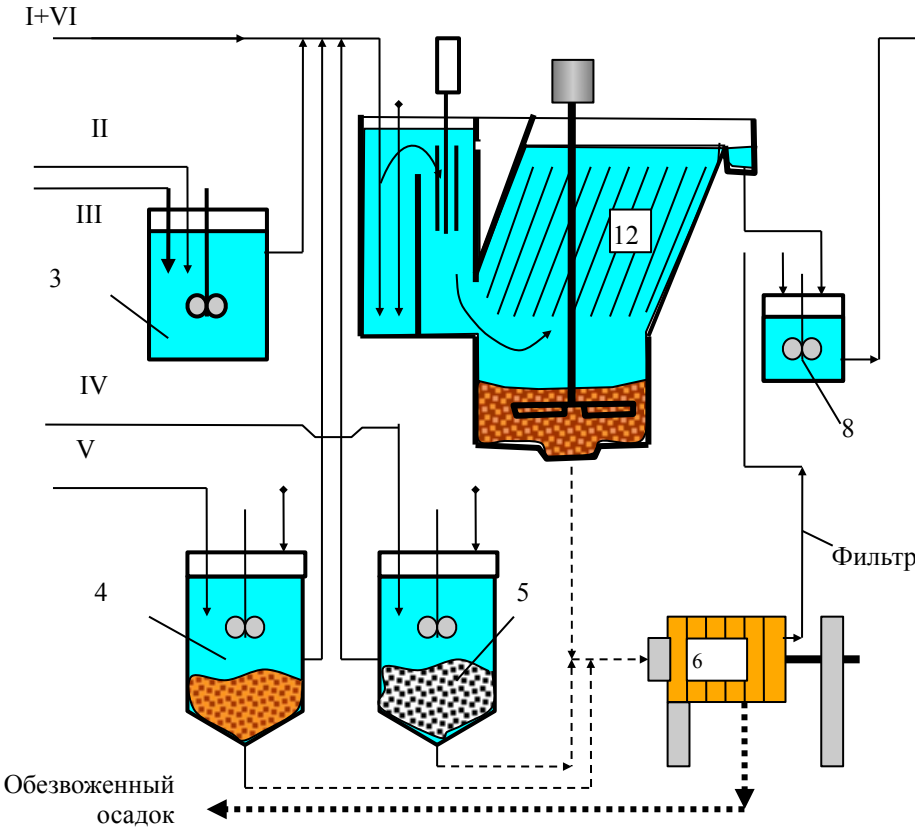


Рис.20.1. Вариант рациональной схемы обработки стоков гальваники с использо
установки ALLERT-2000 для Лидского железнодорожн

I + VI –кислотно-щелочные и фторсодержащие промывные стоки; II – промывные
соединения ТМ; III промывные хромсодержащие стоки; IV – фторсодержащие ОТ
комплексные соединения ТМ

1 – установка ALLERT-2000; 2 – самопромывающийся фильтр; 3 – реактор восста
обработки ОТР с комплексными соединениями ТМ; 5 – реактор обработки фторсо

объемом 500 л, оборудованную pH-метром и мешалкой. Из этой емкости очищенная вода отводится в канализацию.

Осадок из отстойной части Алерта диафрагменным насосом подается на обезвоживание на фильтр-пресс.

Отработанные щелочные электролиты сбрасываются в приемную емкость объемом 2000 л, установленную в подвале. Из приемной емкости отработанные щелочные электролиты дозирующим насосом перекачиваются в емкость извести.

Отработанные кислые и хромовые электролиты сбрасываются в емкость объемом 2000 л, установленную в подвале и оборудованную мешалкой, pH и ORP- метрами. В этой емкости происходит восстановление 6-ти валентного хрома до 3-х валентного. В приемную емкость подаются кислота и восстановитель хрома из реагентного хозяйства. После восстановления вода дозирующим насосом перекачивается в емкость кислоты.

Отработанные аммиакатые электролиты сбрасываются в приемную емкость аммиакатов конусообразной формы объемом 2000 л, установленную в подвале и оборудованную мешалкой. В емкость из реагентного хозяйства подается полимер. Образовавшийся и отстоявшийся осадок из нижней зоны воздушным диафрагмовым насосом подается на обезвоживание на фильтр-пресс. Вода из верхней зоны перетекает в емкость аммиаксодержащих сточных вод объемом 500 л. Из этой емкости вода дозирующим насосом подается в емкость корректировки pH.

Отработанные фторсодержащие электролиты сбрасываются в приемную емкость фторсодержащих сточных вод конусообразной формы объемом 2000 л, установленную в подвале и оборудованную мешалкой. В емкость из реагентного хозяйства подается известь. Образовавшийся и отстоявшийся осадок из нижней зоны воздушным диафрагмовым насосом подается на обезвоживание на фильтр-пресс.

21. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По мере развития предприятий машиностроительного и приборостроительного профиля увеличивается вредное воздействие жидких отходов на окружающую среду. Ввод новых водоохранных систем не решает проблемы охраны водных ресурсов от загряз нения, Необходимо радикальное совершенствование стокообразующих производств в направлении снижения потребления «свежей» воды на технологические нужды и выноса токсичнных химикатов со сточными водами;

2. Отечественная и зарубежная практика не располагает удовлетворителъными решениями для осуществления простой и надежной очистки стоков от производств защитных покрытий металлов и производств печатных плат. Решение должно содержать черты материало- и энергосберегающей малоотходной, малосточной автоматизированной технологии, базирующейся на высокопроизводительном оборудовании.

3. Этим требованиям в значительной мере отвечает реагентный метод очистки стоков, получивший наиболее широкое распространение. Изучение опыта эксплуатации систем водоотведения на базовом и других объектах позволило выявить основные недостатки технологических решений и наметить пути их устранения.

4. Значительный резерв находится в более полном и эффективном использовании свойств концентрированных отработанных растворов в технологических процессах обезвреживания, нейтрализации и коагуляции обрабатываемых сточных вод. Основой для этого является разумное разделение потоков сточных вод и отработанных растворов у мест образования,

5. Использование отработанных растворов в качестве реагентов должно сочетаться с рациональным использованием серийных химических аппаратов в проточном режиме.

Проведенные теоретические к экспериментальные исследования позволили разработать методологию расчета к проектирования аппаратов, применительно к условиям обработки сточных вод. Результатом явилась компактная схема, сэкономившая до 70% аппаратов при увеличении производительности в 2-3 раза.

6, Быстродействие и экономичность такой схемы обеспечила система автоматического регулирования после изменений, внесенных в стандартное оборудование» Изменения имеют несложный характер, осуществлены своими силами на базовом предприятии и продублированы на всех объектах внедрения,

7, После реконструкции основной линии реагентной очистки резко сократились содержание твердой фазы в обработанном стоке и солесодержание в отстое. Это создало благоприятные условия доя организации эффективной доочистки стоков. На базовом

предприятии создана к эксплуатируется линия доочиотки стоков, со стоящая из тонкослойного модуля, каркасно-засыпного фильтра и электродиализного аппарата. Качество воды достаточное для использования очищенного стока в техническом водоснабжении завода. Применение электродиализа свело на нет побочное вредное воздействие на окружающую среду,

8. Разработанная новая технология очистки может обеспечить также удаление некоторых видов загрязнений, доя которых обычно существуют специальные линии обработки. Исследования, проведенные с загрязненными водами от цехов ПЗП и печатных плат, подтвердили это положение. В настоящее время весь сток, содержащий лакокрасочные загрязнения а также «нетрадиционные» загрязнения, "попутно "очищается в аппаратах линии восстановления хрома и нейтрализации кислощелочных стоков без дополнительного оборудования и реагентов,

9. Сокращение в 5-6 раз массы товарных реагентов и точная автоматизированная их дозировка в аппараты существенно снизили объемы осадка в отстойных сооружениях. Уменьшилась влажность осадка, облегчилось его обезвоживание. В 8-10 раз сократились объемы обезвоженного осадка.

10. Разработан к опробован простой способ комплексной утилизации веществ, находящихся в осадке. Разработана и смонтирована установка для термического упаривания или обезвреживания жидких отходов. Все это придает новой схеме черты замкнутой технологии .

Таким образом, в настоящее время на базовом предприятии и на ряде других предприятий успешно функционирует малоотходная технология, в основу которой положено 12 новых технических решений на уровне изобретений. Технология проста, универсальна, надежна в эксплуатации. Весь комплекс рациональных решений с успехом воспроизводится на очистных сооружениях реагентного типа без существенных затрат на реконструкцию.

Согласно официально подтверждённым Минрадиопромом СССР данным на 1984г рациональная схема реализована на 7 предприятиях, завершены проекты реконструкции или изменены проектные решения для 9 предприятий ,67 предприятий. получены рекомендации на улучшение действующей технологии.

Главным итогом проделанной работы явилось создание высокопроизводительнй знерго - и материалосберегающей технологии на базе реконструкции действующего предприятия с использованием комплексной механизации и автоматизации

ЛИТЕРАТУРА.

1.Гибкие автоматизированные гальванические линии: Справочник /В.Л. Зубченко, В.М. Рогов и др. под общей редакцией В.Л. Зубченко.-М: Машиностроение, 1989. – 672 с: ил.

2. ГОСТ 9.314-90 Вода для гальванического производства и схемы промывок

3. С.С. Виноградов. Экологически безопасное гальваническое производство /Под редакцией проф. В.Н.Кудрявцева.-М:Производственно-издательское предприятие “Глобус”.1998.-302 с.

4. В.А. Ильин Пути создания безотходной технологии гальванических покрытий,-Л,:ЛДНТП, 1986 г. 24 с

5. СНиП 2.04.03-85. Канализация. Наружные сети и сооружения/Госстрой СССР,- М.: ЦИТП Госстроя СССР. М. 1986. -72с.

6. Госстрой СССР, ГПИ "САНТЕХНИИПРОЕКТ". Рекомендации по проектированию водоснабжения и канализации цехов гальванических покрытий. БЗ-79,, М., 1992г.

7.113.Яковлев С.В и др. Технология электрохимической очистки воды. Л.: Строиздат. 1987г

8. ЛогвиненкоД.Д. , Шеляков О.П Интенсификация технологических процессов в аппаратах с вихревым слоем. Киев. Техника, 1976г. 144с.

9. И. В. Гордин, Н.Б. Манусова, Д. Н. Смирнов. Оптимизация химико-технологических систем очистки промышленных сточных вод. Л.: Изд. "Химия", 1977г., ,0.176.

10. . "Дегремон". Технические записки по проблемам воды. Пер.с анг. под ред.Карюхиной Т. А. и Чурбановой И.Н.т.1и 2, М.: Стройиздат,с.607, 1062.

11. .Автоматическое регулирование процессов очистки природных и сточных вод. М.: "Стройиздат" ,1974г. , с. 256.

12. Grindley.F.I.Soc. Chem. Ind.1945, №64, 339-354.

13. Экспериментальные методы химической кинетики. Учебное пособие под ред. Эмануэля Н.М. , Сергеева Г. Б. М.: Высшая школа, 1980г. ,375стр.

14. Д. Н.Смирнов, В. Е.Генкин. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов.М.: Металлургия. 1980г., с. 186.

15. Левеншшлъ 0. Инженерные оформления химических процессов.М. , Химия, 1969г., 624с.

16. А.Г. Бондарь, Г.А.Статюха. Планирование эксперимента в химической технологии. Киев: изд.объединение. Высшая школа, 1976г. ,184с.

17. Jakao M., Jamamoto T., Murakami J., Sato J. J.Cem.Eng. Japan. 1978.11. №6. 481-486.

18. Е.А.Васильцов, В. Г.Ушаков. Аппараты для перемешивания жидких сред. Справочное пособие. Л.: Машиностроение. Ленинградское отделение, 1979г., 272с

19. А.С. СССР № I 200 957 Б. И. № 18 1985г.

20. А.С. СССР № I 223 982 Б.И.

21. Wood F Hoop N.N. A study micromising in jet. stirred system. Proc. 2-rd. Eur. Conf. on mix. Cambridge, 1977,855-864.

22.Wilkinson W.. Cliff M. An in invertigation in performance of a static in-lein mixer. Proc. 2-rd. Eur. Conf. on mix. Cambridge, 1977.
23. А.П.Дарманян,О.А.Тишин,Н.В.Тябин.Исследование влияния степени смешения реагентов на скорость химической реакции в проточном реакторе. В кн.:Тезисы докладов 8-ой Всесоюзной конференции. , "Химреактор-8", т. 2, Чимкент, 1983г. , с. 312-317.
24. Л.С.Гордеев. Жидкофазные химические реакторы. Процессы и аппараты химической технологии. /Итоги науки и техники/- ВНИТИ, т.4,1976г., с. 82-166.
25. Buschki G.,.Nemeth j., Pazmay J.Применение статического смесителя в технологических процессах. Гидродинамика в статических смесителях Magi Kem lapja, 40, №10, 1985г., с. 405-413.
26. Simon A.б Gyenic J. Bucsky G. Применение статического смесителя в технологических процессах. Процессы осуществляемые системами жидкость-жидкость, жидкость-твердое тело. Magi Kem lapja.40, №10, 1985г. ,с.414-420.
27. Buschki G., Seliem G.,Parmay J. Применение статического смесителя в технологических процессах. Интенсификация теплопередачи через стенку. Magi Kem lapja, 40, №10, 1985г., с. 426-431.
28. Buschki G. Gyenic J. Применение статического смесителя в технологических процессах. Перемешивание порошков и сыпучих материалов. Magi Kem lapja. 40, №10, 1985г., с. 421 -425.
29. Gyenic J, Simon A., Buschki G Применение статического смесителя в технологических процессах V Интенсификация взаимодействия газовой и .жидкой фаз. Magi Kem lapja, 40, №10, 1985г. , с. 433-438.
30. Nemeth J. Buschki G. Применение статического смесителя в технологических процессах VI Возможности и ограничения дальнейшего развития. Magi Kem lapja, 40,№10, 1985г., с. 439-443.
31. Belsern O., Borne J.R., Rapid chemical reaction in centrifugal pump. Chem. Eng. Res. And. Des.1985, 63, №5, 275-282.
32. Pustelnik P., Petera J. Residence time distribution of ostwalde de Weale bluid in Cenics stalic mixser 5 Enr Conf. mix. Wurzbyry. June 10-12. 1985. Granfield. 1985, 407-417.
33. Cristi J.R. Macleod N. On study of the performance of a static mixer in pulsatiocflaw 5 Enr Conf. mix. Wurzbury. June 10-12. 1985. Granfield. 1985, 535-540.
34. Sembria A.N. Merchuc J.C. Wolf O. Cem. Eng. Sci. 1986. 41, N3, 445-455.
35. Tiduar M., Merchuc J.C, Sunbcia A.N.. Wolf D. Cem. Eng. Sci. 1986. 41, N3, 457-462.
36. А.П.Дарманян,0. А. Тишин,С.Н.Романов,Ю.А.Шокоров.Исследование процесса перемешивания в статических смесителях.В кн. :Тезисы докладов Всес.совещания "Повышение эффективности и надежности машин и аппаратов в основной химии", Химтехника - 86,Сумы, 1986г.
37. А. П. Дарманян, 0. А. Тишин ,Н. Б. Тябин, Е. А. Урецкий, Ю. А.Шокоров. Применение статических смесителей для интенсификации процесса перемешивания жидких сред. В кн.: Тезисы докладов Всес.совещания "Повышение эффективности и надежности машин и аппаратов в основной химии", Химтехника - 86,Сумы,1986г.,с.185-186.
38. А.П. Дарманян, О.А.Тишин,С.Н.Романов,Е.А.Урецкий,Ю. А.Шокоров. Исследование эффективности перемешивания жидкостей в вихревых статических смесителях. Реология,процессы и аппараты химической технологии. Межвузовский сборник научных трудов.Волгоград, 1986г., с.I88.
39. Zoululain A., Villermaux J. Chem. Jer. Am. Chem. Soc. 1974, №33, 348.
40. Tcigava M. Shone H, Bull. Chem. Joc. Japan.1966, 36, 1837-1842.
41. Cholette A., Cloutier L. Mixing efficiency determinations for continuals flow systems. Can. J. Che Eng. 1959.

42. Cjrrigan T.A., Beawers O.W. Dead space interaction in continuus stirred tank reactors.Chem. Eng. Sci. 1968. 23. №8. 1003.
43. . Nauman E.W. Residence time distribution theori for unsteady stirred tank reactors. Chem. Eng. Sci. 1969. 24. №10. 1461-1470.
44. . Cenro R.L., Parera J.M. Dinamic similarity incartinuons stirred tank reactors. Ind and Chem. Eng. Fundam. 1970. 9/ № 1.
45. Cianetto A. Casullo M. Continous flav mixers: working efficiency and continuous for atlaining skale – up. La Ricerce skientibicu. 1968. 38. №4.
46. Pellitier M. Cloutier L. Effect of specific gravity difftrence on nonideal mixsing of continuous flow systems. AIChE. Journal. 1971. 19..№3. 447-481.
47. Cloutier L, Cholette A. Effekt jf varions parameters on the lewel of mixsing in continuous flow systems. Cand. J. Chem. Eng. 1968. 46 №2, 82 -88.
48. В.В.Кафаров, И,Н.Огородник, А.А.Строев. Гидродинамическая модель потоков в аппаратах с мешалкой.
49. Pultz A.Mathematischt modle zur analise von verrweitzeitverteilungen. Chem. Tech. 1974.26.№10, 652-654.
50. 0.А.Тишин,Ю.И.Красотин,Н.В.Тябин. Интенсификация промышленного реактора для эмульсионной полимеризации винилхлорида.”Химреактор-5", Уфа,т.3,1974г.,с.69-73.
51. В.В.Кафаров,Л.Н.Липатов,И.Н.Дорохов.Статический метод проверки гипотез о гидродинамической структуре потоков в технологических аппаратах.ДАН СССР. 220,№56. 1975. с. 1145-1448.
52. Н.В.Тябин,А.Б.Голованчиков.Моделъ реального перемешивания для структуры потоков в аппаратах с мешалками. Изв. ВУЗов "Химия и химическая технология",Ден.№ 41IXII-80 от 22.4.80,ОНИИТЭХим.
53. Л.Н.Брагинский,В.И.Бегачев,В.М.Барабаш.Перемешивание в .жидких средах. Физические и инженерные методы расчета.М.:Химия,1984г., с.336.
54. А. Свойства. Получение. Применение. Л.: Химия, 1987г. ,208с.
55. Ю.С.Ляликов.Физико-химические методы анализа.Изд.5-е перераб. и доп.М:Химия, 1973г. ,536с.
56. Ю.А.Кокотов В.А.Пасечник. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.:Химия,1970г.,336с.
57. М.И.Темкин.Перенос растворенного вещества между турбулентно движущейся жидкостью и взвешенными в ней частицами. Кинетика и катализ.т.18,№2,1977г.,с.493-496.
58. Эйнштейн А.Собрание научных трудов (под ред.Тамма И.Е.,Смородинского Я.Л.. Кузнецова Б.Г.),М:"Наука",т.3,1966г.,с.632.
59. Е.В.Венецианов,Р.Н.Рубинштейн.Динамика сорбции из .жидких сред. М.: Наука, 1983г. 240с.
60. Д.П.Тимофеев.Кинетика адсорбции. М: Изд. АН СССР,1962г.,252с.
61. Н.Б.Манусов, Е.А.Буянов. Расчет реакторов объемного типа, .Машиностроение, 1978г., 111с.
62. 0.А.Тишин,А.П.Дарманян,Е.А.Уреций,Б.А.Митин. Исследование кинетики восстановления шестивалентного хрома. Реология, процессы и аппараты химической технологии. Межвузовский сборник научных трудов. Волгоград, 1987г.
63. Отчет по НИР по договору о соцсодружестве с БЭМЗ.Волгоград, 1987г.,с.35.
64. Е.А.Васильцов,В.Г.Ушаков.Аппараты для перемешивания жидких сред.Справочное пособие.Л.: Машиностроение,1979г.,272с.
65. Стренк Ф.Перемешивание и аппараты с мешалками. Пер.с польск., Л.,Химия,1975,384с.
66. Л.С.Гордеев. Жидкофазные химические реакторы. Процессы и аппараты химической технологии (итоги науки и техники).ВИНИТИ,т.4,1976г., 164с.

67. А.П.Дарманян,О.А.Тишин,Н.В.Тябин. К вопросу об изучении кинетики химических реакций в проточных аппаратах смешения. ЖПХ,LVIII, №9, 1985г.,с.2046-2050.
68. А.П.Дарманян,О.А.Тишин,Н.В.Тябин. Исследование влияния степени смешения реагентов на скорость химической реакции в проточном реакторе.В кн.тез.докл. 8-ой Всес.конф.по хим. реакторам "Химреак-тор-8",Чимкент,т.2,1983г.,с,312-317.
69. А.С. СССР № 1200957.
70. А.С. СССР № I223982.
71. Е.Д.Бабенков.Очистка вод коагулянтами.М.: Наука,1977г.,с.94,140.
72. В.А.Ромаданова.Сб."Научные основы технологии очистки воды". Киев. Навукова думка. 1973. с. 30.Киев: Навукова думка.1973г.,с.30. 66.
73. W.W. Nicols. Water Works Assac.,65, 417 (1973).
74. S. Kawamura. J. Amer. Water Works Assac.,65, 417 (1973).
75. .НИР "Брест-86".Исследование эффекта совместной обработки сточных вод гальванического производства и производства печатных плат.Брест,1987г.
76. НИР "Очистка".Подготовка воды для повторного использования в системе водоснабжения.Брест,1985г.
77. НИР "Брест-87".Разработка рекомендаций по очистке промывных медьсодержащих сточных вод от производства печатных плат совместно с обработкой стоков гальваники. Брест,1988г.
78. Минц Д.М. Теоретические основы технологии очистки воды, М.: Стройиздат , 1964 г.
79. Mintz D. M. Modern Teori of Filtraion-In: Intern water supply congr. Barselona.1966,
80. Перлина А.Н. Корабельников В.М.И др. "Водоснабжение и санитарная техника", № 6,1974г., стр.7-10.
81. ДемураМ.В. Проектирование тонкослойных отстойников. Киев:
82. Совместное общество с ограниченной ответственностью “FORTEX” – водные технологии. Витебск.
83. ИП АЕТЕ «Американские экологические технологии и оборудование» г.Минск
84. Тезисы VII Всесоюзного симпозиума по современным проблемам прогнозирования и регулирования качества воды. Секция глубокой очистка сточных вод. Таллин1985 г.
85. Митин Б.А. Особенности фильтрования промышленных сточных вод, в сборнике,Челябинск,1975 г.
86. Венецианов В.В. Сенявин М.М.Теоретические основы химической технологии1979 г., № 4,т. 10,стр.584-591
87. Венецианов Е.В, Известия АН СССР, серия Химия, 1977,№ 9,стр2106-2109.
88. Кастальский А.А. ,Клячко В.А. Фильтры водоподготовительных установок, М.:1953 г.
89. Венецианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983.240с
90. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: "Химия", 1982 г.
91. Смирнов А.Д., в сб. ВНИИ ВОДГЕО, 1979г.
92. Бутырин Г, М. Высокопористые углеродные материалы, М.: "Химия",1976
93. Покровский В.Н., Аракчеев Е.Д. Очистка сточных вод тепловых электростанций,"Энергия",1980 г.
94. Смирнов А.Д. Тезисы VII Всесоюзного симпозиума. Секция глубокой очистки сточных вод, Таллин,1985 г.,стр.57
95. Богданова Д.В. , Лапина М.В. Фильтр-сорбер дая глубокой очистки стоков,Труды ВНИИ ВОДГЕО, вып.58, М.:1976 г.
96. А.С. № 632379 Способ приготовления адсорбционного слоя зернистого материала в

фильтре для глубокой очистки сточных вод.
97. Кимура Р.Камика гикёси, 1976 г., т,30.№ I
98. Справочник проектировщика. Водоснабжение населённых мест и промышленных предприятий, М.: Стройиздат, 1977 г
99. Милованов Л.В. “Очистка и использование точныъх вод предприятий цветной металлургии”,.М. «Металлургия» 1971г.
100. А.С. СССР №510408 кл. С02/02, 1976 г.
101. А.С. СССР №887473.
102. La recuperation du ciwre et des metaux residuels en aval d›une unite d›affindge n Gflvano-Organo-Irait. Silrface. 1987. 56. N573. с. 136-137.
103. Обезвреживание фильтратов цементацией. Труды АН Литовской ССР, №2, 1987 г.
104. А/О «Гальванотек». Сикконен М.. Очистка сточных врод электронной промышленности. М., Материалы симпозиума «Электронмаш» .
105. А.С. СССР №345101 кл. СО2С5/02, 1972.
106. А.С. СССР №912672 кл. СО2Г1/66, 1982.
107. А.С. СССР №710979 кл. СО2С5/02, 1980.
108. А.С. СССР №484189 кл. СО2С5/02, 1975.
109. Щеглов А.К., Седова А.Д. Ионообменная очистка сточных вод от медных солей. ‘Приборы и системы управления’. №1, 1986 г.
110. Mubicki Sbignew. Badania nad odsuchiem miedzizne ze yciekow amoniakalhich na jonitach zoznego typu “Rudy ix matale nieselaz”/ 1985, 30 №9 338-341, 332-335.
111. Аширов. Ионообменная очистка сточных вод, растворов, газов. Л.: Химия. 1983 г.
112. Справочник химика. т.3. М.-Л. ‘Химия”. 1964г.
113. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия.ч.1. М.: “Мир”.1969 г.
114. Бучило. Э. Очистка сточных вод травильных и гальванических отделений. М.:“Металлургия”,1974 г.
115. Вайнштейн. И.А.. Очистка и использование сточных вод травильных отделений. М. “металлургия” . 1986
116. Якубовский Е.П.. Регенерация ионитов в условиях безотходной технологии ионообменной очистки сточных вод от ионов тяжёлых металлов. М-лы диссетртации. М. МИСИ. 1985г.
117. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Изд-во “Химия” . М. 1986 г.
118. Вольфкович С.И., Роговин З.А.и др. Общая химическая технология. т.2. “Гидрохимиздат”. 1959 г.
119. Степанов С.В.и др. Разработка системы водоснабжения отделений кислотного травления меди. М.: МДНТ. Материалы семинара. 1988 г.
120. Подобаев Н.И.. Электролиз. М.: “Просвещение”. 1969 г.
121. Лакокрасочные покрытия в машиностроении. Справочник. М.: "Машиностроение", 1974г.
122. Лакокрасочные материалы и их применение, №1,1981г.
123. Краткий справочник химика, "Химия", 1964г.
124. Лакокрасочные покрыиия, под ред. Х.В. Четфильда, перевод с англ., М.: "Химия", 1965г.
125. Методы анализа лакокрасочных материалов. М.: "Химия", 1974г.
126. Я.М.Грушко, Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. М.: "Химия", 1976г.
127. Ю.Ю.Лурье, А.И.Рыбникова. Химический анализ производственных сточных вод. М.: "Химия", 1974г.
128. М.Коренман. Методы определения органических веществ. М.: "Химия", 1975г.
129. В.А.Проскуряков, Л.И.Шмидт. Очистка сточных вод в химической промышленности.

Л.: "Химия", 1977г.
130. Д.Н.Смирнов, В.Е.Генкин. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов* М.: "Металлургия", 1980г.
131. В.Лейте. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. М.,"Химия" перевод с нем., 1975г.
132. А.А.Петров, Х.В.Бальян, А.Т.Трощенко. Органическая химия. М.: "Высшая школа", 1973г.
133. Химия. Справочное руководство, перевод с нем.Л.: "Химия",1975г.
134. Т.Н.Темникова. Курс теоретических основ органической химии. Л.: "Химия", 1968г.
135. Т.А.Краюхина, И.Н.Чурбанова. Химия воды и микробиология. М.: "Стройиздат",1974г.
136. Заявка 53-142973 Япония, кл 13(7) А2 (В03Д 1/02
137. Заявка 53-142974, 13(7) А2 (В02Д 1/02.
138. Заявка 52-33891, Япония, кл 13 (9) Г2 (В01Д 15/00.
139. Бунсэки кагоку, 1986.т.35. №4. Р400-405.
140. Сенявин М.М. и др.. Теоретические основы деминерализации пресных вод. М., Наука. 1975г.
141. .Отчет по НИР Очистка промстоков и осуществление системы оборотного водоснабжения в гальваническим цехе. № гос.регистрации 78005403,Воронеж, 1979 г.
142. Разработка элементов безотходной технологии и их исследование на сооружениях по очистке стоков БЭМЗ, НИР, тема №2766. г. Брест.1983г.
143. Быстров Г.А. и др.Обезвреживание и утилизация отходов в производстве пластмасс. Л.: «Химия», 1982г.
144. Ясиновский А.А. Оборудование термического обезвреживания стоков. М : «Машиностроение»,.,1972г
145. Кафаров В.В. Принципы создания безотходных химических производств. М: «Химия», 1982г.
146. Кафаров В.В., Дорохов И.Н. «Системный анализ процессов химической технологии» М.: «Наука», 1976.
147. Кафаров В.В., «Методы кибернетики в химии и химической технологии» М.: «Химия», 1976г.
148. А.П. Дарманян, С.Н.Романов,Е.А.Урецкий, , О.А.Тишин,. «Исследование структуры потоков аппаратов с якорными мешалками» в материалах Всесоюзной конференции «Повышение эффективности, совершенствование процессов и апаратов химичских производств», Харьков, 1985.
149. А.П. Дарманян, , О.А.Тишин, Тябин.Н.В. «Исследования по микроперемешиванию в химическиъх реакторах»,8-й конгресс, Чехословакия, 1984, (англ.).
150. НИР. Технический отчёт по научно-исследовательской работе по договору о соцсодружестве Волгоградского политехнического инстиута (ВолгПИ) с Московским Государственным проектным институтом (МГПИ) отв. исп. от ВолгПИ Тишин О.А., отв. Исп. от МГПИ Урецкий Е.А.
151. 144. Манусов Н.Б., Буянов Е.А. Расчёт реакторов объёмного типа. .М: «Машиностроение», 1978. – 111с.
152. Манусов Н.Б., Буянов Е.А. Расчет реакторов объемного типа М : «Машиностроение», 1978. -111 с.
153. Гордин И.В., Манусов Н.Б., Смирнов Д.Н. Оптимизация химико-технологических систем очистки промышленных сточных вод.-Л.: Химия, 1977.-176 с.
154. Дарманян А.П., Тишин О.А., Тябин Н.В., К вопросу об изучении кинетики химических реакций в проточных аппаратах смешения. -ЖПХ, 1985, LVIII №9, с.2046-2050
155. Тишин О.А., Дарманян А.П.,Романов С.Н.,Тябин Н.В. Исследование качества смешения

химических реагентов в аппарате с якорной мешалкой. Теория и практика перемешивания в жидких средах Тезисы докладов 5-ой Всес. конф. по теории и практике перемешивания в жидких средах. Ленинград 1986, С.25-27
156. Дарманян А.П., Тишин О.А., Романов С.Н., Шокоров Ю.А. Исследование процесса перемешивания в статических смесителях В кн.:тезисы докладов Всес. совещания "Повышение эффективности и надежности машин и аппаратов в основной химии" Химтехника-86, т.,Сумы, 1986,с.
157. Дарманян А.П., Тишин О.А., Тябин Н.В., Романов С.Н., Урецкий Е.А., Шокоров Ю.А. Применение статических смесителей для интенсификации процесса перемешивания жидких сред. В кн.: Тезисы докладов Всес. совещания "Повышение эффективности и надежности машин и аппаратов в основной химии",Химтехнива-1986,т.2 Сумы, 1986,с.185-186
158. Дарманян А.П., Тишин О.А., Романов С.Н., Урецкий Е.А., Шокоров Ю.А., Исследование эффективности перемешивания жидкостей в вихревых статических смесителях.Реология, процессы и аппараты химической технологии. Межвузовский сборник научных трудов. Волгоград, 1986, с.
159. Романков П.Г.,Рашковская. Н.В.Фролов В.Ф. Массообменные процессы химической технологии. Л.:Химия, 1975,-336 с.
160. Стренк Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками Пер. с польск.Л.-Химия, 1975.-384 с.
161. Столяров Е.Н., Орлова Н.Г. Расчет физико-химических свойств жидкостей-Л.:Химия 1976.-120 с.
162. ВНИИ информации и технико-экономически х исследований в электротехнике (Информэлектро). Обезвреживание свинца в промышленных выбросах. Аналитическая справка. М.: 1988г., стр.3.
163. Соколов Л.И.. Ресурсосберегающие технологии в системах водного хозяйства промышленных предприятий: Учебное пособие/ М, 1997г. изд-во АСВ, 1997г.-256с
164. ЦИМ МЭ. Рекомендации по технологии обезвреживания и утилизации промышленных отходов гальвпанических производств. Серия 2. Охрана окружающей среды. Выпуск №19/ ОИ. Информация для руководителей. М.1991г.
165. ЦИМ МЭ. Обеспечение экологической безопасности электронного промышленного производствпа. Охрана окружающей среды. Выпуск №72/ОИ. Информация для руководителей. М.1991г.
166. ЦИМ МЭ. Переработка неутилизируемых промышленных отходов от полупроводниковых и микроэлектронных производств. Серия 10. Электронная гигиена. Выпуск №112/ОИ. 1990г.
167. П.П. Пальгунов, М.В. Сумароков. Утилизация промышленных отходов. М., Стройиздат, 1990.
168.М.В. Сумароков и др. Обезвреживание жидких и твердых неутилизируемых нефтеотходов. Тезисы докладов 2-й Всесоюзной научной конференции "Проблемы энергетики теплотехнологии". М., 1987.
169. H.G. Herlitz. "Environ Sciand Technol", 1986, v. 20, N 11, p. 1102-1103.
170.Установки и процессы по переработке и утилизации промышленных отходов. Информационный сборник. Вып. 2, г. Минэлектронпром, М.,.1987.
171. Установки и процессы по переработке и утилизации промышленных отходов. Информационный сборник. Вып. 4, Минэлектронпром, М., 1989.
172. П.П. Пальгунов и др. Разработка централизованного комплекса по переработке и обезвреживанию нефтесодержащих и других промышленных отходов в г, Москве. "Проблемы окружающей среды и природных ресурсов". ВИНИТИ, М., 1987, и 5-6.

173. В.М. Астрецов и др. Разработка проектных предложений по термическому обезвреживанию неутилизируемых промышленных отходов, СП "Прима", М., 1990.1. М.Н.
174. М.Н. Бернадинер, А.П. Шурыгин. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов, М., Химия, 1990.

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:

1.УрецкийЕ.А. Б.А. Митин Б.А., Сахарук Ю.И. Малоотходная технология совместной очистки сточных вод производств защитных покрытий и печатных плат. Всесоюзный семинар. Обеспечение технологической и экологической безопасности промышленного комплекса.стр. 90-91. Санкт-Петербург. 1991г.

2. Б.А.Митин, Е.А.Урецкий, М.П.Комаровский Ю.П.Беличенко. Опыт разработки и эксплуатации рациональной технологии обработки стоков Брестского электромеханического завода. Всесоюзное научно-техническое совещание. Малоотходные и безотходные технологии - главный фактор охраны окружающей среды. 1983г. ,М.Стр.

296-297.

3.Урецкий Е.А., Сахарук Ю.И., Приемко А.М. Опыт разработки и внедрение малоотходных, малосточных и бессточных технологий производств защитных покрытий (ПЗП) и печатных плат ППП. Научно-техническая конференция «Проблемы и достижения в области создания малоотходных физико-химических производств и очистки воды. Стр.6 .Ленинград. 1991г.

4. Б.А. Митин, Е.А.Урецкий, М. П. Комаровский. Внедрение новой технологической системы водного хозяйства производств защитных покрытий предприятий приборо- и машиностроения. Всесоюзный научно-технический семинар. "Перспективы развития водоснабжения и канализации". 1985г. г. Тбилиси. Стр. 11.

5. Б.А.Митин, Е. А. Урецкий,Савченко В.А. Опыт совершенствования технологии обработкм сточных вод БЭМЗ. в сб. XXXIV научно-технической конференции стр.34. Челябинск 1981г.

6. Б.А.Митин, Е. А. Урецкий ,М. П. Комаров ский , Л.И. .Разумейчик, Т.М.Леонтьева ,

М. А. Зубович. Опытно-производственная линия доочистки сточных вод Брестского электромеханического завода. Тезисы VII Всесоюзного симпозиума по современным проблемам прогнозирования, контроля качества воды водоёмов и озонирования. "Глубокая очистка воды"1985г. стр. 18.г.Талин.

7. Б. А. Митин, Е. А. Урецкий , М. П. Комаров ский , 0 .И..Никитина. Утилизация гальванических осадков. В журнале "Обмен опытом в радиопромышленности ". , вып. 12, стр. 10-11. М. 1984г.

8 . Е. А. Урецкий , Т.М.Леонтьева Т.М., Сурский В.А. Использование отработанных технологических растворов для обработки хромсодержащих сточных вод. В журнале "Обмен опытом в радиопромышленности ".1989г. , вып. 10, стр. 34, г..Москва.

9. А. П. Дарманян, С. Н. .Романов ,0. А. Тишин ,Е. А. Урецкий. Исследование структуры потоков аппаратов с якорными мешалками. Всесоюзная научная конференция "Повышение эффективности, совершенствованиепроцессов и аппаратов химических производств".ПАХТ-85.1985г.
Тезисы докладов, стр. 144-145, г. Харьков.

10. . А.П. Дарманян, С.И. Романов , О.А. Тишин , Е. А.Урецкий , Н.В.Тябин, Ю.А. Шокоров. Использование статических смесителей для интенсификации процессов перемешивания жидких сред. Всесоюзное совещание"Повышение эффективности и надежности машин и аппаратов в основной химии" 1986г. Тезисы докладов ,стр. 184,185 г.Сумы.

11. С.Н. Романов , Е.А.Урецкий, Ю.А.Шокоров , О.А.Тишин , А.П.Дарманян. Исследование эффективности перемешивания жидкости в вихревых центробежных смесителях Реология, процессы и аппараты химических технологий. Сб.трудов ВолгПИ, стр. 34-82. Волгоград. 1986 г.

12. Б.А. Митин, Е.А. Урецкий, Ю.И. Сахарук, Малоотходная технология совместной очистки сточных вод производств защитныъх покрытий и печатных плат. Сб.Строительство и проблемы экологии. КИПКС. Стр.162.Симферополь. 1992г

13. Б.А. Митин, Е.А. Урецкий, В.А. Валкина. В.А. Михина. Пути создания малоотходных и бессточных систем водного хозяйства промышленных предприятий. Материалы международной научно-практической конференции «Геологические и медико-экологические

проблемы промышленно-городских агломераций» стр. 111.Симферополь.1994г .

14. Б.А. Митин, Е.А. Урецкий Е.А., И.В. Мартыненко, Использование отработанных технологических растворов для очистки сточных вод, Журнал «Обмен опытом в радиопромышленности», вып. 2,. стр. 10,11.Москва. 1987г.

15. Проспект ВДНХ СССР. Безотходная технология обработки стоков предприятий приборостроения, 1981 г.

16. Б.А. Митин, Е.А., Савченко В.А. Урецкий Е.А. Опытно-промышленная установка для подготовки воды. Информационный листок Белорусского НИИ научно-технической информации и технико- экономических исследований Госплана БССР. №026-1979. Минск. 1979г.

17.Е.А.Урецкий. Ю.И.Сахарук. Рациональная технология решения экологических проблем повышения эффективности ресурсо- и энергосбережения предприятия. БелАПЭ и ЭиМ. Информ.бюллетень за январь-март 1999г. стр.7-9.Минск.

18. НИР Технологическая линия по очистке производственных сточных вод гальванического участка дорожно-ремонтногопредприятия Белорусской железной дороги. г. Лида» для проекта ИП АЕТЕ (Американские экологические технологии и оборудование) рук.темы Урецкий. Е.А. ИП.АЕТЕ. ОДО «САФАРИ». 1997г.

19. НИР Технологическая линия по очистке производственных сточных вод гальванического участка дорожно-ремонтногопредприятия Белорусской железной дороги. г. Барановичи для проекта ИП АЕТЕ (Американские экологические технологии и оборудование) рук.темы Урецкий. Е.А. ИП.АЕТЕ. ОДО «САФАРИ». 1997г.

20. Урецкий Е.А., Венецианов. Динамика процесса поверхностной коагуляции в фильтрах в области пересыщения осадком // Вестник БГТУ. -2005.-N .

21. Урецкий Е.А., Венецианов. Динамика фильтрационного осветления суспензий на каркасно-засыпных фильтрах // Вестник БГТУ. -2005.-N

22 Урецкий Е.А., Венецианов Е.В.Модель кинетики сорбционной очистки растворов от токсичных примесей в процессе соосаждения и её практическое применение// Вестник БГТУ. -2005.-N .

23. Б. А. Митин, ЕМ. П. Комаров ский , Е. А. Урецкий , Л.И. .Разумейчик, В.П.Шакина. Доочистка сточных вод для повторного использования. Журнал "Обмен опытом в радиопромышленности ". 1984г. вып. 9, стр. 29-30, г..Москва.1991 г.

24. М.П. Комаровский, Б.А. Митин, Урецкий Е.А.. Внедрение новой технологической системы водного хозяйства производств защитных покрытий. Сборник «Перспективы развития водоснабжения и канализации» стр. 11-13. Тбилиси. 1985г.

.

25 Урецкий Е.А. и др. Способ очистки сточных вод, содержащих лакокрасочные загрязнения. а.с.№861334. Приоритет изобретения 21 августа 1978 г.

26. Урецкий Е.А. и др. Керамическая масса для изготовления изделий стеновой кперамики. а.с.. №922098. Приоритет изобретения 24 января 12980 г.

27. Урецкий Е.А. и др. Устройство для регулирования процесса обезвреживания промышленных сточных вод. А.с. . №956434 Приоритет 21 января 1982г. изобретения 16 сентября 1980 г.

28. Урецкий Е.А. и др. Устройство для очистки промышленных сточных вод. А.С. №998365. Приоритет изобретения 23 февраля 1983г.

28. Урецкий Е.А. и др . Установка для термической обработки промышленных жидких отходов. А.с. №1024657. Приоритет изобретения 21 января 1982 г.

29. Урецкий и др . Устройство для реагентной обработки промышленных сточных вод. А.С. №1098194. Приоритет изобретения 24 декабря 1982 г.

30. Урецкий и др. Установка для термической обработки жидких отходов. А.С. №1179027. Приоритет изобретения 4 апреля 1984 г.

31. Урецкий и др. Установка для термической обработки отходов. А.с.№12033332. Приоритет изобретения 2 апреля 1984 г.

32. Урецкий и др. Устройство для осветления жидкости, содержащей взвешенные и всплывающие вещества. А.с. 1212478. Приоритет изобретения 21 августа 1984 г.

33. Урецкий и др Устройство для очистки сточных вод гальванических производств. А.С. №1214613. Приоритет изобретения 24 января 1984 г.

34. Урецкий и др Устройство для осветления жидкости. А.С. 1242201. Приоритет изобретения 7 января 1985 г.

35. Устройство для реагентной обработки промышленных сточных вод. А.С.№1476803. Приоритет изобретения 30 июля 1987 г.

36. Урецкий Е.А.и др. Вихревой аппарат. А.С. №1606167. Приоритет изобретения 10 июня 1987 г.

37. В.И. Аксёнов, Ю.В.Аникин. Е.В.Мигалатий.Б.А.Митин.А.Ф.Никифоров. Е.А.Урецкий. Очистка сточных вод цехов гальванопокрытий и производства печатных плат. Брошюра. Свердловск. 1998г. -52 с.

38. НИР. Совершенствование схем действующих очистных сооружений на предприятиях отрасли и повышение уровня и эксплуатации. Рук.темы Урецкий Е.А. Гос.рег. 01-36-51-02-39.Арх.№14.МГПИ. 1990г.

Приложение 1

Методика обследования предприятий.

1. Круг должностных лиц предприятия, привлекаемых к работе:

-руководитель подразделения охраны окружающей среды;

-руководитель службы, в подчинении которой находится водоохранный комплекс;

-ответственные лица, отвечающие за стокообразование, эксплуатацию. очистных сооружений, контроль за их работой.

Результаты обследования и выводы доводятся до сведения руководителя предприятия или его ответственных заместителей по принадлежности.

2. Документация, подлежащая предварительному изучению:

-проект или исполнительная схема водоснабжения, водоотведения и очистки сточных вод;

-отчётные данные по объёмам потребляемой воды и водоотведения;

-результаты химических анализов;

-требования, предъявляемые контролирующими органами к качеству очищенных стоков,

-отчёты наладочных и исследовательских организаций по теме обследования;

-материалы, отражающие перспективы изменения водопотребления и стокообразования;

-акты, протоколы административных, контролирующих и прочих органов.

3. Натурное обследование объектов водного хозяйства и основных стокообразующих производств проводится в два приёма:

-общее знакомство;

-детальное изучение.

При общем знакомстве следует конкретизировать объёмы и очерёдность детальных обследований, исполнителей, сроки.

Материалы обследования систематизируются и дополняются типизированной схемами, таблицами, справками. Качество очистки сточных вод составляется, как правило, по осреднение результатам рабочих журналов. В случае необходимости проводятся разовые контрольные анализы по общепринятым методикам. Информация "со слов" должна быть сведена к минимуму.

4. Анализ материалов обследования проводится путём сопоставления проектных данных с фактическим состоянием дела. При этом, особое внимание следует уделять первопричинам выявленных недостатков, например: проектные решения или отклонения от проекта, нарушение паспортного режима эксплуатации оборудования или изменения стокообразования, ошибочно выбранные методы обработки или произвольное нарушение технологии и т.д. В первую очередь следует фиксировать внимание на ошибках эксплуатации очистных сооружений или на устранимых очевидных недостатках проекта.

Типичные ошибки приведены ниже. В то же время, недостатки организации стокообразования необходимо отражать в полной мере, поскольку этот элемент водного хозяйства является ведущим звеном, а финансовые возможности основной технологии существенно вьше.

5.Подготовка заключения и рекомендаций по итогам обследования - наиболее ответственный этап работы на объекте.

Заключение стыкуется с количеством и важностью замечаний. Оно может быть положительным, негативным и резко отрицательным. В любом случае оно носит объективный характер и подкрепляется рекомендациями. Рекомендации условно разделены на четыре группы:

-*организационные*: штаты, подчинённость, обучение, консультации, снабжение и т.п.;

-*организационно-технические*: режим работы линий, разделение стоков, "реанимация" неработающих узлов, замена реагентов, приборов и т.д.

-*первоочередные*: незначительная реконструкция узлов, линий, устройств, которая может быть выполнена силами служб эксплуатации;

-перспективные: изменения в схемах, устройствах, дополнительные линии и сооружения, для производства которых нужна проектная документация и капитальные затраты.

6. Подготовка акта по форме № и проведения совещания у руководства предприятия.

Оценка водоохранной деятельности производится по трёхбальной системе. Общий вывод зависит от степени ответственности служб эксплуатации за эти оценки. Если предприятие подвергалось проверке ранее и не выполнило данных ему рекомендаций - оценка ужесточается.

На совещании у руководства из подготовленных материалов выделяются основные причины сложившегося положения, обсуждаются пути улучшения работы водоохранных служб.

Протокол совещания отражает основные замечания, рекомендации, ключевые мероприятия и особое мнение (если оно имеется) службы эксплуатации предприятия. Один экземпляр акта по Форме № прикладывается к экземпляру протокола, оставшегося у предприятия.

7. Техническая и консультационная помощь службе эксплуатации в ходе проверки осуществляется членами группы обследования путём разъяснения принципов действия и химических процессов, положенных в основу принятых проектом схем и методов. При необходимости составляются расчёты и эскизы решений по изменениям и улучшениям элементов линий.

По договорённости с руководством служб возможны кратковременные школы - семинары или практические занятия по вопросам эксплуатации, контроля и управления технологическими процессами очистки сточных вод.

Причины низкой эффективности водоохранных объектов, связанные с основным производством.

I.Внедрение новых техпроцессов осуществляется без ведома очистных сооружений.

2. Перепланировки, изменения состава отдельных ванн, наращивание объёмов стокообразующих производств с очистными сооружениями не согласовываются.

3. Графики сброса отработанных технологических растворов (ОТР) на очистные сооружения не доводятся.

4. Производится сброс на очистные сооружения стоков и растворов, которые обезвредить имеющимися методами невозможно.

5. Потребный объём промывных вод технологами не обосновывается и и очистным сооружение не доводится.

6. Сброс отработанных растворов осуществляется без предупреждения и бессистемно.

7. Нормативные указания по регенерации и утилизации растворов не выполняются.

8. Мероприятия, предусматривающие сокращения уноса растворов из технологических ванн не выполняются:

- подлежащие промывке детали подвешиваются таким образом, что раствор из полостей не выливается;
- детали не выдерживаются над технологическими ваннами в течение 10-15 секунд. Выдержка над ванной обеспечивает более 80%-ное стекание адгезированного раствора;
- обдувка и встряхивание деталей над технологическими ваннами не производится;
- разрывы между технологическими и промывными ваннами козырьками не закрываются, либо козырьки не имеют уклона в сторону технологических ванн;

- отсутствуют ванны улавливания;
- ванны каскадных промывок обвязаны технологическими трубопроводами неправильно или вообще отсутствуют.
- промывные ванны не оборудованы устройствами для барботажа;
- кромки переливных устройств гидравлически невыравнены;
- имеет место падение деталей в технологические ванны;
- погружные донные распределители отсутствуют, а душирующие устройства для обмыва деталей не функционируют.

Контроль и регулирование расхода воды по цеху в целом и по отдельным линиям и ваннам не производится.

Имеет место перелив технологических растворов в бортовые вентиляционные отсосы.

Наиболее часто встречающиеся причины низкой эффективности эксплуатации водоохранных сооружений.

I. Штаты очистных сооружений, уровень подготовки

1.1. Штат очистных сооружений не укомплектован. Начальник очистных сооружений достаточного образования не имеет. Сменные инженеры-технологи отсутствуют. В штат очистных сооружений не введён или не закреплён сменный слесарь КИПиА и т.п.

1.2. Должностные инструкции отсутствуют. Зоны обслуживания персоналу не определены.

1.3.Рабочие не владеют основами управления процессами очистки воды.

. 2.Основное производство.

2.1.Исполнительная схема очистных сооружений отсутствует.

2.2. Маркировка трубопроводов и оборудования не выполнена.

2.3.Технологические процессы обезвреживания стоков ведутся не в соответствии с проектом.

2.4. Контроль за составом потоков сточных вод, поступающих на очистку, осуществляется эпизодически или вообще не осуществляется.

2.5. В отдельных потоках имеются загрязнения, наличие которых недопустимо.

2.6. Очистные сооружения не обеспечены необходимым количеством и достаточной номенклатурой реагентов.

2.7. Технологическое оборудование и трубопроводы находятся в неудовлетворительном состоянии.

2.8. Системы автоматического регулирования не функционируют, при боры не поверены.

2.9. Узел обработки осадка не работает.

2.10. Решения по утилизации или разрешение на вывоз осадка отсутствуют. Осадок сбрасывается в канализацию.

2.11. Осветлители работают неудовлетворительно.

2.12. 0тсутсвуют установки глубокого осветления (механические фильтры) сточных вод.

2.13. Журнал приёма и передачи смен отсутствует.

3.Лаборатория очистных сооружений.

3.1. Лаборатория располагается в непригодном для нормального функционирования месте.

3.2. Оснащение приборами, посудой и реактивами не позволяет полно и качественно

осуществлять необходимый технохимический контроль.

3.3. Хранение реактивов неудовлетворительное, сроки хранения просрочены, рабочие журналы отсутствуют.

3,4.Анализы ведутся эпизодически.

3.5.Приборы не поверены.

3.6.Персонал лаборатории не укомплектован и не имеет достаточной квалификации.

4. Характерные ошибки проектов, затрудняющие эксплуатацию очистных сооружений.

4.1. Формирование потоков сточных вод. Общие вопросы технологии очистки воды.

4.1.1. Отсутствует достаточное разделение стоков по видам и концентрациям .

4.1.2. Отработанные растворы в качестве реагентов не используются, а подмешиваются в соответствующие промывные.

4.1.3. Сборники отработанных растворов принимаются меньше объёма отдельных ванн основного производства.

4.1.4. Расчёт сооружений и технологических трубопроводов осуществляется не по максимальные расходам и пиковый концентрация, а по осредненным,

4.1.5. Не продумана обвязка оборудования технологическими трубопроводами (подача стоков и реагентов сверху, отвод тоже сверху и т.п.).

4.1.6. Не учитываются технологические возможности стандартной химической аппаратуры (реакторы-смесители, реакторы-вытеснители и т.п.).

4.1.7. Допускается перемешивание сжатым воздухом растворов и стоков, в которых находятся восстановители (бисульфит, сульфит натрия, двухвалентное железо и т.п.) и стоков, загрязнённых цианидами (образование хлорциана и т.п.).

4.1.8. В качестве реакторов принимается наливная химическая аппаратура, не предназначенная для ведения химических процессов (перемешивание с помощью насосов без рассредоточенного ввода и забора этот недостаток не устраняет).

4.1.9. Подача стоков из нейтрализатора в отстойные сооружения осуществляется не самотёком, а насосами через гасители напора (сформированная, перед отстаиванием взвесь, разрушается).

4.1.10. Проектом предусматривается только один отстойник или наоборот, большое количество малоёмких.

4.1.11. Отсутствуют илоуплотнители.

4.1.12. Отвод фильтрата из вакуум-фильтров осуществляется непосредственно в отстойники, что приводит к выносу большого количества мелко дисперсной взвеси.

4.1.13. Точки ввода реагентов в проектах не указываются.

4.1.14. Отсутствуют пробоотборные устройства в точках технологического контроля.

4.1.15. Реагентное хозяйство - источник газообразных выделений и пыли - в отдельное изолированное помещение не выделяется.

4.1.1б. Количество растворных и расходных баков принимается по одному.

4.1.17. Количество дозаторов рабочего раствора принимается по одном у.

4.1.18. Дозирующие ёмкости извести и других взвесей принимаются без перемешивающих устройств.

4.1.19. На дозаторах отсутствуют переливные устройства В случах сбоя автоматики возникает угроза облива обслуживающего персонала СДЯВ).

4.1.20. В дозаторах объединяются трубопровод опорожнения и отводящие трубопроводы.

Забор вопреки СНиП осуществляется из низшей точки ёмкости (при перерывах в работе, например, ночью в выходные дни, вып дающая взвесь забивает трубопровод и исполнительные механизмы систем автоматического регулирования).

4.1.21. Отсутствуют штуцера для промывки трубопроводов и пульпопроводов, насосов.

4.1.22. Не предусматривается промывка горячей водой оборудования и трубопроводов, в которых хранятся и по которым транспортируются растворы, выкристализующиеся на стенках (сульфит и бисульфит натрия и т.п.).

4.1.23. Большая протяжённость трубопроводов, по которым транспортируются быстро расслаивающиеся взвеси (известковое молоко).

4.2.Системы автоматического регулирования (САР).

4.2.1. Датчики размещаются в зонах, не отражающих истинную картину происходящего технологического процесса.

4.2.3. Применяются исполнительные механизмы САР с высокой степенью инерционности (электрозадвижки, дозаторы ДИМБА)

4.2.4. Наиболее подверженные выходу из строя элементы САР не дублируются.

4.2.5.Датчики устанавливаются таким образом, что обслуживание их становится невозможным.

4.2.6. Материал датчиков не стоек по отношению к замеряемой среде (например. стеклянные датчики pH-метров на фторстоках).

4.2.7. При подборе датчиков не учитывается мешающее влияние фоновых загрязнений.

4.3. Общестроительные работы, механизация, разное.

4.3.1.Канал промъшленной канализации проектируется непроходным.

В канале не предусматривается поперечный уклон к сборному лотку и про дольные уклоны этого лотка в сторону сборников.

4.3.2.Сборники утечек не оборудуются насосными установками, имеющими на напорном патрубке "гребёнку", позволяющую после ремонта вышедшей из строя линии направить жидкость на обезвреживание в соответствующую линию.

4.3.3.Химическая защита канала промстоков осуществляется только в нижней части. Парами агрессивных жидкостей, попадающей в виде утечек, интенсивно разрушаются стенки и верх внутриплощадочного канала.

4.3.4.Поперечные поддерживающие трубопроводы опоры глухие и не имеют перепускных патрубков. Подобные технические решения приводят к образованию искусственных ванн для вытекающих при авариях сильнодействующих ядовитых веществ.

4.3.5.Канал промстоков не вентилируется и не освещается.

4.3.6. В канал часто укладываются трубопроводы (сжатый воздух) из
чёрных стальных труб не стойких в агрессивной среде.

4.3.7. Не резервируются площадки для расширения.

4.3.8. Не предусматриваются монтажные, проёмы, или их количество, размеры недостаточны.

4.3.9.Конструкция здания очистных сооружений и планировка оборудования не позволяют произвести замену громоздкого оборудования.

4.3.10. Кранбалки либо отсутствуют, либо закладываются с ручными талями.

4.3.11. Вентиляционное оборудование не имеет сборников для отвода токсичного конденсата в соответствующею линию на очистку.

4.3.12. Отделка производственных помещений очистных сооружений выполняется по

СНиП для бытовых стоков, а не производственных.

4.3.14.Трапы и уклоны полов не позволяют отводить утечки в соответствующие коллекторы стоков как в основном производстве, так и на очистных сооружениях.

4.3.15. Штат очистных сооружений проектировщиками закладывается без учёта действующих нормативов. Следствием этого являются крайне малые площади, отводимые под химическую лабораторию и бытовые помещения.