

## ХАРАКТЕРИСТИКА СТОЧНЫХ ВОД

Сточной водой (или сточной жидкостью) называется использованная на производственные или бытовые нужды вода, получившая при этом загрязнения, изменившие её первоначальный химический состав или физические свойства (или одновременно и то, и другое), и подлежащая удалению с территории промышленного предприятия или населённого пункта через системы канализации.

Сточные воды представляют собой сложные системы, в которых органические и минеральные загрязнения находятся в растворённом, коллоидном и нерастворимом состояниях.

Количество и состав производственных сточных вод (промышленных стоков) зависят от ряда факторов: технологических процессов, режимов их проведения, химического состава сырья, промежуточных изделий и продуктов, выпускаемой продукции, состава исходной свежей воды.

Промышленные стоки обычно делят на три группы: загрязнённые преимущественно органическими примесями, загрязнённые преимущественно минеральными примесями и загрязнённые смесью этих примесей.

***Стоки гальванических производств*** можно выделить в особую категорию производственных сточных вод из-за наличия в них токсичных химических веществ (солей тяжёлых металлов, цианидов, хроматов, кислот, щелочей и органических примесей). Токсичность данных соединений, в частности металлов, обусловлена их способностью вызывать отрицательные изменения в окружающей среде, угрожающие здоровью человека и состоянию естественных экологических систем. Металлы способны аккумулироваться в организме человека, включаться в метаболический цикл и вызывать разнообразные физиологические нарушения, в том числе на генетическом уровне. Вследствие высокой токсичности тяжёлых металлов их содержание в промышленных стоках жёстко нормируется, что требует

непрерывного совершенствования технологий водоочистки.

Стоки в цехах гальванических покрытий образуются при физико-химической обработке изделий, их промывке, эксплуатации основного и вспомогательного оборудования (гальванические ванны, источники тока, фильтровальные установки). Основное количество воды расходуется для промывки деталей и составляет 90–95% общей потребности в воде.

*Гальванические сточные воды различают по режиму сброса, составу загрязнений и концентрации.*

По режиму сброса стоки подразделяют на постоянно поступающие разбавленные воды от проточных ванн после промывки в них деталей – промывные воды и периодически сбрасываемые из непроточных ванн – отработанные концентрированные электролиты и растворы.

По составу загрязнений стоки делятся на:

**кислотно-щелочные** – от операций обезжиривания, щелочного травления деталей из алюминия, химического оксидирования и воронения, травления стальных деталей, кислого меднения, никелирования, кадмирования и цинкования, оловянирования;

**цианистые** – от процессов цианистого меднения, цинкования, кадмирования, золочения и серебрения;

**хромсодержащие** – от процессов хромирования, пассивации, осветления, травления деталей из меди и её сплавов, оцинкованных и кадмированных стальных деталей, электрохимического анодирования деталей из алюминия, электрополирования стальных деталей;

**фторидные** – от операций травления коррозионно-стойких сталей, нанесения гальванических покрытий свинца, сплава свинец-олово (табл. 1)

По концентрации загрязнений сточные воды можно разделить на три категории:

1. Воды после промывки изделий в проточных ваннах. При обычной

сменяемости воды в ванне промывки 0,5–2 объёма в час концентрация загрязнений в сточной воде составляет 0,5–3% концентраций раствора технологической ванны.

2. Воды после промывки изделий в непроточных ваннах, каскадной промывки, растворы после регенерации ионообменных фильтров (регенераты) с концентрацией загрязнений от 1 до 20 г/л.

3. Отработанные технологические растворы и электролиты с концентрацией растворённых веществ более 100 г/л.

**Таблица 1. Классификация сточных вод гальванических производств по химическому составу загрязнений**

| Группы сточных вод | Химический состав загрязнений                                                                                                                                                                                   | pH среды       |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Кислотно-щелочные: |                                                                                                                                                                                                                 |                |
| кислотные          | HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> и др. | < 6,5<br>> 8,5 |
| щелочные           | NaOH, KOH и др.                                                                                                                                                                                                 | < 6,5          |
| Цианистые          | NaCN, KCN, Fe(CN) <sub>2</sub> , [Cu(CN) <sub>2</sub> ] <sup>–</sup> и др.                                                                                                                                      | > 8,5          |
| Хромсодержащие     | Cr <sup>6+</sup> (Cr <sup>3+</sup> , кислоты, соли) и др.                                                                                                                                                       | < 6,5          |
| Фторидные          | HF, BF <sub>4</sub> <sup>–</sup> и др.                                                                                                                                                                          | < 6,5          |

Концентрация загрязнений в стоках после ванн промывки зависит от состава, концентрации, температуры и вязкости раствора электролита, захватываемого поверхностью обрабатываемой детали, размера, формы и шероховатости поверхности детали, способа промывки и других факторов.

Концентрация загрязнений в отработанных электролитах в 100–1000 раз больше, чем в сточных водах, а их объёмы во много раз меньше.

Залповые сбросы концентрированных отработанных растворов приводят к безвозвратным потерям цветных металлов и химических веществ, а также нарушают нормальную работу очистных сооружений. Применение

регенерационных процессов в гальванотехнике обеспечивает значительное увеличение срока службы раствора и существенно сокращает количество химикатов, расходуемых на корректировку и приготовление свежего рабочего раствора. При отсутствии технических возможностей осуществлять регенерационные процессы отработанные растворы обезвреживаются отдельно или совместно со сточными водами. Отработанные щелочные и кислотные растворы можно использовать в качестве реагентов для нейтрализации сточных вод.

Химический состав сточных вод очень разнообразен и зависит от вида производства, а также от принятого технологического процесса. Основными компонентами загрязнения сточных вод являются тяжёлые металлы и цианиды. Около 40% стоков гальванического производства составляют хромсодержащие сточные воды. Состав сточных вод гальванических покрытий **автомобильных, гальванических и других заводов** представлен в табл. 2.

**Таблица 2. Состав сточных вод гальванических покрытий автомобильных заводов**

| Показатель   | Содержание загрязняющих веществ, мг/л |                          |                          |                             |                    |                                       |                         |                      |                           |                               |                      |
|--------------|---------------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------|---------------------------------------|-------------------------|----------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------|
|              | №1<br>(Москва)                        | №2<br>(Екате-<br>рибург) | №4<br>(Н. Новго-<br>род) | №5<br>(Н.<br>Новго-<br>род) | №6<br>(Москв<br>а) | №7<br>(Кр<br>асно<br>но-<br>ярс<br>к) | №8<br>(Волго-<br>донск) | №9<br>(Барна-<br>ул) | №10<br>(Н. Нов-<br>город) | №11<br>(Москов-<br>ская обл.) | №12<br>(Сама-<br>ра) |
| рН           | 2,8–11,5                              | 7,3–8,5                  | 7,8–9,3                  | 2,5                         | 14                 | 1,76                                  | 3-10                    | 7,72-8,2             | 0,3                       | 2,86                          | 7,12                 |
| Хром общий   | 0,47–623                              | 8,55–34,3                | 67,5–436                 |                             | 200                |                                       |                         |                      | 0,5                       |                               | 38                   |
| Железо общее | 0,5–1,5                               | 0,5–5,3                  | 22,4–89                  | 6,0                         | 60                 |                                       | 10-400                  | 0,65                 | 9                         |                               | 30                   |
| Медь         | 1,7–2,4                               | 0,05–0,7                 | 2,8–30                   |                             | 6                  |                                       | 0-0,5                   | 0,02                 | 10,5                      |                               |                      |
| Цинк         | 0,39–97,5                             | 10,4–30                  | 2,1–30,4                 |                             | 5                  |                                       | 0-5                     | 0,04                 | 0,5                       |                               | 7,35                 |
| Никель       | 0,1–0,4                               | 0,1–1,8                  | 0,35–1,3                 |                             | 5,5                |                                       | 0,1-5                   |                      |                           |                               | 0,1                  |
| Кадмий       |                                       |                          |                          |                             | 23                 |                                       | 0-0,1                   |                      |                           |                               |                      |
| Свинец       |                                       |                          |                          |                             |                    | 5,0                                   |                         |                      |                           |                               |                      |
| Хлориды      | 6,7–145                               | 8–18                     | 150–370                  |                             | 370                |                                       | 70-300                  | 79                   |                           | 47,38                         | 149                  |
| Сульфаты     | 90,8–351                              | 2,4–35,7                 | 2,4–35,7                 |                             | 140                |                                       | 100-300                 | 77,7                 |                           | 115,97                        | 263                  |
| Цианиды      | 0,22–93,5                             | 22,4–38,5                | 24,5–98,8                |                             |                    | 1742                                  |                         |                      |                           |                               |                      |
| Роданиды     | 0,2–5,3                               | 0,2–2,4                  | 0,7–5,2                  |                             |                    |                                       |                         |                      |                           |                               |                      |
| Нитриты      |                                       |                          |                          | 4520                        | 200                |                                       |                         | 0,3                  |                           |                               |                      |

|                     |  |  |  |      |     |  |                           |       |  |      |      |
|---------------------|--|--|--|------|-----|--|---------------------------|-------|--|------|------|
| Нитраты             |  |  |  | 1184 | 900 |  |                           |       |  |      |      |
| ХПК                 |  |  |  | 663  |     |  |                           | 153,6 |  | 5,24 | 255  |
| БПК <sub>5</sub>    |  |  |  | 3,9  |     |  |                           | 64    |  | 241  |      |
| Фосфат-ион          |  |  |  |      |     |  |                           |       |  | 0,12 |      |
| АПАВ                |  |  |  |      |     |  |                           |       |  |      | 0,01 |
| Фосфор фосфатов     |  |  |  |      |     |  | 0,2-2<br>5-20<br>800-3000 | 2,4   |  | 0,05 | 1,22 |
| Нефтепродукты       |  |  |  |      |     |  |                           |       |  | 442  |      |
| Сухой остаток       |  |  |  |      |     |  |                           |       |  | 2,73 |      |
| Аммиак              |  |  |  |      |     |  |                           |       |  | 36,5 |      |
| Взвешенные вещества |  |  |  |      |     |  | *                         |       |  |      |      |

\*- концентрированные хромсодержащие стоки – 10 м<sup>3</sup>/год с содержанием хрома 6-валентного – 20000 мг/дм<sup>3</sup>, сульфаты – 2200 мг/дм<sup>3</sup>.

- концентрированные кислые стоки – 16 м<sup>3</sup>/год с содержанием железа – 4000 мг/дм<sup>3</sup>, никель – 1,0 мг/дм<sup>3</sup>, цинк – 0-2 мг/дм<sup>3</sup>, сульфаты – 10000 мг/дм<sup>3</sup>, хлориды – 2000 мг/дм<sup>3</sup>, фосфор фосфатов -0,2 мг/дм<sup>3</sup>, сухой остаток – 70000 мг/дм<sup>3</sup>.

- концентрированные щелочные стоки – 40 м<sup>3</sup>/год с содержанием железа – 2000мг/дм<sup>3</sup>, фосфор фосфатов – 0,2 мг/дм<sup>3</sup>, сухой остаток – 50000 мг/дм<sup>3</sup>.

Разнообразие состава и характера загрязнений гальванических сточных вод обуславливает применение для их очистки различных методов как химических, так и физико-химических.

На заводских очистных сооружениях стоки разделяют по видам загрязнений. Сначала производится очистка отдельно цианистых, хром- и фторсодержащих сточных вод, после чего их смешивают с кислотнo-щелочными стоками, прошедшими взаимную нейтрализацию, а затем производится окончательная очистка. Для обеспечения нормальной работы этих сооружений к производственным сточным водам предъявляют ряд требований, выполнение которых обеспечивается постоянным контролем за стоками промышленных предприятий, сбрасываемых в водные объекты.

Условия (Правила) выпуска сточных вод в водоёмы и предельно-допустимые концентрации вредных веществ в воде водных объектов регламентированы «Правилами охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами» и «Санитарными правилами и нормами охраны поверхностных вод от загрязнения».

Содержание вредных веществ в производственных сточных водах, сбрасываемых в городскую канализацию регламентировано «Правилами приёма производственных сточных вод в городскую канализацию».

Сточные воды не должны:

- нарушать работу сетей и сооружений;
- содержать вещества, которые способны засорять трубы канализационной сети или осаждаться на стенках труб;

- оказывать разрушающее действие на материал труб и элементы сооружений канализации;
- содержать горючие примеси и растворённые вещества, способные образовывать взрывоопасные и токсичные газы в канализационных сетях и сооружениях;
- содержать вредные вещества в концентрациях, нарушающих работу очистных сооружений либо препятствующих использованию очищенных сточных вод в системах технического водоснабжения или их сбросу в водные объекты (с учётом эффекта очистки).

Если сточные воды не удовлетворяют указанным требованиям, то они должны подвергаться предварительной очистке.

Не допускаются залповые сбросы в канализацию концентрированных производственных сточных вод, а также сточных вод, содержащих в своём составе радиоактивные, токсичные, и бактериальные загрязнения. Такие сточные воды должны быть предварительно очищены.

Критерием оценки качества воды служат требования к составу и свойствам воды и нормативы ПДК веществ в воде водных объектов в соответствии с видом водопользования (технического, рыбохозяйственного, культурно-бытового и др.) (табл. 3).

**Таблица 3. ПДК веществ в воде водных объектов в соответствии  
с **ВИДОМ ВОДОПОЛЬЗОВАНИЯ****

| Наименование<br>веществ | ПДК веществ, мг/л              |                            |                                                                        |
|-------------------------|--------------------------------|----------------------------|------------------------------------------------------------------------|
|                         | Рыбохозяйствен-<br>ные водоёмы | Канализация<br>(г. Москва) | Техническая вода в<br>гальванотехнике на<br>стадии промывки<br>изделий |
| Сульфаты                | 100                            | 500                        | 50                                                                     |
| Хлориды                 | 350                            | 350                        | 35                                                                     |
| Нитраты                 | 45                             | 45                         | 15                                                                     |
| Фосфаты                 | 4                              | —                          | 3,5                                                                    |
| Нефтепродукты           | 0,3                            | 4                          | 0,3                                                                    |
| СПАВ                    | отсутствие                     | 2,5                        | 1                                                                      |
| Хром 3+                 | 0,07                           | 1                          | 0,5                                                                    |
| Хром 6+                 | 0,02                           | 0,1                        | —                                                                      |
| Медь                    | 0,001                          | 0,5                        | 0,3                                                                    |
| Железо                  | 0,1                            | 3                          | 0,1                                                                    |
| Никель                  | 0,01                           | 0,5                        | 1                                                                      |
| Кадмий                  | 0,005                          | 0,01                       | —                                                                      |
| Цинк                    | 0,01                           | 2                          | 1,5                                                                    |
| Алюминий                | 0,04                           | 1                          | —                                                                      |
| Цианиды                 | отсутствие                     | 0,1                        | —                                                                      |

Требования к качеству воды при выпуске сточных вод в рыбохозяйственные водоёмы выше, чем к качеству воды, сбрасываемой в городскую канализацию. Концентрации веществ, содержащихся в сточных водах, используемых повторно в гальваническом производстве на стадии промывки, по ряду показателей выше, чем при выпуске стоков в рыбохозяйственные

водоёмы и городскую канализацию.

Достаточно полная оценка качества сточных вод может быть сделана только на основании сопоставления всех показателей проведенного санитарно-химического анализа. Однако в зависимости от цели выполнения анализа из общего перечня показателей преимущественное значение для гальванических сточных вод приобретают: сухой и плотный остатки, взвешенные вещества, реакция среды, химическая окисляемость, синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), токсичные соединения.

## КЛАССИФИКАЦИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Производственные сточные воды отличаются многокомпонентностью состава, фазовым состоянием и токсичностью соединений, соотношением и концентрацией гетерогенных и гомогенных составляющих загрязнений. Методы очистки от гетерогенных нерастворимых загрязнений зависят от природы взаимодействия с растворителем и геометрических размеров частиц. Грубодисперсные частицы с размерами  $10^{-1}$ – $10^{-5}$  см (суспензии и эмульсии) под действием гравитационных сил тяжести постепенно самопроизвольно оседают на дно или всплывают на поверхность воды. Тонкодисперсные коллоидные частицы с размерами  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  см могут находиться во взвешенном состоянии длительное время (от нескольких часов до нескольких суток). Источниками гетерогенных загрязнений являются продукты очистки поверхности деталей до нанесения гальванопокрытия, осадкообразования в ходе процессов химического и электрохимического нанесения металлов и обезвреживания сточных вод.

Гомогенную составляющую сточных вод составляют молекулярно растворимые вещества (ПАВ, органические красители, пластификаторы, смачиватели и растворители др.) с размерам частиц  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  см и вещества, диссоциирующие в воде на ионы (соли, кислоты и основания) со степенью дисперсности менее  $10^{-7}$  см.

Качественная очистка сложных гетерогенно-гомогенных водных сред может быть достигнута только комплексным применением разнообразных по природе и технологии методов водообработки (механических, физико-химических и биохимических).

В табл. 5 приведена классификация основных физико-химических методов очистки сточных вод,

Таблица 5. Классификация методов очистки сточных вод

| Лекция 4                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Основные физико-химические методы обработки и обезвреживания жидких отходов                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                        |
| Химические                                                                                                                                                                                            | Физико-химические                                                                                                                                                                                                                                 | Мембранные                                                                                                                                                                                                         | Электро-химические                                                                                                                                                                                                      | Сорбционные                                                                                                                                                            |
| <input type="checkbox"/> осаждение нерастворимых соединений<br><input type="checkbox"/> окисление<br><input type="checkbox"/> восстановление<br><input type="checkbox"/> коррекция pH (нейтрализация) | <input type="checkbox"/> коагуляция<br><input type="checkbox"/> флокуляция<br><input type="checkbox"/> седиментация<br><input type="checkbox"/> флотация<br><input type="checkbox"/> УФ-обработка<br><input type="checkbox"/> магнитная обработка | <input type="checkbox"/> фильтрация<br><input type="checkbox"/> микрофильтрация<br><input type="checkbox"/> ультрафильтрация<br><input type="checkbox"/> нанофильтрация<br><input type="checkbox"/> обратный осмос | <input type="checkbox"/> электрокоагуляция<br><input type="checkbox"/> электрофлотация<br><input type="checkbox"/> электролиз<br><input type="checkbox"/> электродиализ<br><input type="checkbox"/> электрокоррекция pH | <input type="checkbox"/> сорбция на ионитах<br><input type="checkbox"/> сорбция на природных сорбентах<br><input type="checkbox"/> сорбция на АУ (органич. соединений) |

**Технология обработки воды** → **Использование нескольких методов** для решения поставленной задачи (водоподготовка, водоочистка, водооборот, ...)

Основные методы очистки сточных вод гальванических производств приведены в табл. 6. Здесь же указана целесообразность оптимального и эффективного использования методов.

Таблица 6. Методы очистки сточных вод гальванических производств\*)

| Методы очистки сточных вод       | Химический состав сточных вод |                   |                 |                 |
|----------------------------------|-------------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|
|                                  | Кислотно-щелочные             | Металл-содержащие | Циан-содержащие | Хром-содержащие |
| Реагентные                       | +                             | +                 | +               | +               |
| Ионообменные                     | +                             | +                 | +               | +               |
| Электрохимические:<br>электролиз | —                             | +                 | +               | +               |

|                          |   |   |   |   |
|--------------------------|---|---|---|---|
| <i>электрокоагуляция</i> | + | + | – | + |
| <i>электродиализ</i>     | – | + | + | – |
| <i>Мембранные:</i>       |   |   |   |   |
| <i>обратный осмос</i>    | – | + | – | + |
| <i>ультрафильтрация</i>  | – | + | + | + |
| <i>Сорбционные</i>       | – | – | + | + |

\*) “+” используется для очистки; “–” не используется

Как показывает практика очистки сточных вод, ни один из указанных методов самостоятельно не обеспечивает в полной мере выполнения современных требований, таких как:

- очистка до норм ПДК, особенно по ионам тяжёлых металлов;
- невысокая себестоимость очистки;
- малогабаритность очистных установок;
- утилизация химических продуктов (кислот, щелочей, металлов).

Одним из путей выхода из данной ситуации является комплексное применение разнообразных по природе и технологии методов очистки сточных вод.

При объёмах сточных вод до 30м<sup>3</sup> целесообразно использовать электрохимические и мембранные методы, а при объёмах стоков более 30м<sup>3</sup> – сочетание нескольких методов (реагентный и ионный обмен, реагентный и электрофлотация и т. д.).

Целесообразность выбора того или иного метода и схемы очистки сточных вод зависит от состава и объёма стоков, концентрации загрязнений, медико-биологических и технологических требований к очищенной воде, необходимости регенерации, утилизации и повторного использования воды и ценных компонентов, требуемых материальных и энергетиче-

ских ресурсов, экономических показателей и соответствия определенному уровню экологических требований.

Технические и экономические требования к степени и критериям очистки жидких отходов в первую очередь зависят от типа системы водоотведения очищенных сточных вод гальванических производств. В прямоточных (незамкнутых) системах сбрасываемые в канализацию сточные воды должны соответствовать санитарным нормам. В оборотных (замкнутых) системах допускается менее жёсткая очистка до технически допустимых концентраций, установленных для повторного применения очищенной воды в технологических процессах.

В следующих разделах будут рассмотрены технологии, конструкции оборудования, очистных сооружений и методы их расчёта, применяемые на различных этапах механической и физико-химической очистки сточных вод.

## Механические методы очистки сточных вод

Механическая очистка применяется для выделения из сточных вод нерастворимых минеральных и органических примесей. Обычно механическая очистка предшествует биологическому, физико-химическому или другому методу очистки. Она обеспечивает выделение взвешенных веществ до 90–95% и снижение нерастворимых органических загрязнений (по показателю ХПК) до 20–25%.

Стандартная схема механической очистки на современных очистных сооружениях состоит из процеживания через решётки, пескоулавливания, отстаивания и фильтрования.

*В ряде случаев возможно применение и других устройств, таких как осветлители, нефтеловушки, осадительные центрифуги и жидкостные сепараторы.*

В сооружениях для механической очистки производственных сточных вод сначала отделяют наиболее крупные загрязнения и тяжёлые взвеси, а на заключительном этапе – основную массу тонкодиспергированных загрязнений.

С целью обеспечения надёжной работы сооружений механической очистки рекомендуется применять не менее двух рабочих единиц основного технологического оборудования – решёток, песколовок, усреднителей, отстойников или фильтров.

Схема механической очистки сточных вод представлена на рис. 1.

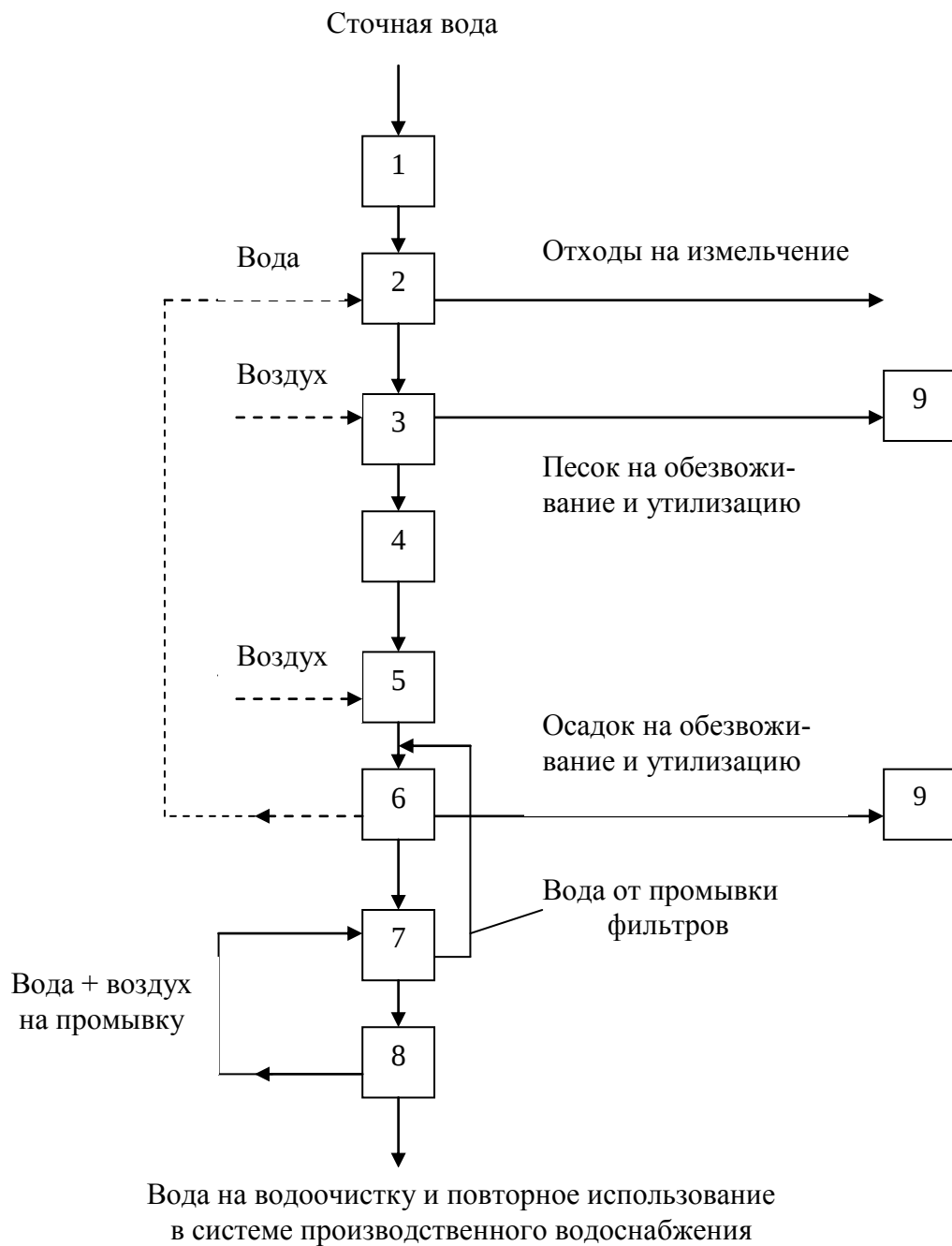


Рис. 1. Схема механической очистки производственных сточных вод: 1 – приёмная камера; 2 – решётки механические; 3 – песколовки; 4 – водоизмерительное устройство (лоток Вентури); 5 – усреднители; 6 – отстойники; 7 – барабанные сетки и песчаные фильтры или каркасно-засыпные фильтры; 8 – насосная станция; 9 – сооружения для обезвоживания осадка

Основными сооружениями механической очистки сточных вод являются решётки 2 для задержания крупных загрязнений органического и минерального происхождения, песколовки 1 для выделения тяжёлых минеральных примесей (главным образом песка), усреднители 5 расхода сточных вод и концентрации загрязняющих их веществ, отстойники 6 для выделения нерастворимых примесей, фильтры 7 для более полного осветления воды и сооружения для обезвоживания осадка 9.

Для измельчения твёрдых отходов, снятых с решёток используют дробилки. В качестве сооружений для обезвоживания осадка применяют фильтр-прессы или центрифуги.

## Процеживание

Процеживание сточных вод осуществляют путём их пропускания через *решётки* (рис. 2) с целью извлечения из них крупных примесей, которые могут засорить трубы и каналы.

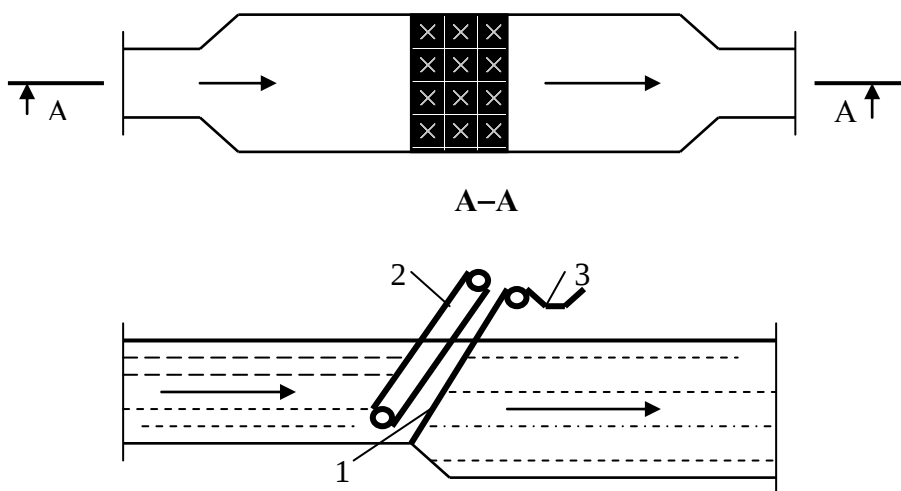


Рис. 2. Схема решётки механической: 1 – решётка из металлических стержней; 2 – механизм для снятия задержанных решёткой загрязнений; 3 – транспортер для подачи задержанных загрязнений в дробилку

Решётка представляет собой металлическую раму, внутри которой установлен ряд параллельных стержней, поставленных на пути движения сточных вод. Расстояние между стержнями обычно составляет 16 мм. Снятые отходы по транспортеру отправляются в дробилку. Измельченные отходы сбрасывают в поток сточной воды за решёткой или направляют на переработку.

В последнее время получили распространение решётки, совмещенные с дробилками, позволяющие извлекать и измельчать примеси без извлечения их из сточных вод.

## **Пескоулавливание**

Из общего количества загрязнений, содержащихся в сточной воде, 5–10% составляют нерастворённые минеральные загрязнения, из них 70–90% – песок. Наличие песка в сточной воде и в осадке отрицательно влияет на работу очистных сооружений, приводит к быстрому износу насосов и очистительного оборудования, затрудняет выгрузку осадка из сооружений и транспортирование его по трубам. Пескоулавливание осуществляют путём пропускания сточных вод через песколовки, позволяющие отделять от воды минеральные частицы размером более 200 мкм. Их устанавливают при производительности очистных сооружений свыше 100 м<sup>3</sup>/сут.

В зависимости от характера движения воды песколовки подразделяются на горизонтальные с круговым и прямолинейным движением воды, вертикальные и с вращательным движением воды (аэрируемые и тангенциальные).

*Горизонтальные песколовки* представляют собой уширенные каналы, в которых под действием силы тяжести песок выпадает в осадок. Скорость течения воды составляет 0,15–0,3 м/с. Продолжительность пребывания воды в сооружении 0,5–1 мин. Производительность горизонтальных песколовок с круговым движением воды составляет 1400–70000 м<sup>3</sup>/сут, а с прямолинейным движением воды 70000–280000 м<sup>3</sup>/сут.

Схема горизонтальной песколовки с прямолинейным движением воды представлена на рис. 3. Она работает следующим образом. Поток сточной воды поступает в неё через входной патрубок. Осаждающиеся в процессе движения воды твёрдые частицы скапливаются в шламосборнике и на дне песколовки. Очищенная сточная вода удаляется через выходной патрубок и направляется на дальнейшую обработку.

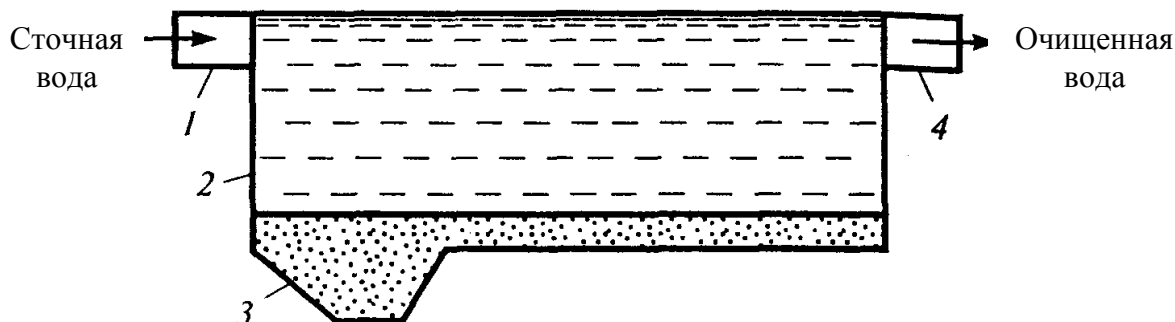


Рис. 3. Схема горизонтальной песколовки с прямолинейным движением воды: 1 – входной патрубок; 2 – корпус песколовки; 3 – шламосборник (песковой приемок), 4 – выходной патрубок

Вертикальные песколовки представляют собой цилиндрические или призматические резервуары с подводом воды в основание сооружения. Вода в вертикальных песколовках движется вертикально вверх. Скорость восходящего потока равна 0,02–0,05 м/с, а продолжительность пребывания воды в песколовке 2–2,5 мин.

Тангенциальные песколовки имеют форму круглую в плане с подводом воды по касательной к наружной стенке сооружения. Таким образом вода приобретает дополнительное вращательное и винтовое движение, что способствует более интенсивному выпадению песка из сточной воды. При этом органические загрязнения с малой плотностью поддерживаются во взвешенном состоянии и не выпадают в осадок.

Аэрируемые песколовки представляют собой удлиненные резервуары, по одной стенке которых установлены аэраторы. Аэрация жидкости создаёт вращательное движение воды в песколовке. Вращательное и поступательное движения образуют винтовое движение потока. Постоянство скоростей движения и вращательное движение воды исключают выпадение в осадок органических примесей. Благодаря этому время пребывания воды в них можно значительно увеличить, что будет способствовать улав-

ливанию песка с диаметром частиц менее 0,25 мм и повышению эффекта работы песколовки.

Аэрируемые песколовки применяются для выделения из сточной воды минеральных частиц гидравлической крупностью 13–18 мм/с. Скорость течения воды в них составляет 0,08–0,12 м/с.

Ниже приведён примерный фракционный состав песка, содержащегося в сточной воде:

| Диаметр частиц песка, мм    | >1 | 0,5–1 | 0,25–0,5 | <0,25 |
|-----------------------------|----|-------|----------|-------|
| Фракционный состав песка, % | 5  | 15    | 30       | 59    |

Если в осадке из песколовки содержится больше 30% песка фракции меньше 0,25 мм, то можно считать, что песколовка работает удовлетворительно. Меньшее содержание этой фракции песка в осадке говорит о том, что в песколовке песок задерживается недостаточно полно и часть его вынесена на последующие очистные сооружения.

## Усреднение

Поступление на очистные сооружения производственных сточных вод с постоянным расходом и усредненной концентрацией загрязнений позволяет повысить эффективность и надежность работы устройств механической, биологической и физико-химической очистки, в результате чего достигаются более высокие качественные показатели очищенной воды.

Экономический эффект достигается в связи с выравниванием пиковых концентраций и расходов сточных вод, поступающих на очистку.

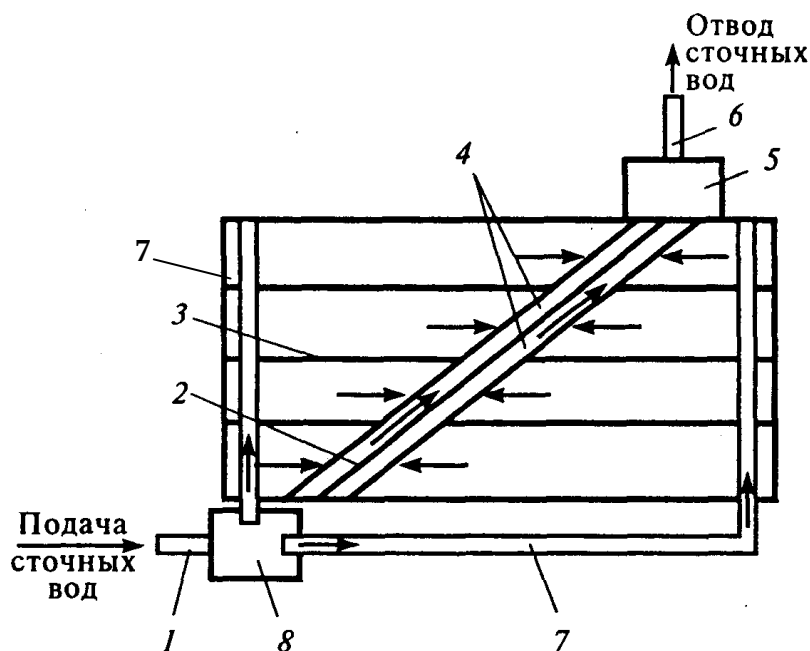


Рис. 4. Схема прямоугольного усреднителя концентрации сточных вод: 1 – входной патрубок; 2 – диагональная перегородка; 3 – коридоры; 4 – сборные лотки; 5 – выпускная камера; 6 – выходной патрубок; 7 – желоб для подачи сточных вод, 8 – распределительный колодезь

Принцип работы данного усреднителя заключается в следующем: сточная вода попадает в распределительный колодезь 8, из которого по желобам 7 направляется в коридоры 3 усреднителя и собирается затем в диагональные сборные лотки 4, и далее поступает в выпускную камеру 5. Эф-

эффективность усреднения по концентрации загрязнений достигается за счёт разного времени поступления отдельных порций сточной воды к сборному лотку. Типовой прямоугольный усреднитель состоит из 4–6 параллельно расположенных коридоров.

Кроме усреднителей с дифференцированием потока сточных вод при очистке стоков применяют усреднители барботажного типа суммарной вместимостью 600, 900, 1200, 1500 и 1800 м<sup>3</sup>, а также радиальные отстойники - усреднители, в которых совмещены процессы отстаивания и усреднения сточной воды по концентрации загрязнений.

## Отстаивание

Для очистки гальванических сточных вод, содержащих суспензии, применяют процесс отстаивания. Суспензии представляют собой неоднородные системы, состоящие из жидкости и взвешенных в ней твёрдых частиц. Для промышленных суспензий принята следующая классификация:

- грубые суспензии с размерами частиц более 100 мкм;
- тонкие суспензии с размерами частиц в пределах 0,5–100 мкм;
- мути с размерами частиц 0,1–0,5 мкм;
- коллоидные растворы с размерами частиц менее 0,1 мкм.

Очистка сточных вод при отстаивании происходит в результате гравитационного осаждения грубо- и тонкодисперсных нерастворимых загрязнений неоднородного или однородного состава с плотностью больше плотности воды, либо в результате всплытия загрязнений с плотностью меньше плотности воды. Степень очистки загрязнений определяется в первую очередь степенью их дисперсности и формой, а также вязкостью сточной воды и разностью плотностей твёрдой и жидкой фаз.

Отстойники – основной элемент каждого очистного сооружения. Их применяют:

- при химической очистке сточных вод;
- при оборотно-повторной системе водопользования;
- при предварительной механической очистке сточных вод.

Условия работы отстойников зависят от типа осадка (зернистый, хлопьевидный), требуемой степени очистки и характера сточных вод. Практическое выражение эти зависимости находят в скорости прохождения сточных вод через отстойник, длительности пребывания в нём сточных вод, гидравлической нагрузке его поверхности.

Скорость прохождения сточных вод через отстойник составляет 1–1,5 м/с при хлопьевидных и 1–5 м/с при зернистых взвешенных веществах. Длительность пребывания сточных вод в отстойниках колеблется от 10–20 мин до 120 мин. За это время в отстойниках выпадает в осадок основная масса взвешенных веществ (40–60%). Увеличение длительности пребывания сточных вод в отстойнике свыше 120 мин лишь незначительно увеличивает эффект удаления взвешенных веществ при значительном увеличении затрат на строительство очистных сооружений. Непременным условием хорошей работы отстойника является обеспечение равномерного прохождения через него сточных вод, что достигается соответствующей конструкцией впускных и выпускных отверстий и подбором оптимального соотношения между основными размерами отстойника.

Для осаждения нерастворимых загрязнений из гальванических сточных вод используют вертикальные, горизонтальные и радиальные отстойники непрерывного действия (проточные). Кроме того, получили распространение тонкослойные (трубчатые и пластинчатые) отстойники. Основные схемы отстойников представлены на рис. 5–9.

*Вертикальные отстойники* (рис. 5) применяют главным образом для осветления сточных вод, содержащих грубодисперсные примеси при расходах сточных вод до 10 000 м<sup>3</sup>/сут. Они имеют диаметр 4,5–9 м. Вертикальный отстойник представляет собой цилиндрический (или квадратный) резервуар с коническим дном. Принцип его действия основан на подводе сточной воды по центральной трубе в нижнюю часть отстойника и последующем изменении направления движения воды на вертикальное снизу вверх. При этом одновременно резко и значительно падает скорость движения до тех пор, пока не станет меньше скорости осаждения частиц. Вверху вдоль периметра отстойника помещается переливной жёлоб, через который стекает осветленная вода. Высота зоны осаждения 4–5 м. Осадок из отстойной части удаляется самотёком. Эффективность отстаивания составляет 40–50%.

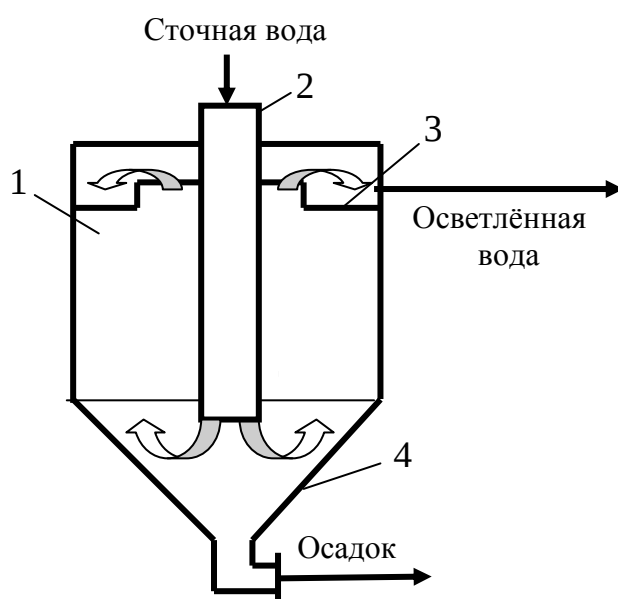


Рис. 5. Схема вертикального отстойника: 1 – проточная часть; 2 – центральная труба; 3 – переливной жёлоб; 4 – отстойная часть

Горизонтальные отстойники (рис. 6) применяют для осаждения взвешенных веществ из сточных вод, прошедших решётки и песколовки.

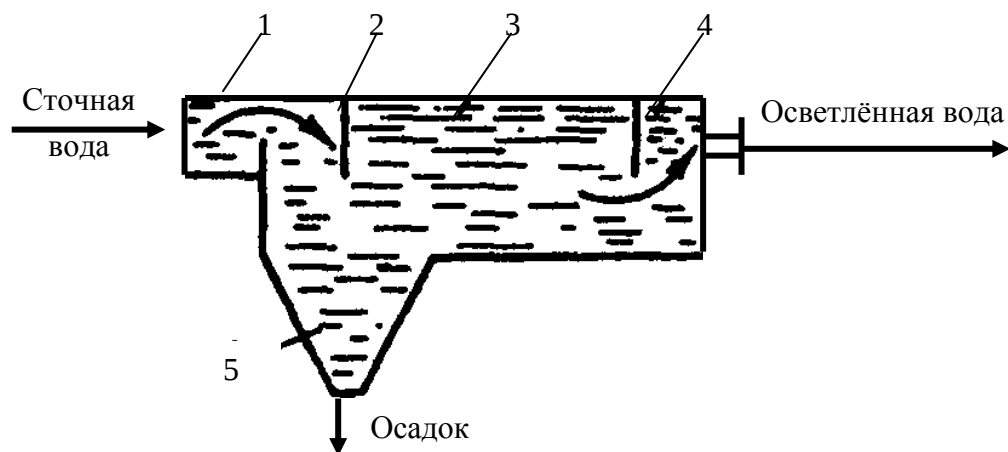


Рис. 6. Схема горизонтального отстойника: 1 – входной лоток; 2 – поперечный лоток; 3 – отстойная камера; 4 – выходной лоток; 5 – приямок

Горизонтальные отстойники – это прямоугольные резервуары, имеющие два или более одновременно работающих отделения. Вода движется с одного конца отстойника к другому. Указанные отстойники рекомендуется применять при расходах сточных вод более  $10\,000\text{ м}^3/\text{сут.}$  Высота зоны осаждения  $H=1,5\text{--}4\text{ м}$ , длина  $(8\text{--}12)H$ , а ширина  $3\text{--}6\text{ м}$ . Равномерное распределение сточной воды достигается при помощи поперечного лотка. Эффективность отстаивания достигает 60%, что превышает аналогичную характеристику для вертикальных отстойников на 10–20%.

*Радиальные отстойники* (рис. 7) применяют при очистке сточных вод при расходах свыше 20000 м<sup>3</sup>/сут. Они представляют собой круглые резервуары диаметром 15–50 м. Сточная вода подводится в центральную часть, откуда растекается радиально по направлению к окружности. Осадок с дна отстойника сгребается в бункер, как правило, с помощью вращающихся скребков. Глубина проточной части радиального отстойника составляет 1,5–5 м, а отношение диаметра к глубине от 6 до 30. Обычно используют отстойники диаметром. Эффективность отстаивания составляет 60%.

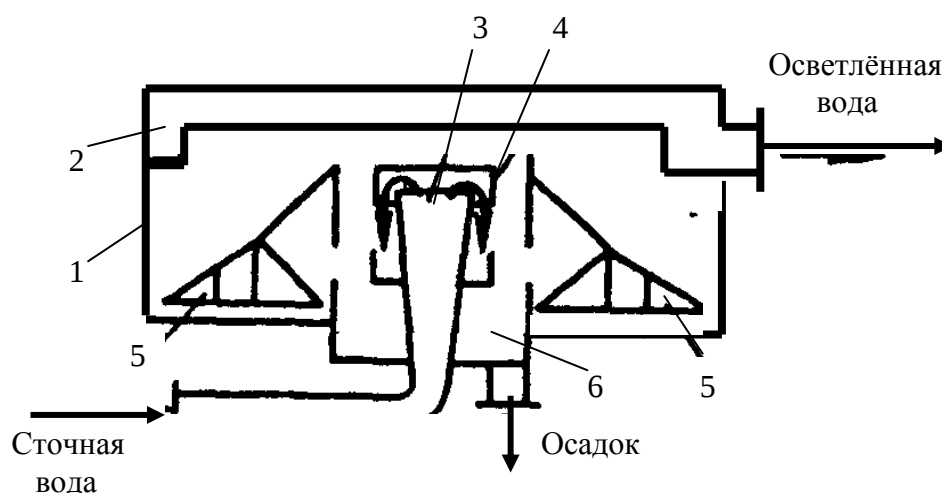


Рис. 7. Схема радиального отстойника: 1 – корпус; 2 – жёлоб; 3 – распределительное устройство; 4 – перегородка; 5 – скребковый механизм для перемещения осадка; 6 – бункер для осадка

Пластинчатые отстойники (рис. 8) имеют в корпусе ряд параллельно установленных наклонных пластин. Вода движется между пластинами, а осадок сползает вниз в осадкоприёмник. Указанные отстойники наиболее эффективно использовать для осветления высококонцентрированных сточных вод. Эффективность очистки достигает 80–85%.

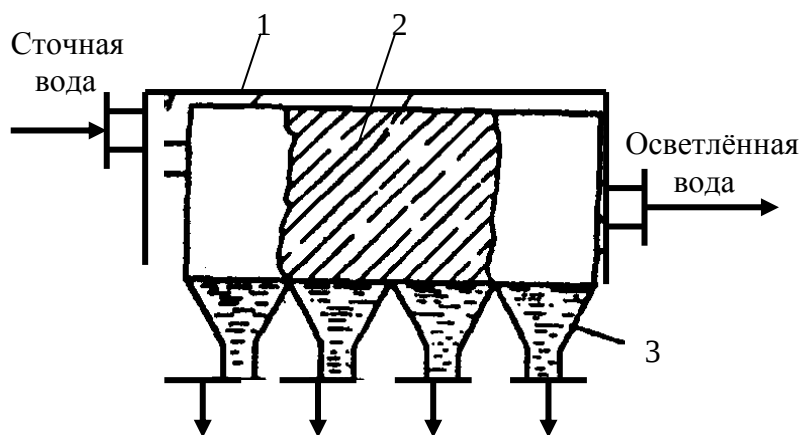


Рис. 8. Схема пластинчатого отстойника: 1 – корпус; 2 – пластины; 3 – осадкоприёмник

При малой глубине отстаивания процесс протекает за короткое время (4–10 мин), что позволяет уменьшить размеры отстойников.

Трубчатый отстойник с малым наклоном трубок (рис. 9, а) работает периодически, т.е. сначала проводят отстаивание, а затем промывку трубок от осадка. Такие отстойники используют для осветления сточных вод с небольшим содержанием взвешенных веществ при расходах 100–10000 м<sup>3</sup>/сут. Эффективность очистки достигает 80–85%.

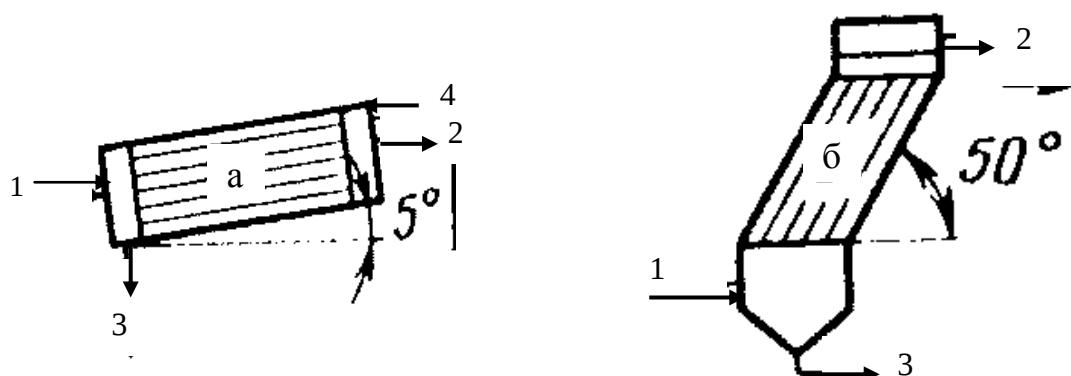


Рис. 9. Схема трубчатого отстойника: с малым наклоном трубок (а); с большим наклоном трубок (б): 1 – подвод сточной воды; 2 – отвод очищенной воды; 3 – отвод осадка; 4 – подвод промывной воды

Кроме отстойников для механической очистки воды наиболее часто используют *осветлители*. Принципиальная схема представлена на рис. 10. Вода с коагулянтom поступает в нижнюю часть осветлителя. Хлопья коагулянта и увлекаемые им твёрдые частицы поднимаются восходящим потоком воды до тех пор, пока скорость выпадения их не станет равной скорости восходящего потока (рис. 10, линия А—А). Выше этой линии образуется слой взвешенного осадка, через который фильтруется осветлённая вода.

Осадок удаляется в осадкоуплотнитель, в котором из-за отсутствия восходящего движения потока он отстаивается, частично обезвоживается и удаляется по специальному трубопроводу.

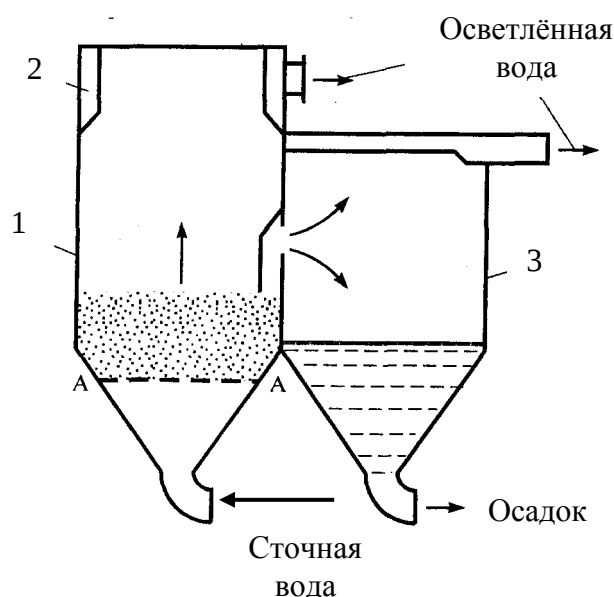


Рис. 10. Схема осветлителя с взвешенным слоем осадка: 1 – осветлитель; 2 – жёлоб; 3 – осадко-уплотнитель

Эффективность очистки сточных вод в осветлителях достигает 75%. Пропускная способность осветлителя диаметром 6 м при продолжительности пребывания в нем сточной воды 1,5 ч –  $85 \text{ м}^3/\text{ч}$ , а осветлителя диаметром 9 м –  $190 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

## Фильтрация

Фильтрация – разделение суспензий в специальных аппаратах – фильтрах, снабжённых пористыми фильтровальными перегородками, которые пропускают жидкость, но задерживают твёрдую фазу. Движущая сила процесса – разность давлений  $\Delta p$  по обе стороны фильтровальной перегородки.

Методом фильтрации осуществляются следующие основные процессы:

**разделение суспензий** – отделение содержащихся в них твёрдых частиц, отлагаемых на фильтровальной перегородке (осадок), через которую проходит подавляющее количество сточной воды (фильтрат);

**сгущение суспензий** – повышение в них концентрации твёрдой фазы путём удаления через фильтровальную перегородку некоторой части сточной воды;

**осветление сточной воды** – очистка от содержащегося в ней небольшого количества тонких взвесей

**промывка осадка** – замена фильтрата в порах осадка чистым растворителем;

**обезвоживание осадка** – удаление жидкой фазы (фильтрата или промывной жидкости) из пор осадка.

## **Химические (реагентные) методы очистки сточных вод**

Для очистки сточных вод гальванических производств наиболее часто применяют химические методы. К ним относят следующие: нейтрализация, химическое осаждение, окисление и восстановление. Все эти методы связаны с применением в процессах водоочистки химических веществ или реагентов (кислоты, щёлочи, коагулянты, флокулянты, окислители и т.п.).

Химическая очистка может применяться как самостоятельный метод перед подачей сточных вод в систему оборотного водоснабжения, так и перед спуском их в водные объекты. Кроме того, химические методы в ряде случаев целесообразно применять для предварительной очистки стоков перед сорбционной, мембранной, биологической или другими методами, а также в системах локальной очистки. Химическая обработка находит применение и как метод извлечения из сточных вод различных компонентов, и в первую очередь тяжёлых металлов.

### **Нейтрализация**

Для предупреждения коррозии трубопроводов, оборудования очистных сооружений, нарушения биохимических процессов в биологических системах очистки и в водоёмах гальванические сточные воды, содержащие кислоты и щёлочи, перед сбросом их в водные объекты или перед последующим использованием в технологических процессах нейтрализуют.

Наиболее типичная реакция нейтрализации в водных средах происходит между гидратированными ионами водорода и ионами гидроксила:



В результате реакции нейтрализации активная реакция водной среды (рН) приближается к 7.

При выпуске сточных вод в городскую канализацию или в водоём нейтральными считаются смеси с рН 6,5–7,5. Если очищенные воды подаются в систему оборотного водоснабжения, то требования к рН среды зависят от специфики технологических процессов.

Наиболее часто гальваностоки загрязнены минеральными кислотами: соляной  $\text{HCl}$ , серной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , азотной  $\text{HNO}_3$ , а также их смесями. Значительно реже в сточных водах встречаются фосфорная  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , плавиковая  $\text{HF}$ , хромовая  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , а также органические кислоты. Обычно концентрация кислот в сточных водах не превышает 10%, но иногда встречаются и более концентрированные смеси.

При химической очистке применяют следующие способы нейтрализации гальванических сточных вод:

- взаимная нейтрализация кислых и щелочных сточных вод;
- нейтрализация реагентами;
- фильтрование сточных вод через нейтрализующие материалы.

Выбор способа нейтрализации сточных вод зависит от многих факторов: вида и концентрации кислот и щелочей, содержащихся в сточных водах, расхода и режима поступления стоков, наличия реагентов для нейтрализации стоков, местных условий и т.п. Поскольку в сточных водах практически всегда присутствуют ионы металлов, то при нейтрализации они образуют труднорастворимые соединения, выпадающие в осадок, количество и состав которого зависит от концентрации и химического состава сточных вод, вида и расхода используемых для нейтрализации реагентов.

**Нейтрализация реагентами.** При избытке кислых или щелочных компонентов сточных вод для их нейтрализации добавляют соответствующие реагенты, которые выбирают в зависимости от вида кислотных или щелочных компонентов и их концентрации, а также растворимости соединений, образующихся в результате химических реакций. Для нейтрализации минеральных кислот могут быть использованы любые щелочные реагенты:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (аммиачная вода),  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ , доломит и другие соединения, а также отработанные щелочные растворы гальванопроизводства. При нейтрализации сточных вод, содержащих щёлочи, используют различные минеральные кислоты, но чаще всего серную кислоту в виде 5–10%-го раствора.

## Химическое осаждение

Известно, что соединения условно можно разделить на растворимые и практически нерастворимые. Растворимость первых составляет примерно 1 г вещества в 100 мл растворителя (воды), а вторых – менее 0,1 г вещества в 100 мл растворителя. Соединения, занимающие промежуточное положение между ними, называют малорастворимыми или труднорастворимыми.

К труднорастворимым соединениям относятся:

- гидроксиды металлов за исключением гидроксидов щелочных металлов, аммония и бария;
- средние карбонаты и фосфаты за исключением соответствующих соединений щелочных металлов;
- сульфиды металлов, кроме сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов.

При выборе реагентов для выделения загрязнений из воды в виде осадков необходимо исходить из растворимости  $S$  (г/л или моль/л) образующихся соединений, которая может быть охарактеризована произведением растворимости ПР. Чем меньше значение ПР соединения, тем больше равновесие смещается в сторону его образования.

Присутствие в сточной воде избытка общего катиона в 100–1000 раз уменьшает растворимость соединения, в то время как солевой эффект, приводящий к увеличению растворимости соединения, сказывается в гораздо меньшей степени (в 1–2 раза).

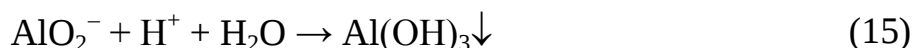
## Очистка от соединений тяжёлых металлов

Сточные воды перед выпуском в канализацию освобождают от ионов металлов. Для выделения металлов в виде гидроксидов из кислых сточных вод используются те же реагенты, что и при нейтрализации. При этом протекают следующие реакции:



При осаждении ионов кадмия, цинка, свинца, меди, никеля, олова, алюминия, железа и других металлов из кислых вод гидроксидом натрия преимущественно образуются труднорастворимые гидроксидные осадки в виде основных солей металлов, например  $\text{MeSO}_4 \cdot \text{Me}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Алюминий, цинк и некоторые другие металлы, обладающие амфотерными свойствами, могут содержаться в виде анионов в щелочных сточных водах. Для их удаления используют растворы кислот. При этом образуются осадки гидроксидов этих металлов согласно следующим уравнениям реакций:



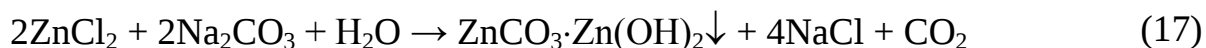
Значения рН, соответствующие началу и окончанию осаждения гидроксидов металлов, представлены в табл. 10. Величина рН среды влияет не только на выпадение металла в осадок, но и на физические и химические свойства осадка, его растворимость. В многокомпонентных сточных водах значения рН, соответствующие началу и окончанию осаждения гидроксидов, существенно возрастают.

Необходимо указать, что эффективнее совместное осаждение двух или нескольких металлов при одной и той же величине pH, чем осаждение каждого металла в отдельности. Это связано с образованием смешанных гидроксидов металлов и с адсорбционными процессами на их поверхности.

**Таблица 10. Величины pH осаждения гидроксидов, их растворимости и остаточная концентрация ионов металлов**

| Вид катиона               | Значения pH      |                  | Растворимость, моль/л | Остаточная концентрация иона металла, мг/л |
|---------------------------|------------------|------------------|-----------------------|--------------------------------------------|
|                           | Начало Осаждения | Полное осаждение |                       |                                            |
| Железо $\text{Fe}^{3+}$   | 2,3              | 4,1              | $1,8 \cdot 10^{-9}$   | 0,0001                                     |
| Цинк $\text{Zn}^{2+}$     | 6,4              | 9,3              | $1,2 \cdot 10^{-6}$   | 0,008                                      |
| Хром $\text{Cr}^{3+}$     | 4,9              | 6,8              | $0,4 \cdot 10^{-8}$   | 0,002                                      |
| Никель $\text{Ni}^{2+}$   | 7,7              | 10               | $0,8 \cdot 10^{-5}$   | 0,47                                       |
| Алюминий $\text{Al}^{3+}$ | 4,1              | 5,2              | $0,44 \cdot 10^{-8}$  | 0,00012                                    |
| Кадмий $\text{Cd}^{2+}$   | 8,2              | 9,7              | $1,8 \cdot 10^{-5}$   | 2                                          |
| Медь $\text{Cu}^{2+}$     | 5,5              | 9,5              | $0,52 \cdot 10^{-7}$  | 0,0033                                     |

Ионы тяжёлых металлов могут осаждаться не только в виде гидроксидов, но и гидроксид-карбонатов (в случае использования для осаждения реагентов, содержащих в своём составе карбонатные ионы), например:



Кроме того, возможно образование труднорастворимых карбонатов тяжёлых металлов:



Если при обработке щелочными реагентами сточных вод, содержащих тяжёлые металлы, теоретические остаточные концентрации ионов металлов в воде для большинства металлов составляют менее 0,01 мг/л (исключение составляют лишь кадмий и никель (табл. 10), то на практике остаточные концентрации ионов металлов в воде в 100÷500 раз больше и составляют 1–5 мг/л. Это объясняется следующими причинами:

- для  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  – значительным отклонением величины рН полного осаждения гидроксидов (4,1 и 5,2 соответственно) от величины рН стоков в реакторе-нейтрализаторе (8,5–9);

- для  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  – большой склонностью к комплексообразованию в избытке щелочей. Так, рН начала растворения  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  – 12;  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  – 10,5;

- для  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  – недостаточной величиной константы устойчивости соответствующих гидроксидов –  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ;

- для  $\text{Cu}^{2+}$  – образованием комплексных соединений (особенно с часто присутствующими в сточных водах аммиачными и пирофосфатными ионами), затрудняющих осаждение металлов при нейтрализации и способствующих растворению уже выпавших гидроксидов меди с образованием других соединений (например, купритов  $\text{NaHCuO}_2$ ).

Для очистки сточных вод, содержащих комплексные соединения металлов, универсальных способов нет. В одних случаях их удаётся выделить в виде труднорастворимых соединений осаждением, в других – используют окисление или восстановление.

В том случае, когда требуется более глубокая степень очистки, тяжёлые металлы рекомендуется выделять в виде фосфатов или сульфидов. Это связано с тем, что ПР фосфатов и сульфидов металлов значительно меньше ПР гидроксидов соответствующих металлов (табл. 11).

**Таблица 11.Произведение растворимости ПР гидроксидов, фосфатов  
и сульфидов металлов**

| Катионы          | Соединения                   | ПР                   |
|------------------|------------------------------|----------------------|
| $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Cu}(\text{OH})_2$     | $5,1 \cdot 10^{-20}$ |
|                  | $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ | $1,3 \cdot 10^{-37}$ |
|                  | $\text{CuS}$                 | $8,5 \cdot 10^{-45}$ |
| $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Ni}(\text{OH})_2$     | $2 \cdot 10^{-15}$   |
|                  | $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ | $5,3 \cdot 10^{-31}$ |
|                  | $\text{NiS}$                 | $1,4 \cdot 10^{-24}$ |
| $\text{Zn}^{2+}$ | $\text{Zn}(\text{OH})_2$     | $7,1 \cdot 10^{-18}$ |
|                  | $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ | $9,1 \cdot 10^{-33}$ |
|                  | $\text{ZnS}$                 | $3,4 \cdot 10^{-28}$ |

Для двухвалентного катиона металла реакция образования сульфида может быть записана следующим образом:



В качестве осадителя обычно используют  $\text{Na}_2\text{S}$ , реже –  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

При осаждении металлов в виде фосфатов используют реагенты, содержащие в своём составе фосфат-ионы.

Осаждение металлов в виде сульфидов и фосфатов происходит при более низком значении pH, чем осаждение в виде гидроксидов. Например, сульфид цинка начинает осаждаться при  $\text{pH} = 2,5$ , фосфат цинка при  $\text{pH} = 3,2$ , тогда как гидроксид цинка при  $\text{pH} = 6,4$ .

При использовании в качестве реагента сульфида натрия следует строго нормировать его добавление, так как избыток сульфид-ионов в очищенной воде резко увеличивает экологическую опасность стоков (ПДК

сульфид-ионов 0,005 мг/л, что значительно ниже, чем для большинства ионов металлов). Поэтому рекомендуется проводить двухступенчатую очистку воды, предусматривающую предварительную нейтрализацию щёлочью с последующим осаждением металлов фосфатом натрия.

Существуют методы осаждения катионов тяжёлых металлов в виде труднорастворимых соединений, в основе которых лежат окислительно-восстановительные реакции. Примером является способ выделения из сточных вод ионов двухвалентного кобальта ( $\text{Co}^{2+}$ ) с использованием органического реагента – этилксантогената калия  $\text{KSCSOC}_2\text{H}_5$ . Ионы  $\text{Co}^{2+}$  в процессе осаждения окисляют до  $\text{Co}^{3+}$  двухвалентной медью, которая при этом восстанавливается до одновалентной и осаждается этилксантогенатом по реакции:



В осадок переходят смешанные этилксантогенаты меди и кобальта.

Все сульфиды, фосфаты и многие гидроксиды тяжёлых металлов образуют устойчивые коллоидные системы, поэтому для интенсификации процесса их осаждения в сточные воды добавляют коагулянты и флокулянты. В качестве коагулянтов чаще всего применяют сульфаты алюминия или трёхвалентного железа. Расширению оптимальных режимов коагуляции по pH способствуют флокулянты. Они также в несколько раз увеличивают скорость выпадения осадков тяжёлых металлов. Чаще всего в качестве флокулянта используют полиакриламид (ПАА), который обычно вводят в раствор в количестве 0,1–10 г/м<sup>3</sup> очищаемой воды.

Технологическая схема реагентной очистки сточных вод, содержащих ионы тяжёлых металлов, приведена на рис. 31.

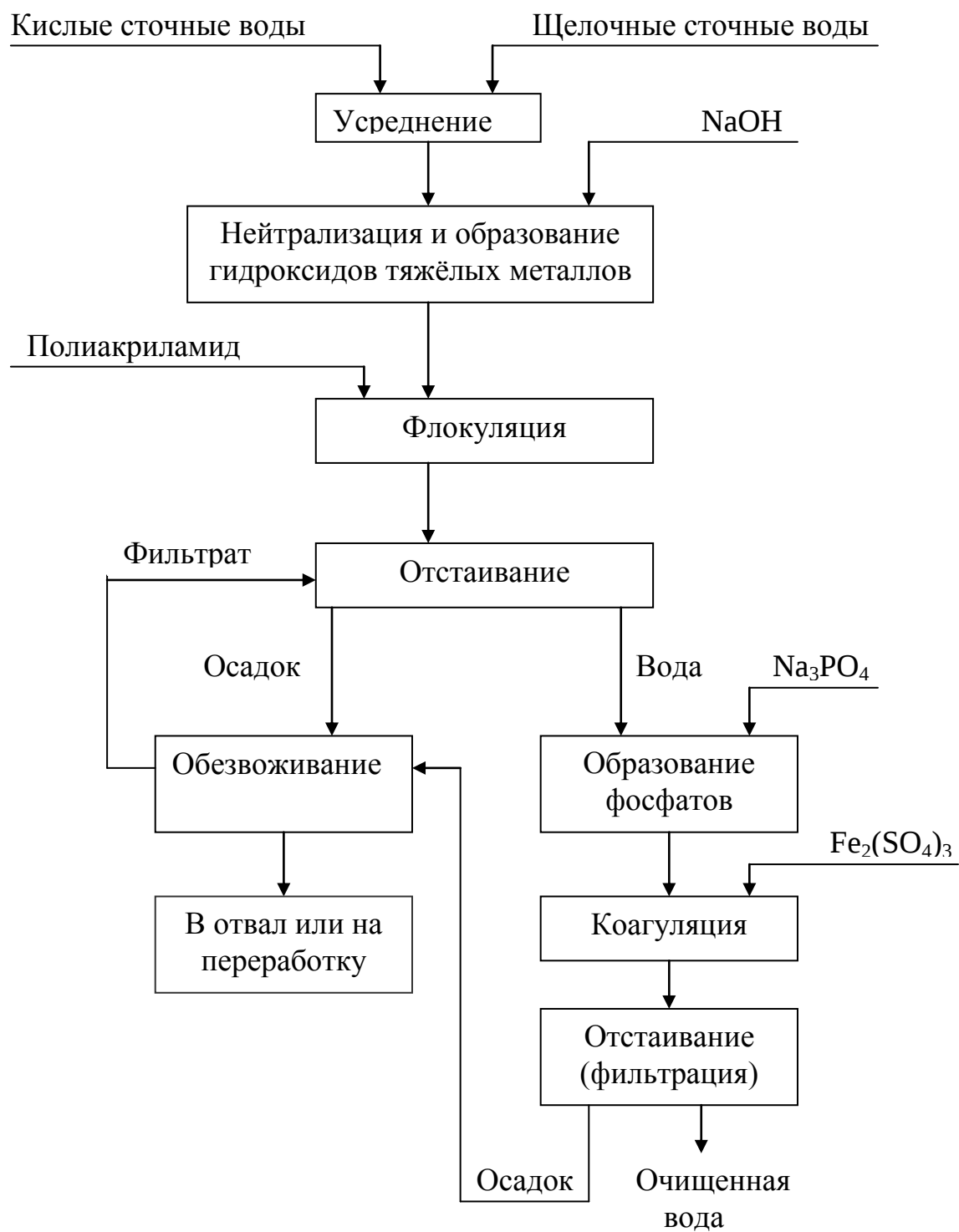


Рис. 31. Технологическая схема реагентной очистки сточных вод, содержащих ионы тяжёлых металлов

## Очистка от фторидов

Фторсодержащие сточные воды образуются при травлении легированных сталей и сплавов растворами, содержащими плавиковую кислоту и фторид натрия, а также при нанесении сплавов Sn-Pb и Sn-Ni и электролитов, содержащих фториды. Очистку стоков от фторид-ионов осуществляют переводом их в малорастворимые в воде соединения, выпадающие в осадок. Для этой цели могут быть использованы в первую очередь гидроксид кальция (известь) и малорастворимые в воде соли кальция (например, хлорид кальция). При этом образуется осадок фторида кальция:



Однако растворимость в воде фторида кальция при температуре 20°C составляет  $\approx 17$  мг/л, вследствие чего остаточная концентрация фторид-иона в обработанной воде составляет 8–9 мг/л. Поэтому обработку сточных вод обычно проводят в две ступени. На первой ступени сточные воды обрабатывают гидроксидом кальция и отделяют образовавшийся осадок. На второй ступени сточные воды обрабатывают раствором сульфата алюминия при pH 4,5–5,5. В этом случае происходит образование гидроксифторидных комплексов состава  $\text{Al}(\text{OH})_{3-x}\text{F}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Остаточная концентрация фторид-иона в обработанной воде после второй ступени составляет 0,5–1,5 мг/л.

Необходимая доза извести в пересчёте на CaO составляет 1,5 мг на 1 мг фторид-иона, сульфата алюминия – 40–50 мг на 1 мг фторид-иона. При pH 5,5–7 расход сульфата натрия увеличивается до 60–100 мг на 1 мг фторид-иона.

Время контакта сточных вод с реагентом на первой ступени составляет не менее 15 мин, на второй ступени – не менее 20 мин. Время осветления сточных вод в отстойниках после обработки на первой и второй сту-

пенях составляет соответственно 2 и 4 ч. После осветления на первой ступени сточные воды подкисляют серной кислотой до pH 4,5–5,5.

При исходной концентрации фторид-ионов в сточной воде, не превышающей 30 мг/л, возможна обработка стока в одну ступень, т.е. с помощью только сульфата алюминия.

Вместо сульфата алюминия в качестве реагентов для химического осаждения фторидов можно использовать соли фосфорной кислоты (например, дигидроортофосфат натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  или суперфосфат кальция  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ) в комбинации с хлоридом или гидроксидом кальция при pH 6–8. В результате реакции образуется осадок фторапатита:



На 1 моль фторид-иона добавляют 5 молей соединений кальция и 3 моля фосфата. Для быстрого образования осадка в качестве затравки целесообразно добавлять к сточным водам измельченный фторапатит или фторид кальция. Выпавший осадок отделяют отстаиванием, фильтрованием или центрифугированием. Остаточная концентрация  $\text{F}^-$  в очищенной воде составляет 0,8–1 мг/л.

Эффективная очистка от соединений фтора при его концентрации в сточной воде до 10 мг/л достигается в последовательном добавлении к сточной воде смеси растворов  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  при pH 3–3,7 в количестве 10 мг на 1 мг фторид-иона.

## **ОЧИСТКА ОКИСЛЕНИЕМ**

Окислительный метод очистки применяют для обезвреживания сточных вод, содержащих токсичные загрязнения (простые и комплексные цианиды, органические красители, фенол и др.)

В результате добавления к сточным водам реагента-окислителя состояние веществ как в реагенте, так и в сточных водах изменяется. Чтобы одно вещество было окислено, другое должно быть восстановлено. Окисление может быть определено как потеря электронов, а восстановление – как приобретение электронов. Степень окисления веществ зависит от рН среды и природы применяемого окислителя. При использовании сильных окислителей ряд органических веществ окисляется полностью до простых соединений –  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др. При использовании умеренных окислителей окисление проходит не полностью. В практике очистки сточных вод используют следующие окислители: хлор и его соединения (газообразный и сжиженный хлор, диоксид хлора, хлорат кальция, гипохлориты кальция и натрия), перманганат калия, пероксид водорода, кислород воздуха, пероксодисерные кислоты, озон, пиролюзит и др. Схематично увеличение окислительной активности вещества может быть представлено в ряду:



Очистка окислителями связана с большим расходом реагентов, поэтому её применяют только в тех случаях, когда вещества, загрязняющие сточные воды, нецелесообразно или невозможно перевести из токсичного соединения в нетоксичное другими способами (например, при очистке от цианидов, нитритов, красителей, фенолов и других соединений).

## Очистка от цианидов

Сточные воды, содержащие цианиды, образуются при нанесении медных, цинковых, кадмиевых и серебряных покрытий из цианистых электролитов. В сточных водах присутствуют простые цианиды (NaCN, KCN, CuCN), комплексные цианиды ( $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$  и другие соединения. Данные о составе цианосодержащих сточных вод, образующихся на автомобильных заводах России, представлены в табл. 12.

Количество цианидов в сточных водах варьируется в широких пределах. Наличие в технологической схеме усреднителей позволяет выравнивать (усреднять) состав сточных вод во времени до средних значений концентрации цианидов  $30 \pm 10$  мг/л. Без усреднителей концентрация цианидов в сточных водах может достигать более 120 мг/л.

**Таблица 12. Состав цианосодержащих сточных вод гальванических цехов автозаводов**

| Загрязняющие вещества         | Концентрация загрязняющих веществ, мг/л |                      |                         |
|-------------------------------|-----------------------------------------|----------------------|-------------------------|
|                               | ЗИЛ<br>(Москва)                         | ГАЗ<br>(Н. Новгород) | ЛИАЗ<br>(Ликино-Дулёво) |
| pH                            | 8,8–11,5                                | 7,8–9,3              | 7,8–9,3                 |
| CN <sup>-</sup>               | 0,22–93,5                               | 24,5–98,8            | 22,4–38,5               |
| CNS <sup>-</sup>              | 0,2–5,3                                 | 0,7–5,2              | 0,2–2,4                 |
| Fe (общее)                    | 0,5–1,5                                 | 2,4–35,7             | 0,5–5,3                 |
| Cu <sup>2+</sup>              | 1,7–2,4                                 | 2,8–30               | 0,05–0,7                |
| Zn <sup>2+</sup>              | 0,39–97,5                               | 2,1–30,4             | 10,4–30                 |
| Cl <sup>-</sup>               | 6,7–145                                 | 22,4–89              | 22,4–89                 |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 90,8–351                                | 150,4–370            | 56–154,3                |

В качестве реагентов-окислителей для обезвреживания цианидов используют соединения, содержащие активный хлор (жидкий хлор  $\text{Cl}_2$ , гипохлорит кальция  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ , гипохлорит натрия  $\text{NaOCl}$ ), перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ , пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , озон  $\text{O}_3$  и др.

**Хлорирование.** Хлор и вещества, содержащие активный хлор, являются наиболее распространёнными окислителями. При введении газообразного хлора в воду образуется происходит его гидролиз с образованием, так называемой хлорной воды, содержащей хлорноватистую и соляную кислоты:

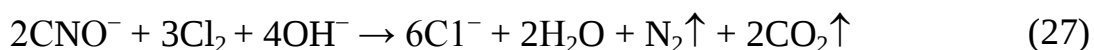


Далее происходит диссоциация хлорноватистой кислоты, причём степень её диссоциации зависит от величины pH. В сильноокислой среде равновесие этой реакции сдвинуто влево и в воде присутствует  $\text{Cl}_2$ . При  $\text{pH} > 4$  молекулярный хлор в воде отсутствует. В области pH 4–6,5  $\text{HOCl}$  практически не диссоциирована, а при  $\text{pH} > 8,5$  она диссоциирована полностью на ион водорода и ион гипохлорита:



Сумма  $\text{Cl}_2 + \text{HOCl} + \text{OCl}^-$  называется свободным *активным хлором*.

Очистка цианосодержащих сточных вод основана на окислении цианид-ионов  $\text{CN}^-$  в менее токсичные (приблизительно в 1000 раз) цианат-ионы  $\text{CNO}^-$  с их последующим окислением до элементарного азота  $\text{N}_2$  и диоксида углерода  $\text{CO}_2$  по следующим реакциям:



При работе с хлорной водой следует иметь в виду, что при гидролизе газообразного хлора происходит подкисление воды и прямое хлорирование цианида с образование высокотоксичного хлорциана:



Поэтому образующуюся HCl необходимо нейтрализовать постоянным добавлением щелочи до pH сточной воды 9–10.

Устройства для окисления цианосодержащих сточных вод газообразным хлором называют *хлораторами*.

Более надёжным и экономически целесообразным способом окисления цианидов является использование в качестве окислителей соединений, содержащих ион гипохлорита: хлорную известь  $\text{CaCl}_2\text{O}$  или гипохлорит кальция  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ . Товарный продукт  $\text{CaCl}_2\text{O}$  (или  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ) растворяют в растворном баке с механическим перемешиванием до 50%-й концентрации по активному хлору. Затем 10%-й раствор разбавляют в расходном баке до концентрации 0,5–1% и дозируют в цианосодержащую сточную воду. Между гипохлорит-ионами и простыми цианидами протекает следующая реакция:

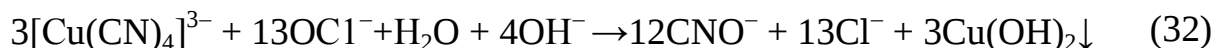


Образующиеся цианаты легко гидролизуются до карбонатов и ионов аммония:



Реакцию окисления цианидов реагентами, содержащими гипохлорит-ион, рекомендуется проводить при pH 10–11. В растворах, содержа-

щих цианид-ионы и медь, одновременно может присутствовать комплекс цианида меди, окисление которого гипохлоритом проходит по реакции:



При окислении комплекса цианида цинка протекает реакция:

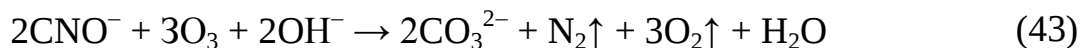


При механическом или гидравлическом перемешивании длительность обработки сточных вод при окислении простых цианидов составляет 5 мин, а при окислении комплексных цианидов – 15 мин.

Для окисления комплексных цианидов цинка и кадмия дозу активного хлора надлежит применять из расчёта 2,73 мг на 1 мг и для окисления цианидов меди – 3,18 мг/мг с избытком не менее 5 мг/л. Контроль полноты окисления производят по остаточному хлору, концентрация которого должна быть не менее 5–10 мг/л.

**Окисление озоном.** Озон  $\text{O}_3$  при нормальных температурах и давлении представляет собой газ бледно-фиолетового цвета. Он более сильный окислитель, чем диоксид хлора или свободный хлор. В промышленных условиях озон получают в озонаторах-генераторах пропусканием потока воздуха (или кислорода) между двумя электродами, к которым приложена разность потенциалов (напряжение) от 10 до 20 кВ. Электроды озонаторов могут быть трубчатой или пластинчатой формы и обычно изготавливаются из металлизированного стекла.

В щелочной среде  $\text{O}_3$  быстро реагирует с цианидами, образуя цианаты, которые в свою очередь окисляются до карбонатов и азота по следующим реакциям:

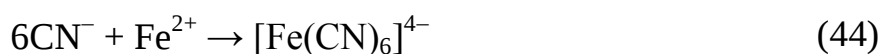


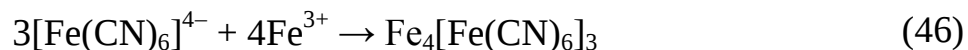
Первоначально окисляются простые цианиды, а затем комплексные цианиды. Вторая реакция протекает значительно медленнее, чем первая и с большим избытком озона: 4,3 г  $\text{O}_3$  на г  $\text{CNO}^-$  против теоретического 1,72 г.

При окислительной деструкции цианистых комплексов цинка, меди и кадмия образуются гидроксиды соответствующих металлов. Реакционная среда должна иметь pH 9–10. При повышенной щелочности и низких концентрациях цианидов распад  $\text{O}_3$  катализируется гидроксильными ионами. Для полноты и интенсификации реакции окисления цианидов, уменьшения расхода  $\text{O}_3$  необходимо непрерывное постоянное удаление выпадающих гидроксидов металлов.

Достоинствами применения в качестве окислителя озона являются: высокая степень очистки, отсутствие промежуточных токсичных соединений, возможность использования воды в оборотном цикле, обеспечение обесцвечивания воды одновременно с очисткой. К недостатку относится громоздкость оборудования.

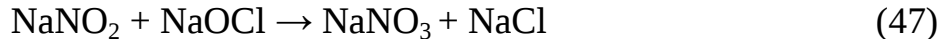
**Окисление солями железа.** Соли железа (II, III) могут быть использованы для очистки цианосодержащих сточных вод. При взаимодействии цианидов с солями железа образуются труднорастворимые железацианистые комплексы гексаметаферрата  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , а на его основе в зависимости от валентности ионов железа образуется соль железисто-синеродистой кислоты  $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  или берлинская лазурь  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  по схеме:





Реакции (44)–(46) протекают медленно. Сооружения для проведения процесса очистки громоздки и дорогостоящи, хотя соли железа в травильных стоках содержатся в достаточном количестве. Поэтому чаще всего соли железа используют для очистки высококонцентрированных цианистых растворов непосредственно в ваннах гальванического цеха.

**Очистка от нитритов.** Нитриты содержатся в сточных водах, образовавшихся в процессе травления коррозионно-стойких сталей, закалки и воронения (химического оксидирования) стали и чугуна. Очистка гальваносток от нитритов достигается окислением их до нитратов гипохлоритом натрия в слабокислой среде. Подкисление производится разбавленной (1:3) серной кислотой. Реакция окисления протекает по реакции:



Процесс очистки осуществляется на установках периодического действия. Преимуществами этого способа являются: обезвреживание сточных вод с высокой исходной концентрацией нитритов до ПДК и простота технологии, недостатком – значительный расход реагента.

## Очистка от соединений хрома

Способы восстановительной очистки используют в тех случаях, когда сточные воды содержат легко восстанавливаемые токсичные соединения шестивалентного хрома, красителей, ПАВ и др.

В практике очистки сточных вод наибольшее распространение нашли различные модификации реагентного метода, отличающиеся реагентами-восстановителями.

Соединения  $\text{Cr}^{6+}$  (хромовая кислота  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  и её соли) содержатся в сточных водах, образовавшихся в процессе хромирования, пассивирования (хроматирования) поверхности деталей из обычной, оцинкованной и кадмированной стали, медных сплавов, электрополирования стальных деталей, а также электрохимического анодирования деталей из алюминия. В сточных водах  $\text{Cr}^{6+}$  находится в виде ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

При использовании в технологической схеме очистки усреднителей средняя концентрация хрома (в пересчёте на  $\text{Cr}^{6+}$ ) в сточных водах составляет  $20 \pm 10$  мг/л. В стоках содержатся также соли тяжёлых металлов ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), сульфаты, хлориды и другие вещества. При отсутствии усреднителей максимальные значения концентраций  $\text{Cr}^{6+}$  достигают 600 мг/л.

Обработка хромсодержащих сточных вод осуществляется в два этапа:

- восстановление (перевод) соединений шестивалентного хрома  $\text{Cr}^{6+}$  в трёхвалентный хром  $\text{Cr}^{3+}$ ;
- осаждение  $\text{Cr}^{3+}$  в виде гидрооксида хрома в щелочной среде.

В качестве реагентов восстановителей наибольшее распространение получили натриевые соли сернистой кислоты – сульфит  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , бисульфит  $\text{NaHSO}_3$ , пиросульфит  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , дитионит натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  и соединения железа – сульфат железа  $\text{FeSO}_4$  и отходы железного лома.

При выборе реагентов для очистки хромосодержащих сточных вод очень важно знать увеличение солесодержания стоков и количество образующегося шлама в виде гидроксида хрома(III) (табл. 13).

**Таблица 13. Количество шлама, образующегося при восстановлении и нейтрализации 1 г хромовой кислоты  $\text{H}_2\text{CrO}_4$**

| Восстановитель   | Нейтрализатор | Количество шлама, г |
|------------------|---------------|---------------------|
| $\text{NaHSO}_3$ | $\text{NaOH}$ | 1,1                 |
| $\text{NaHSO}_3$ | $\text{CaO}$  | 4                   |
| $\text{FeSO}_4$  | $\text{NaOH}$ | 4,2                 |
| $\text{FeSO}_4$  | $\text{CaO}$  | 12,4                |

Значительное повышение солесодержания и шлама в сточных водах наблюдается при обезвреживании хромосодержащих сточных вод с применением сульфата железа. В этом случае целесообразно использовать в качестве реагента-восстановителя бисульфит натрия  $\text{NaHSO}_3$ , а в качестве щелочного реагента – едкий натр  $\text{NaOH}$ .

Отметим, что способ введения реагента может быть разный в зависимости от особенностей конкретного объекта.

## Коагуляция и флокуляция

*Коагуляция* это процесс укрупнения дисперсных частиц в результате их взаимодействия и объединения в агрегаты. Мелкие (первичные) частицы в таких агрегатах соединены силами межмолекулярного взаимодействия. Слипание однородных частиц называется гомокоагуляцией, а разнородных – гетерокоагуляция. Коагуляция может происходить самопроизвольно или под влиянием физических и химических факторов. Вещества, способные вызвать коагуляцию частиц, называют в общем случае коагуляторами, а в водоочистке – коагулянтами или гидролизующимися коагулянтами.

Дискретная твёрдая фаза в сточных водах представлена коллоидными частицами размером 0,001–0,1 мкм, мелкодисперсными частицами размером 0,1–10 мкм, а также частицами, размер которых превышает 10 мкм. В процессе механической очистки сточных вод наиболее эффективно удаляются более крупные частицы ( $> 10$  мкм). Коллоидные и мелкодисперсные частицы при механической очистке практически не удаляются, поэтому для их удаления используют коагулянты.

При очистке сточных вод основное применение нашёл процесс *гетерокоагуляции*, который можно определить как взаимодействие присутствующих в сточных водах загрязнений с агрегатами, образующимися при введении в воду коагулянтов.

В качестве коагулянтов обычно используют соли алюминия –  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  и др., железа –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  и др. или их смеси. Кроме названных коагулянтов, для обработки сточных вод могут быть использованы различные глины, алюминийсодержащие отходы производства, травильные растворы, пасты, шлаки, содержащие диоксид кремния, соли магния, известь и др.

Минимальный расход коагулянтов достигается при осуществлении коагуляционного процесса в интервале оптимальных значений pH, приведённых в табл. 14.

**Таблица 14. Оптимальные величины pH при коагуляционной очистке**

| Коагулянт  | Интервал оптимальных значений pH |
|------------|----------------------------------|
| $Al(OH)_3$ | 4,5–7                            |
| $Fe(OH)_2$ | 8,5–10,5                         |
| $Fe(OH)_3$ | 4–6; 8–10                        |

Выбор коагулянта зависит от его состава, физико-химических свойств, стоимости, концентрации загрязнений в воде, pH и солевого состава сточной воды.

Соли железа как коагулянты имеют ряд преимуществ перед солями алюминия:

- при низких температурах воды растворимость соединений железа остаётся на низком уровне;
- большая прочность и крупность хлопьев;
- возможность использовать для очистки сточных вод с более широким диапазоном солевого состава и pH;
- способность устранять вредные запахи и привкусы, обусловленные присутствием сероводорода.

Однако имеются и недостатки:

- образование при реакции катионов железа с некоторыми органическими соединениями сильно окрашенных растворимых комплексов;
- сильные кислотные свойства, ускоряющие коррозию аппаратуры;
- менее развитая поверхность образующихся хлопьев, и следова-

тельно, меньшая скорость их осаждения.

*Флокуляцией* называют процесс агрегации дисперсных частиц под действием высокомолекулярных соединений, называемых флокулянтами. В отличие от коагуляции при флокуляции укрупнение дисперсных частиц загрязнений происходит не только при непосредственном их контакте, но и в результате взаимодействия друг с другом молекул адсорбированного на частицах загрязнений флокулянта.

Флокулянты используют для расширения оптимальных диапазонов коагуляции (по pH и температуре), для повышения плотности и прочности образующихся хлопьев с целью повышения скорости их осаждения, а также для снижения расхода коагулянтов, в результате чего повышается надёжность работы и пропускная способность очистных сооружений.

Механизм действия флокулянтов основан на таких явлениях, как:

- адсорбция молекул флокулянта на поверхности коллоидных частиц;
- ретикуляция (образование сетчатой структуры) молекул флокулянта;
- слипание коллоидных частиц за счёт сил Ван-дер-Ваальса.

При действии флокулянтов между коллоидными частицами образуются трёхмерные структуры, способные к более быстрому и полному отделению от жидкой фазы. Причиной возникновения таких структур является адсорбция макромолекул флокулянта на нескольких частицах с образованием между ними полимерных мостиков.

Для очистки сточных вод используют природные и синтетические флокулянты. К природным флокулянтам относятся крахмал, декстрин, эфиры целлюлозы и др. Активный диоксид кремния является наиболее распространённым неорганическим флокулянтом. Из синтетических орга-

нических флокулянтов наибольшее применение в нашей стране получил полиакриламид технический (ПАА<sub>ТЕХН</sub>) и гидролизированный (ППА<sub>ГИДР</sub>).

В зависимости от полярных групп, входящих в их состав, флокулянты могут быть классифицированы на следующие:

- неионогенные – полимеры, содержащие неионогенные группы: –ОН, =СО (крахмал, поливиниловый спирт, полиакрилонитрил и др.);
- анионные – полимеры, содержащие анионные группы: –СООН, –SO<sub>3</sub>H, –OSO<sub>3</sub>H (активная кремниевая кислота, полиакрилат натрия, альгинат натрия, лигносульфонаты и др.);
- катионные – полимеры, содержащие катионные группы: –NH<sub>2</sub>, =NH (полиэтиленимин, сополимеры винилпиридина и др.);
- амфотерные – полимеры, содержащие одновременно анионные и катионные группы: полиакриламид (–CH<sub>2</sub>–CH–CONH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, белки и др.

Эффективность действия любого флокулянта Э<sub>ф</sub> (%) может быть рассчитана по формуле:

$$\text{Э}_\text{ф} = \frac{W_{\text{сф}} - W}{W \cdot q} \cdot 100, \quad (60)$$

где  $W_{\text{сф}}$  и  $W$  – скорость осаждения сфлокулированных и несфлокулированных загрязнений соответственно, мм/с;  $q$  – расход флокулянта на 1 т твёрдого вещества, г.

Количество коагулянта, необходимого для очистки сточных вод, зависит от вида коагулянта, расхода, состава, требуемой степени очистки сточных вод и определяется экспериментально. Эффективность процесса флокуляции и его скорость зависят от: состава сточных вод, их температуры, интенсивности перемешивания и последовательности введения коагулянтов и флокулянтов.

Процесс очистки сточных вод коагуляцией и флокуляцией состоит

из следующих технологических операций:

- дозирование и смешение коагулянтов и флокулянтов со сточной водой;
- хлопьеобразование и выделение хлопьев из сточной воды (рис. 35).

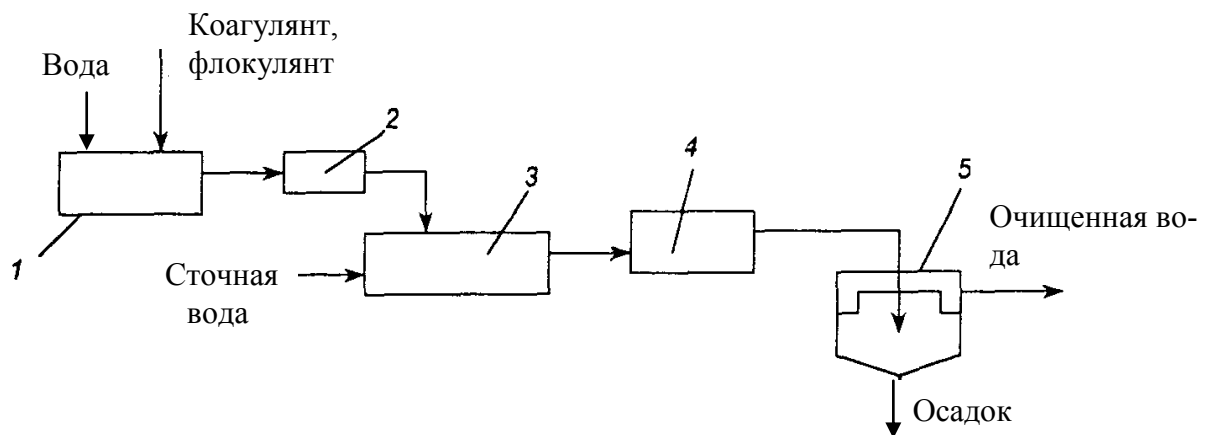


Рис. 35. Схема очистки сточных вод коагуляцией и флокуляцией: 1 – сборник; 2 – дозатор; 3 – смеситель; 4 – камера хлопьеобразования; 5 – отстойник

Коагулянты используют в виде 1–10% растворов, а флокулянты – в виде 0,1–1% растворов. Для смешения коагулянтов со сточной водой применяют гидравлические и механические смесители. В гидравлических смесителях смешение происходит вследствие изменения направления движения и скорости потока воды. В механических смесителях (аппаратах с мешалкой) процесс перемешивания должен быть равномерным и медленным, чтобы частицы при сближении образовывали хлопья, которые не разрушались бы при вращении мешалки. Продолжительность пребывания воды в смесителях обычно составляет 1–2 мин.

## **Мембранное разделение**

В настоящее время мембранные технологии разделения жидких сред относятся к весьма перспективному направлению водоочистки. Установки по реализации этих методов достаточно компактны, высокопроизводительны, процессы управления и эксплуатации сравнительно просто автоматизируются, значительно упрощаются технологические схемы. Мембранная обработка позволяет одновременно очищать природные и сточные воды от примесей различного состава и дисперсности (минеральные соли, органические вещества, соли жёсткости, коллоиды, эмульсии, взвеси и т.д.), корректировать физико-химические свойства очищаемой воды, концентрировать и извлекать из неё ценные химические продукты.

Для определения мембранного процесса следует провести чёткое отличие этого процесса от процесса фильтрации, с которым мембранный процесс имеет кажущееся внешнее сходство. В ходе процесса фильтрации происходит очистка сточных вод от твёрдых частиц, отлагаемых на фильтровальной перегородке, через которую проходит жидкость. Со временем фильтровальная перегородка забивается, и производительность фильтра снижается. В отличие от фильтра мембрана обеспечивает разделение исходного потока сточной воды на два, один из которых проходит через мембрану, а второй задерживается мембраной. Селективные свойства мембраны обеспечивают изменения состава смеси в каждом из этих потоков. По существу организации процесса теоретически мембрана должна работать неопределённо долгое время.

**Таблица 16. Характеристика процессов мембранного разделения водных сред**

| Процесс разделения | Рабочее давление, МПа | Диаметр пор мембраны, мкм | Диаметр задерживаемых частиц, мкм | Производительность, кг/(м <sup>2</sup> ·ч) |
|--------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------|
| Макрофильтрация    | 0,1                   | 0,05–2                    | 0,02–10                           | 100                                        |
| Ультрафильтрация   | 0,1–1                 | 0,008–0,05                | 0,001–0,02                        | 10–50                                      |
| Нанофильтрация     | 0,4–1                 | 0,003–0,008               | 0,001–0,01                        | 10–50                                      |
| Обратный осмос     | 1–10                  | 0,0006–0,003              | 0,0001–0,001                      | 0,5–100                                    |

Таким образом, от обычной фильтрации мембранные процессы отличаются отделением частиц меньших размеров.

Как правило, разделение с помощью мембраны осуществляется при температуре окружающей среды без фазовых превращений, что определяет простоту установок и их экономичность. Конструкция аппаратов предельно проста, имеет два основных элемента, включающих устройство для создания давления и разделительную ячейку с закреплённой в ней мембраной, при этом энергетические затраты низки.

Мембраны для процессов разделения должны обладать высокой селективностью, высокой удельной проницаемостью, химической стойкостью, механической прочностью, неизменяемостью свойств в процессе эксплуатации.

Мембраны различаются не только по величине пор, но и по материалу и форме. Для практических целей полупроницаемые мембраны используются в составе мембранных фильтрующих элементов следующих конструктивных исполнений:

- с плоскими мембранами типа фильтр-пресс;
- с трубчатыми мембранами, расположенными как внутри, так и

снаружи трубок;

- с трубчатыми мембранами, свёрнутыми по спирали;
- с плоскими мембранами, свернутыми в рулон;
- с полыми волокнами.

Для процессов обратного осмоса, нано- и ультрафильтрации наиболее широко используются полимерные мембраны. Однако они имеют ряд недостатков: низкое сопротивление температурным, химическим и бактериальным воздействиям водной среды; недостаточная механическая прочность; невысокая селективность.

В последнее время наибольшее распространение получают неорганические мембраны на основе углерода и особенно керамики.

с технологической точки зрения не имеет принципиального значения, какой материал применяется в качестве мембраны: полимерная плёнка, тонкая металлическая или керамическая пластина или слой жидкости. При организации мембранного процесса разделения из-за различия проницаемости мембраны по отдельным компонентам смеси легкопроникающий компонент проходит сквозь мембрану, а труднопроникающий – концентрируется в гидродинамическом слое вблизи её поверхности.

**Макрофильтрация.** Макрофильтрацию применяют для отделения от раствора крупных коллоидных частиц или взвешенных микрочастиц и используют для осветления различных растворов, очистки сточных и природных вод, а также применяют в процессах подготовки жидкостей перед проведением процессов обратного осмоса и ультрафильтрации.

В гальваническом производстве макрофильтрация используется и для регенерации растворов. Для проведения процесса регенерации используют полипропиленовые или полиэтиленовые фильтрующие мембраны в установках фильтр-прессного типа или мембраны в виде полых волокон из ацетатцеллюлозы, нейлона и других материалов. Простейшая установка макрофильтрации состоит из насоса высокого давления и мембранного

фильтра.

**Ультрафильтрация.** При ультрафильтрации происходит разделение обрабатываемой сточной воды на два раствора, один из которых представляет собой очищенную воду (ультрафильтрат), а другой – концентрат загрязнений. Ультрафильтрацию используют для разделения систем, в которых молекулярная масса растворённых компонентов намного больше молекулярной массы растворителя. Для водных растворов ультрафильтрация применима тогда, когда хотя бы один из компонентов системы имеет молекулярную массу от 500 и выше. В гальваническом производстве ультрафильтрация применяется для регенерации отработанных моющих растворов.

При использовании ультрафильтрации для выделения из воды эмульгированных масел достигается экономия воды, моющих средств, химических реагентов, электроэнергии, трудозатрат на приготовление свежих моющих растворов, создаётся экологически благоприятная технологическая схема с почти замкнутым циклом.

Мембранные методы также могут быть использованы для выделения из стоков ионов тяжёлых металлов.

Очистку таких стоков эффективно проводить методом *мицеллярно-усиленной* ультрафильтрации, который основан на переводе растворённых низкомолекулярных компонентов в новое ассоциированное молекулярное или коллоидное состояние с последующим отделением образующихся ассоциированных форм на пористой мембране. Указанный метод позволяет объединить высокую производительность при низком рабочем давлении и способность очищать воду от ионных компонентов при их селективном разделении.

**Обратный осмос.** Процесс обратноосмотического разделения заключается в фильтровании растворов под давлением, превышающем осмо-

тическое, через мембраны, пропускающие растворитель и задерживающие молекулы и ионы растворённых веществ.

В процессе обратного осмоса происходит разделение на два раствора, один из которых представляет собой очищенную воду, а другой – концентрат растворённых веществ. Очищенная вода возвращается на повторную промывку, а концентрат – в рабочую ванну или на утилизацию.

В гальваническом производстве обратный осмос применим для создания бессточных схем в процессах разделения компонентов промывных вод отдельных электролитов (меднения, хромирования и т.п.). Для проведения процесса обратноосмотического разделения наиболее экономичным является создание двух или трёхкаскадных проточных систем промывки с концентрацией катионов цветных металлов в промывных водах не менее 0,5 г/л. Применение методов обратноосмотического разделения обеспечивает концентрирование извлекаемых соединений до концентрации, близкой к концентрации их в электролите технологической ванны.

Схема очистки сточных вод от ионов тяжёлых металлов методом обратного осмоса приведена на рис. 50.

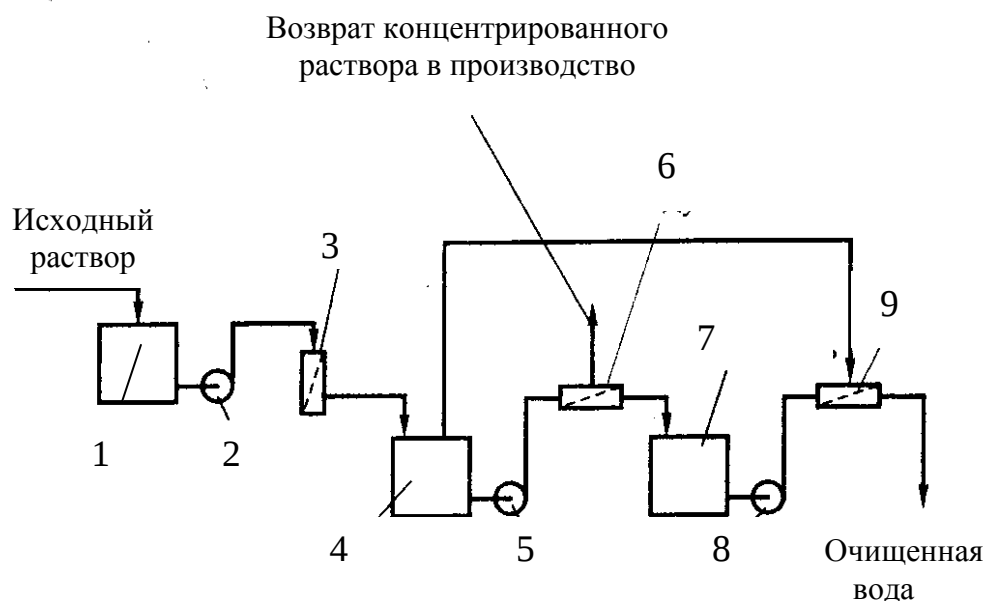


Рис. 50. Принципиальная технологическая схема очистки сточных вод от ионов тяжёлых металлов методом обратного осмоса: 1, 4, 7 – накопители стоков; 2, 5, 8 – насосы; 3 – механический фильтр; 6, 9 – обратноосмотические модули

Типичная технологическая схема включает в себя в качестве основных элементов предварительный механический фильтр 3 для отделения от воды твёрдых частиц, обратноосмотические модули 6 и 9 для концентрирования извлекаемых соединений и обессоливания сточной воды, насосы 2, 5, 8. Для выделения конкретного металла из стоков используют определённые мембраны. Приводим некоторые сведения по их выбору:

- никель – мембрана из ацетата целлюлозы, степень регенерации 90–97%, срок службы мембраны 2 года;
- сульфат меди – полуволоконные полиамидные и триацетат-целлюлозные мембраны, а также рулонные упаковки с композитной мембраной, степень регенерации 90–95%, срок службы мембраны 1–3 года;
- цианид меди – полиамидные мембраны, степень регенерации 90–95%, срок службы мембраны 3 года;

- медь – полуволоконные полиамидные мембраны, степень регенерации 93–95%, срок службы мембраны более 4 лет;
- сульфат цинка – рулонные модули с композитной мембраной, степень регенерации 87–90%, срок службы мембраны 3 года;
- шестивалентный хром – рулонные модули с композитной мембраной, степень регенерации 80–85%, срок службы мембраны 1–2 года.

Метод обратного осмоса рекомендуется использовать при следующей концентрации электролитов: для одновалентных солей – не более 5–10%, для двухвалентных 10–15%, для многовалентных 15–20%.

В промышленности стоимость мембранных процессов составляет менее 50% от стоимости чисто адсорбционных процессов (например, при ионообменной очистке) той же производительности.

Основные физико-химические свойства ионообменных мембран приведены в табл. 19.

**Таблица 19. Основные физико-химические свойства ионообменных мембран**

| Показатель                 | Марка мембраны |         |       |       |       |        |        |        |
|----------------------------|----------------|---------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
|                            | МК-40          | МА-40   | МК-41 | МА-41 | МК-42 | МК-40Л | МА-41Л | МА-43Л |
| <i>Марка ионита</i>        | КУ-2           | ЭДЭ-10П | КФ-1  | АБ-17 | КБ-4  | КУ-2   | АБ-17  | АБ-24  |
| Содержание ионита, %       | 63             | 55      | 65    | 65    | 60    | 60     | 60     | 60     |
| Селективность в 0,1 н NaCl | 0,96           | 0,94    | 0,96  | 0,95  | 0,96  | 0,97   | 0,97   | 0,97   |

|                                                            |         |         |      |         |        |      |      |      |
|------------------------------------------------------------|---------|---------|------|---------|--------|------|------|------|
| Ионообменная ёмкость в 0,1 н HCl, мг-экв/г                 | 2,6     | 3,8     | 4    | 2       | 3,4    | 2,5  | 2    | 1,8  |
| Электрическое сопротивление в 0,6 н HCl: поверхностное, Ом | 12      | 12      | 20   | 20      | 10     | 12   | 30   | 25   |
| удельное, Ом·см <sup>2</sup>                               | 220     | 240     | 350  | 350     | 225    | 260  | 450  | 300  |
| Размеры сухих мембран, мм:                                 |         |         |      |         |        |      |      |      |
| длина                                                      | 1420    | 1420    | 2000 | 1420    | 1420   | 1420 | 1420 | 1420 |
| ширина                                                     | 450     | 430     | 500  | 450     | 430    | 450  | 450  | 450  |
| толщина                                                    | 0,3-0,4 | 0,3-0,4 | 0,5  | 0,3-0,4 | 0,6    | 0,6  | 0,6  | 0,6  |
| Армирующая ткань                                           | Капрон  |         |      |         | Лавсан |      |      |      |

Технологические особенности изготовления ионообменных мембран приводят к тому, что образцы различных партий одних и тех же мембран могут отличаться по своим свойствам. Поэтому прежде чем использовать новые мембраны в работе, необходимо их тщательно подготовить.

Подготовка мембран к работе включает в себя отбор мембран, их химическую обработку и кондиционирование («тренировку»). Обычно поставляются сухие ненабухшие листы ионообменных мембран. Рабочие образцы выбирают из участков листа одинаковой толщины, однородные по виду и без каких либо внешних дефектов (трещины, разрывы, изломы и т.п.). Из выбранных участков вырезают образцы мембран требуемого размера и формы.

Химическая обработка мембран имеет целью удаление примесей, которые содержат новые мембраны: растворимых низкополимерных органи-

ческих веществ, следов тяжёлых металлов (особенно железа). После химической обработки мембраны выдерживают в дистиллированной воде течение 48 ч, меняя воду 2–3 раза в сутки.

Кондиционирование («тренировка») мембран состоит в многократном попеременном переводе мембран из кислотной (основной) формы в щелочную, который осуществляется обработкой мембраны поочерёдно то 1 н раствором соляной кислоты, то 1 н раствором едкого натра. После обработки в кислоте или щёлочи мембраны отмывают дистиллированной водой. Попеременную обработку проводят 3–5 раз.

Важным моментом является сохранение влажности мембран во время их эксплуатации, хранения и транспортировки, так как проводимость мембран после высыхания не восстанавливается.

При грамотном выборе материала и правильной предварительной очистке поступающих на мембранные стадии сточных вод срок службы мембран может быть продлён от 2 до 10 раз.

## Электрохимические методы очистки сточных вод

В настоящее время методы электрохимической обработки получили развитие как наиболее эффективные и прогрессивные в технологии очистки сточных вод и водоподготовки. Они находят широкое применение как альтернативные, когда традиционные методы механической, физико-химической и биологической обработки воды оказываются недостаточно эффективными или не могут быть использованы из-за дефицита производственных площадей, сложности доставки и использования химических реагентов, либо по другим причинам.

Установки по реализации этих методов достаточно компактны, высокопроизводительны, процессы управления и эксплуатации сравнительно просто автоматизируются.

*В США и Германии эти методы успешно развиваются и применяются для решения локальных задач извлечения цветных и тяжёлых металлов из сточных вод гальванических производств, производств печатных плат электронной техники и обработки поверхностей металлов с конца 1980-х годов как наиболее перспективные.*

Электрохимические методы позволяют корректировать физико-химические свойства очищаемой воды, концентрировать и извлекать из неё ценные химические продукты и металлы, позволяют изменять структуру органических загрязнений с последующим их расщеплением до более простых легкоокисляемых органических продуктов или минеральных соединений, значительно упрощают технологические схемы очистки. Кроме того, электрохимическая обработка при правильном сочетании её с другими методами позволяет успешно очищать сточные воды от ряда примесей различного состава и дисперсности. Во многих случаях при применении электрохимических методов значительно уменьшается образование осад-

ков, в очищаемую воду не вносятся дополнительные минеральные загрязнения в виде ионов характерных для реагентных методов очистки. Особенно эффективно использование электрохимических методов при создании на предприятиях систем повторного и оборотного использования очищенной воды, где дополнительный ввод любого химического вещества в систему неизбежно приводит к его накоплению.

Вопреки расхожему мнению электрохимические методы не всегда подразумевают повышенный расход электроэнергии по сравнению с «классическими» альтернативами. Фильтрационные и флотационные процессы так же используют электроэнергию для обеспечения проведения процесса, причём иногда даже выше:

- насосы высокого давления (до 200 атм.) для мембранных методов;
- компрессора для насыщения воздухом при флотации;
- барботёры для окисления воздухом и озонаторы.

Эти вопросы и проблемы часто остаются за кадром, т.к. эти составляющие части напрямую не входят в линию очистных сооружений, а ложатся на завод-потребитель – в формате «... для работы установки (модуля, технологии) требуется сжатый воздух, расход..., чистота..., др....» ). Сравнительные параметры некоторых технико-экономических показателей будут приведены в следующих разделах справочника.

## **Классификация методов электрохимической очистки**

Электрохимические методы в соответствии с общепринятой классификацией относятся к физико-химическим методам очистки водных систем. Основываясь на законах физической химии, электрохимии и химической технологии, электрохимические методы очистки сточных вод можно

разделить на три основные группы (рис. 51):

- методы превращения;
- методы разделения;
- комбинированные методы.



Рис. 51. Классификация электрохимических методов очистки сточных вод

*Методы превращения* обеспечивают изменение физико-химических и фазово-дисперсных характеристик загрязнений с целью их обезвреживания или более быстрого извлечения из воды.

*Методы разделения* предназначены для концентрирования загрязнений в локальном объёме сточной воды без существенного изменения фазово-дисперсных или физико-химических свойств извлекаемых веществ. Разделение загрязнений и воды происходит в основном за счёт флотации электрогенерируемыми пузырьками газов или направленного движения заряженных частиц или ионов под воздействием внешнего электрического тока.

*Комбинированные методы* предполагают совмещение одного или нескольких методов превращения и разделения загрязнений в одном аппарате.

## **Классификация аппаратов электрохимической очистки**

Аппараты для электрохимической обработки сточных вод или электролизёры классифицируются по следующим признакам:

- по организации процесса – аппараты непрерывного и периодического действия;
- по гидродинамическому режиму работы – напорные и безнапорные;
- по типу реактора – открытые, закрытые, бездиафрагменные и диафрагменные;
- по организации движения воды в межэлектродном пространстве – горизонтальные, угловые, вертикальные с восходящими и нисходящими движением воды;
- по организации движения воды в аппарате – однопоточные, многопоточные и комбинированные;
- по виду воздействия на дисперсную систему – электрическим полем, электродными процессами, электроразрядом, комплексным воздействием.

Для изготовления корпусов электролизёров применяют сталь, пластмассу, стекло, керамику и другие материалы.

## **Методы и аппараты электрохимической очистки сточных вод гальванических производств**

Выбор методов электрохимической очистки гальванических производств зависит от состава и режима поступления сточных вод, концентрации загрязнений, необходимости и возможности повторного использования очищенной воды. Электрохимические методы очистки можно разделить на следующие основные категории:

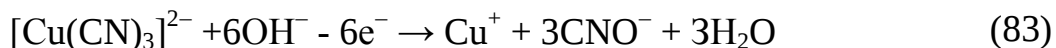
- электрохимическое окисление цианидов;
- электрохимическое восстановление соединений шестивалентного хрома с применением нерастворимых анодов;
- электрокоагуляция с использованием растворимых железных анодов для очистки промывных сточных вод, содержащих соединения шестивалентного хрома и другие ионы тяжёлых металлов;
- электрохимическое корректирование pH сточной воды;
- электрофлотация эмульгированных и взвешенных веществ с использованием нерастворимых анодов;
- электродиализ для обессоливания сточных вод.

### **Электрохимическое окисление и восстановление**

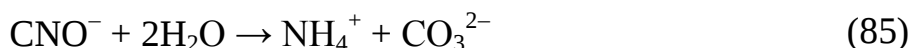
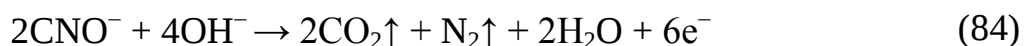
Метод электрохимического окисления цианидов применяется для обезвреживания любых цианосодержащих сточных вод и отработанных растворов с концентрациями цианидов более 200 мг/л.

При электролизе цианосодержащих щелочных стоков на нерастворимом аноде происходит электрохимическое окисление ионов  $\text{CN}^-$ , ком-

плексных анионов  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  и т.п. с образованием цианат-ионов:



По мере накопления в сточных водах цианат-ионов происходит их частичное электрохимическое окисление на нерастворимом аноде с образованием нетоксичных газообразных продуктов  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ :



На катоде происходит образование водорода при разряде ионов  $\text{H}^+$  или осаждение металлов при разряде ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , образующихся при диссоциации комплексных анионов, содержащих ионы  $\text{CN}^-$ .

Для повышения электропроводимости очищаемых сточных вод, снижения расхода электроэнергии, интенсификации процесса окисления необходима добавка 5–10%-го раствора  $\text{NaCl}$ . При этом на нерастворимом аноде происходит реакция:



а в объёме сточной воды:



Реакция среды щелочная ( $\text{pH} > 11$ ), температура сточной воды не более  $40\text{--}50^\circ\text{C}$ .

Применяются аноды из графитированного угля в виде плит и стержней по ГОСТ 11256–73 или магнетита и  $\text{PbO}_2$  на титановой основе, катоды – из легированных сталей. Процесс можно интенсифицировать за счёт использования проточных пластинчатых анодов (ОРТА, ОКТА). Соотношение площадей поверхности анодов и катодов 3:1.

Анодная плотность тока составляет  $0,5\text{--}2 \text{ А/дм}^2$ . Степень очистки стоков от цианидов достигает 100%. В виде катодных осадков утилизируется до 80% общего количества металла, содержащегося в сточных водах. Остальное количество металла удаляется в виде гидроксидов.

Принципиальная схема очистки цианосодержащих сточных вод методом электрохимического окисления представлена на рис. 59.

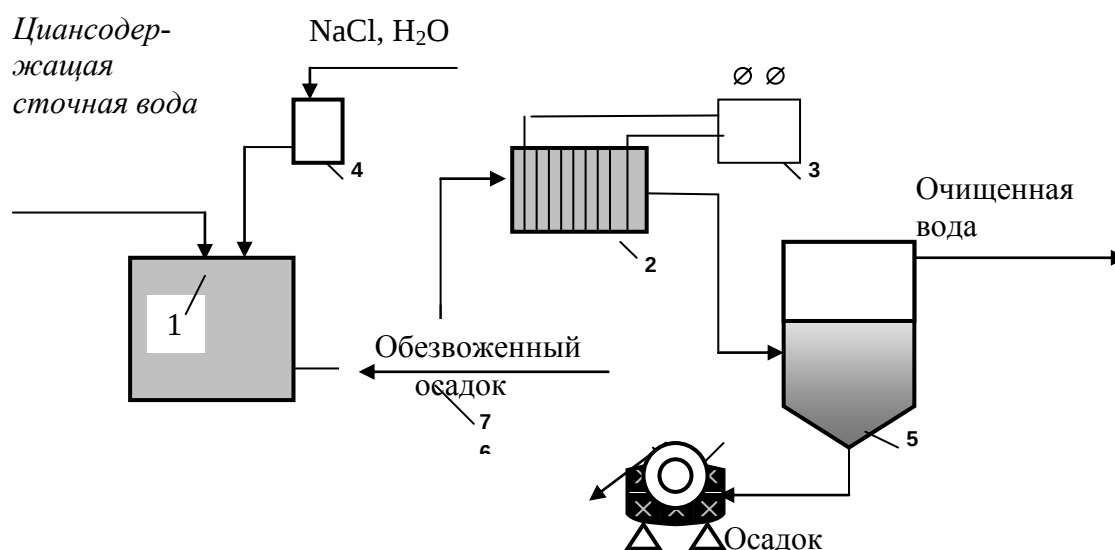


Рис. 59. Принципиальная схема очистки цианосодержащих сточных вод методом электрохимического окисления: 1 – усреднитель; 2 – электролизёр; 3 – выпрямитель; 4 – дозатор раствора поваренной соли; 5 – отстойник; 6 – устройство для обезвоживания шлама; 7 – насос

Электролиз цианосодержащих сточных вод осуществляется в открытых бездиафрагменных электролизёрах непрерывного или периодического действия (рис. 60).

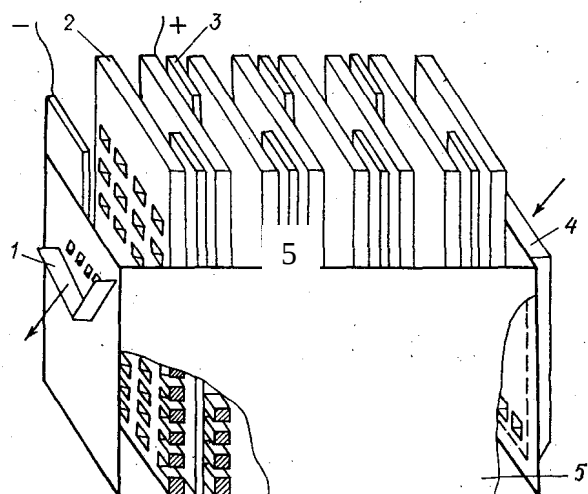


Рис. 60. Электролизёр для обезвреживания цианосодержащих сточных вод: 1 – корпус; 2 – перфорированные аноды; 3 – катоды; 4 – лоток для подачи сточной воды; 5 – лоток для отвода очищенной воды

Недостатками электрохимического окисления являются: необходимость обеспечения высоких концентраций ингредиентов, добавление в очищаемую воду хлорсодержащих веществ и растворов, регулирующих pH среды.

**Метод электрохимического восстановления** с применением нерастворимых анодов используется для выделения (осаждения) из промывных и сточных вод металлов, в первую очередь меди, цинка и никеля. Из-за относительно небольших концентраций металлов в воде (от 10 до 1000 мг/л) их электрохимическое осаждение затруднено. Поэтому для катодного оса-

ждения металла необходимо обеспечить два условия:

- создать максимально большую поверхность катода, чтобы при очень малых плотностях тока ( $0,01-0,1 \text{ А/дм}^2$ ) получить возможность при силе тока  $10-50 \text{ А}$  осаждать металл;
- обеспечить интенсивное перемешивание раствора, чтобы устранить диффузионные ограничения при разряде металла и осаднения его в виде плотного покрытия.

Для выделения металлов из сточных вод наиболее широко применяются следующие виды катодов:

- пористые;
- объёмно-насыпные проточные;
- с инертной загрузкой.

*Пористые катоды* изготавливаются из металлизированного пенополиуретана или из многослойной перфорированной титановой фольги. Однако по мере электрохимического осаднения металла поры катодов забиваются, и при последующем растворении осаднённого металла часть пор остаётся забитыми. Наиболее перспективными являются *катоды из волокнистого углеграфитового материала* марки УУТ-2 сквозь поры которых прокачивается очищаемая вода. На  $1 \text{ кг}$  волокнистых углеграфитовых катодов можно осадить до  $50 \text{ кг}$  металла. Раньше для отделения металла от катода металл плавил, а катод в это время выгорал. Сейчас используется технология, по которой металл с углеграфитового катода анодно растворяют и потом электрохимически осаждают на плоский катод. Углеграфит не теряет своих свойств и после 20-кратного использования. Высокоразвитая реакционно-активная поверхность углеграфитовых пористых катодов позволяет увеличить производительность электролиза более, чем в  $100$  раз по сравнению с аппаратами, использующими плоские и пластинчатые ка-

тоды при практически равных габаритных размерах. Использование углеграфитовых волокнистых электродов обеспечивает извлечение цветных и благородных металлов из сточных вод с исходной концентрацией 20–2000 мг/л до остаточной концентрации менее 0,1 мг/л. Электроды с осаждённым металлом могут использоваться в качестве растворимых анодов в ванне нанесения покрытий.

*Объёмно-насыпные проточные катоды* состоят из токопроводящей сетки или пластины, а рабочую часть катодов составляют шарики или гранулы из токопроводящего материала – электрографита, меди, свинца, серебра или же металлизированные стеклянные или пластмассовые шарики. Направление потока сточной воды может быть параллельно или перпендикулярно направлению электрического тока. Анодное пространство отделяется от катодного ионообменной мембраной.

Одним из вариантов объёмно-насыпных катодов является обычный барабан, применяемый для нанесения гальванических покрытий на мелкие детали. Для извлечения меди (1400–10 мг/л) из сернокислых сточных вод барабан заполняется на 35% объёма стальными шариками (диаметром 4,5 мм), покрытыми слоем электрохимической меди толщиной 18 мкм. При скорости вращения барабана 9 об/мин степень извлечения меди достигает 95% (исходная концентрация меди 100 мг/л) в области потенциалов 0,6–1,2 В. Качество медных покрытий лучше (гладкие, блестящие, равномерные), чем покрытий, получаемых в электролизёрах с насыпными катодами.

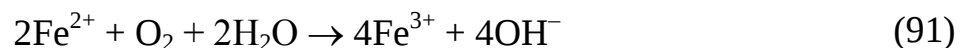
## Электрокоагуляция

Очистка сточных вод методом электрокоагуляции основана на их электролизе с использованием стальных и алюминиевых анодов, подвергающихся электролитическому растворению.

В результате растворения стальных анодов вода обогащается ионами железа (II) по реакции:



В результате контакта с кислородом воздуха происходит реакция окисления двухвалентного железа до трёхвалентного:



образующего затем при pH 2,3–7,4 гидроксид железа (III):



Растворение алюминиевого анода протекает по реакции:



с последующей гидратацией ионов  $\text{Al}^{3+}$ :



Коллоиды  $\text{Al}(\text{OH})_3$  коагулируются, образуя крупные хлопья. По сравнению с реагентным коагулированием при электрохимическом растворении металлов не происходит обогащения воды сульфатами и хлоридами, содержание которых в воде лимитируется как при сбросе в открытые водоёмы, так и при повторном использовании в системах промышленного водоснабжения.

При электрокоагуляции сточных вод протекают и другие электрохи-

мические, физико-химические и химические процессы:

- электрофорез;
- химические реакции между ионами  $Al^{3+}$  или  $Fe^{2+}$ , образующимися при электролитическом растворении металлических анодов, и некоторыми содержащимися в воде ионами ( $S^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  и др.) с образованием труднорастворимых соединений, выпадающих в осадок;
- флотация твёрдых и эмульгированных частиц пузырьками газообразного водорода, выделяющегося на катоде;
- сорбция ионов и молекул растворённых примесей, а также частиц эмульгированных в воде примесей на поверхности гидроксидов железа и алюминия, которые обладают значительной сорбционной способностью (особенно в момент образования).

Электрокоагуляция применяется для удаления из сточных вод мелкодисперсных и органических примесей, эмульсий, масел, нефтепродуктов, ионов тяжёлых металлов. При применении железных анодов можно удалять и хромат-ионы.

Основными преимуществами электрокоагуляционного метода по сравнению с реагентными являются компактность установки, относительная простота её эксплуатации и резкое сокращение реагентного хозяйства.

Основным недостатком является расход металла (алюминия и железа) и электроэнергии.

Теоретически для растворения 1 г железа и 1 г алюминия расходуются электроэнергии соответственно 3 и 12 Вт·ч. Фактический же расход электроэнергии оказывается более высоким вследствие затрат на нагревание воды, поляризацию электродов, преодоление электрического сопротивления оксидных плёнок, образующихся на поверхности растворяемых анодов и т.п.

Применение электрокоагуляции предпочтительно при обработке

сточных вод, расход которых не превышает 50–80 м<sup>3</sup>/ч, в условиях нехватки производственных площадей. Однако в последнее время встречаются задачи и появляются импортные установки требующие мощность 100 м<sup>3</sup>/ч.

.....

*Электрокоагуляторы со стальными электродами* применяют для очистки сточных вод предприятий различных отраслей промышленности от шестивалентного хрома и других металлов при расходе сточных вод не более 50 м<sup>3</sup>/ч, концентрации шестивалентного хрома до 100 мг/л, исходном общем содержании ионов цветных металлов (цинка, меди, никеля, кадмия, трёхвалентного хрома) до 100 мг/л, при концентрации каждого из ионов металлов до 30 мг/л, минимальном общем солесодержании сточной воды 300 мг/л, концентрации взвешенных веществ до 50 мг/л.

Оптимальные значения pH при обезвреживании хромосодержащих сточных вод в зависимости от исходной концентрации шестивалентного хрома и присутствия ионов меди и цинка приведены в табл. 17. Удельный расход металлического железа и расход электричества для удаления из сточных вод ионов металлов приведены в табл. 18.

**Таблица 17. Значения pH при обезвреживании хромосодержащих сточных вод**

| Концентрация Cr <sup>6+</sup> в сточной воде, мг/л | Значения pH                                       |                                                   |
|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
|                                                    | в присутствии Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> | в присутствии Ni <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> |
| менее 20                                           | 6–7                                               | 6–7                                               |
| 20–50                                              | 5–6                                               | 6–7                                               |
| 50–100                                             | 4–6                                               | 5–6                                               |

**Таблица 18. Удельные расходы железа и электричества для удаления  
из сточных вод ионов металлов**

| Металл (ион)     | Расход железа,<br>г/г удаляемого металла | Расход электричества,<br>А·ч/г удаляемого металла |
|------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Cr <sup>6+</sup> | 2–2,5                                    | 3,1                                               |
| Zn <sup>2+</sup> | 2,5–3                                    | 2–2,5                                             |
| Ni <sup>2+</sup> | 5,5–6                                    | 4,5–5                                             |
| Cd <sup>2+</sup> | 4–4,5                                    | 6–6,5                                             |
| Cu <sup>2+</sup> | 3–3,5                                    | 3–3,5                                             |

Производительность электрокоагулятора  $Q_{ЭК}$  (м<sup>3</sup>/ч) определяют по формуле:

$$Q_{ЭК} = \frac{I}{c_{исх} \cdot q_{эл}}, \quad (95)$$

где  $I$  – сила тока, А;  $c_{исх}$  – исходная концентрация удаляемого компонента в сточных водах, г/м<sup>3</sup>;  $q_{эл}$  – удельный расход электричества, необходимый для удаления из сточных вод 1 г иона металла, А·ч/г.

При проектировании электрокоагуляторов надлежит принимать: анодную плотность тока 150–250 А/м<sup>2</sup>; время пребывания сточных вод в электрокоагуляторе до 3 мин; расстояние между соседними электродами 5–10 мм; скорость движения сточных вод в межэлектродном пространстве не менее 0,03 м/с.

Расход металлического железа  $Q_{Fe}$  (г/ч) для обработки сточных вод при наличии в них только одного удаляемого компонента определяют по формуле:

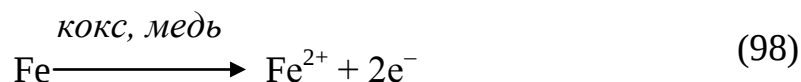
$$Q_{Fe} = \frac{Q_V \cdot c_{исх} \cdot q_{Fe}}{1000 K_{эл}}, \quad (96)$$

где  $Q_v$  – расход сточных вод,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;  $q_{\text{Fe}}$  – удельный расход металлического железа, г, для удаления 1 г одного из компонентов сточных вод;  $K_{\text{ЭЛ}}$  – коэффициент использования материала электрода, в зависимости от толщины электродных пластин принимаемый равным 0,6–0,8.

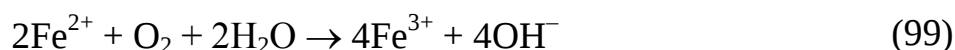
При одновременном присутствии в сточных водах нескольких удаляемых компонентов и суммарной концентрации ионов тяжёлых металлов свыше 50% от концентрации шестивалентного хрома расход металлического железа определяют по формуле (95) с коэффициентом  $K_{\text{ЭЛ}} = 1,2$ , а  $c_{\text{исх}}$  и  $q_{\text{Fe}}$  относят к одному из компонентов сточных вод, для которого произведение этих величин является наибольшим.

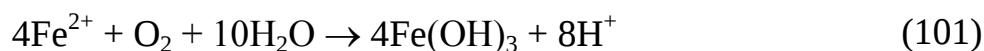
В основе **гальванокоагуляции** лежат те же физико-химические процессы, которые составляют сущность электрокоагуляции. Отличие данного метода от электрокоагуляции заключается в способе введения в обрабатываемый сток ионов железа (II), а также в отсутствии электростатической (поляризационной) коагуляции, возникающей при наложении электрического поля на электроды.

При гальванокоагуляционной очистке очищаемую воду с pH 2,5–4 пропускают через зону загрузки скрапа (смесь железа, меди и кокса в весовом соотношении 8:1:1), представляющего собой гальваническую пару, в которой железо является анодом. За счёт разности потенциалов железо переходит в сточную воду без наложения тока от внешнего источника:



В результате контакта с кислородом воздуха происходит реакция окисления двухвалентного железа до трёхвалентного:





В процессе осаждения гидроксида железа (III) происходит уплотнение осадка амфотерного  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

В свою очередь ионы железа (III) при контакте с железной стружкой восстанавливается до ионов железа (II).

Таким образом, в обрабатываемой сточной воде образуются ионы железа (II) и (III) и гидроксид железа (III).

В качестве катодных реакций также могут протекать реакции выделения водорода, контактного осаждения более благородных (чем железо) металлов и др.

**Примеры осуществления метода гальванокоагуляции.** Схема гальванокоагуляционной очистки сточных вод приведена на рис. 64.

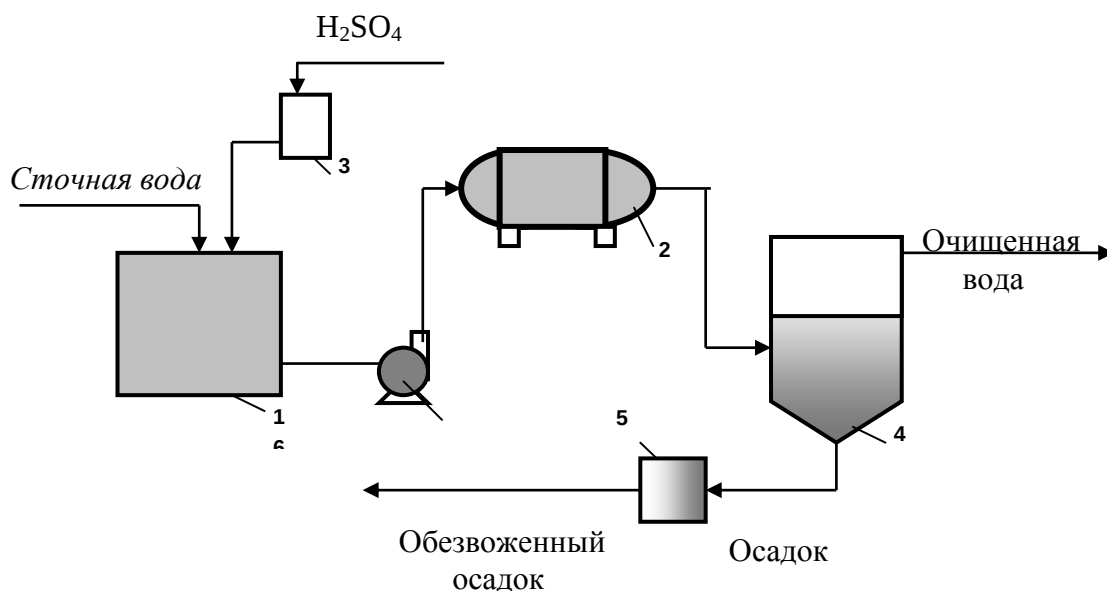


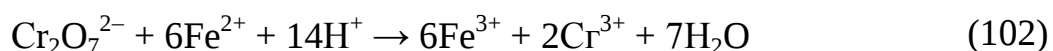
Рис. 64. Схема гальванокоагуляционной очистки сточных вод: 1 – усреднитель стоков; 2 – гальванокоагулятор; 3 – расходный бак раствора серной кислоты

лоты; 4 – отстойник; 5 – аппарат для механического обезвоживания осадка; 6 – насос

Схема гальванокоагуляционной очистки сточных вод включает: усреднитель стоков 1, гальванокоагулятор 2, бак 3 для приготовления раствора серной кислоты, используемой для корректировки pH очищаемой воды до значений 2,5–4, отстойник 4 для отделения смеси гидроксидов металлов от воды и аппарат 5 для механического обезвоживания осадка.

Гальванокоагуляционный метод широко применяется при очистке сточных вод от ионов тяжёлых металлов и  $\text{Cr}^{6+}$ .

В результате растворения железа сточная вода обогащается ионами железа (II). Соединения железа (II) способствуют восстановлению хрома (VI) до хрома (III) по реакции:



а гидроксиды железа (III) участвуют в сорбции и коагуляции загрязнений, а также в процессах ферритообразования.

Очистка сточных вод обеспечивается одновременным действием нескольких процессов, основными из которых являются:

- восстановление шестивалентного хрома до трёхвалентного;
- контактное осаждение хрома на поверхности железной стружки;
- коагуляция грубодисперсных примесей;
- образование соединений включения (клатратов);
- образование ферритов;
- сорбция органических веществ на свежееобразовавшихся кристаллообразных соединениях железа.

Тяжёлые цветные металлы извлекаются в виде ферритов. Наиболее эффективное извлечение меди, цинка, хрома (VI) и хрома (III) из серно-

кислых сточных вод наблюдается при исходных значениях pH 2,5–2,7, а никеля при pH 3,5–3,7. Причём медь и хром (III) эффективно извлекаются в широком диапазоне исходных концентраций от 50 до 250 мг/л, хром (VI) – до 200 мг/л, цинк – до 50 мг/л, никель – до 100 мг/л. Конечная концентрация ионов тяжёлых металлов составляет 1–0,1 мг/л.

Сульфат-ионы извлекаются в виде сложного сульфооксигидроксо-комплекса железа  $\text{FeSO}_4(\text{OH})_2$  и в незначительных количествах в виде сульфата железа  $\text{FeSO}_4$ . Небольшая часть сульфат-ионов извлекается за счёт восстановления в определённых условиях  $\text{S}^{6+}$  до  $\text{S}^{2-}$  и выделения в виде малорастворимого сульфида железа  $\text{FeS}$  (пирротина).

Кальций извлекается за счёт формирования микрокристаллов  $\text{CaSO}_4$  в адсорбционных слоях коллоидных мицелл оксигидроксокомплекса железа, а также в виде сложного алюмосиликата (плаггиоклаза). Степень извлечения составляет ~ 50%. При гальванокоагуляционной очистке расход железа составляет 0,2–1 кг на 1 м<sup>3</sup> очищаемых сточных вод в зависимости от pH обрабатываемой воды. В результате очистки образуется 0,4–1,5 кг железосодержащих отходов на 1 м<sup>3</sup> очищенных вод.

Для глубокой очистки сточных вод гальванокоагуляционный метод применяют в сочетании с последующей обработкой стоков известковым молоком. Кроме того, сточная вода, прошедшая обработку в гальванокоагуляторе, содержит большое количество взвешенных, плохо отстаивающихся мелкодисперсных твёрдых частиц, главным образом ферритов и частичек кокса. Поэтому стоки перед сбросом в канализацию подвергают многоступенчатой очистке от взвешенных частиц: отстаиванию в отстойнике, фильтрованию через пористые материалы и фильтры с плавающей загрузкой. Осадок из нижней части отстойника подвергают фильтрованию на пресс-фильтрах.

## Электрофлотация

Метод электрофлотации с применением малоизнашиваемых анодов используется для очистки сточных вод от загрязнений в виде взвесей (гидроксиды и фосфаты металлов), суспензий (смолистые вещества) и эмульсий (нефтепродукты, масла, ПАВ). Для интенсификации процесса и повышения степени очистки процессу электрофлотации, как правило, предшествует нейтрализация кислых или щелочных компонентов, перевод ионов металлов в труднорастворимые соединения, т.е. образование твёрдой фазы, флокуляция и (или) коагуляция.

Сущность электрофлотации заключается в образовании при пропускании постоянного электрического тока через водный раствор мелкодисперсных пузырьков газа (водорода и кислорода), равномерно распределяемых в объёме обрабатываемой воды. Газовые пузырьки, поднимаясь вверх, сталкиваются с дисперсными частицами загрязнений, прилипают к ним и затем флотируют их на поверхность воды, образуя устойчивый пенный слой – флотошлам. Сюда же выносятся отдельные растворимые загрязнения, физически адсорбирующиеся на дисперсных частицах.

Эффективность электрофлотационного процесса оценивается степенью извлечения  $\alpha$  (%) и рассчитывается по формуле:

$$\alpha = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}}{C_{\text{кон}}} \cdot 100\%, \quad (103)$$

где  $C_{\text{исх}}$ ,  $C_{\text{кон}}$  – соответственно исходная и конечная концентрация дисперсной фазы в водной среде, г/м<sup>3</sup>.

Электрофлотационный процесс можно представить как многостадийный процесс, состоящий из 5 основных стадий:

- 1 – формирование в сточной воде дисперсной фазы.
- 2 – электрохимическое формирование газового пузырька.
- 3 – формирование флотокомплекса "частица–пузырьки газа".
- 4 – переход флотокомплекса на границу раздела  $H_2O$ –воздух.
- 5 – концентрирование флотокомплекса на границе раздела  $H_2O$ –воздух

Для экспериментального протекания процесса наличие всех 5 стадий является обязательным условием. Необходимым условием высокой эффективности процесса электрофлотации является полный переход извлекаемого соединения в дисперсную фазу.

Величина пузырьков газа зависит от электропроводности сточной воды: чем меньше электропроводность, тем выше напряжённость электрического поля и тем мельче пузырьки. Размер пузырьков водорода значительно меньше пузырьков кислорода, выделяющихся на аноде, и меньше, чем при других методах флотации (см. раздел 3.5). Диаметр пузырьков водорода меняется в пределах от 20 до 40 мкм, тогда как диаметр пузырьков кислорода в двое больше водородных. На размер пузырьков влияет плотность тока, свойства поверхности электрода, его форма, pH и температура среды, поверхностное натяжение на границе раздела фаз электрод–раствор.

Устройства, в которых производят процесс электрофлотации, называют электрофлотаторами.

Схема двухкамерного горизонтального электрофлотатора приведена на рис. 75.

Электрофлотатор работает следующим образом. Сточная вода поступает через патрубки 2 в нижнюю часть камеры флокуляции 1, переливается через перегородку 8 в камеру флотации 12 и через отверстие в нижней части поступает в водосборник 11, обеспечивающий контроль уровня в аппарате. После наполнения установки жидкостью включают источник по-

стоянного тока и на электроды 13 (аноды и катоды) подают напряжение. В результате электролиза воды на поверхности электродов идёт выделение газовых пузырьков, которые, поднимаясь вверх, взаимодействуют с дисперсными частицами загрязнений с образованием флотокомплексов "частица-пузырьки газа". Плотность образующихся флотокомплексов меньше плотности воды, что обуславливает их подъём на поверхность сточной воды и образование пенного слоя (флотошлама), состоящего из газовых пузырьков, водных прослоек и дисперсных частиц загрязнений.

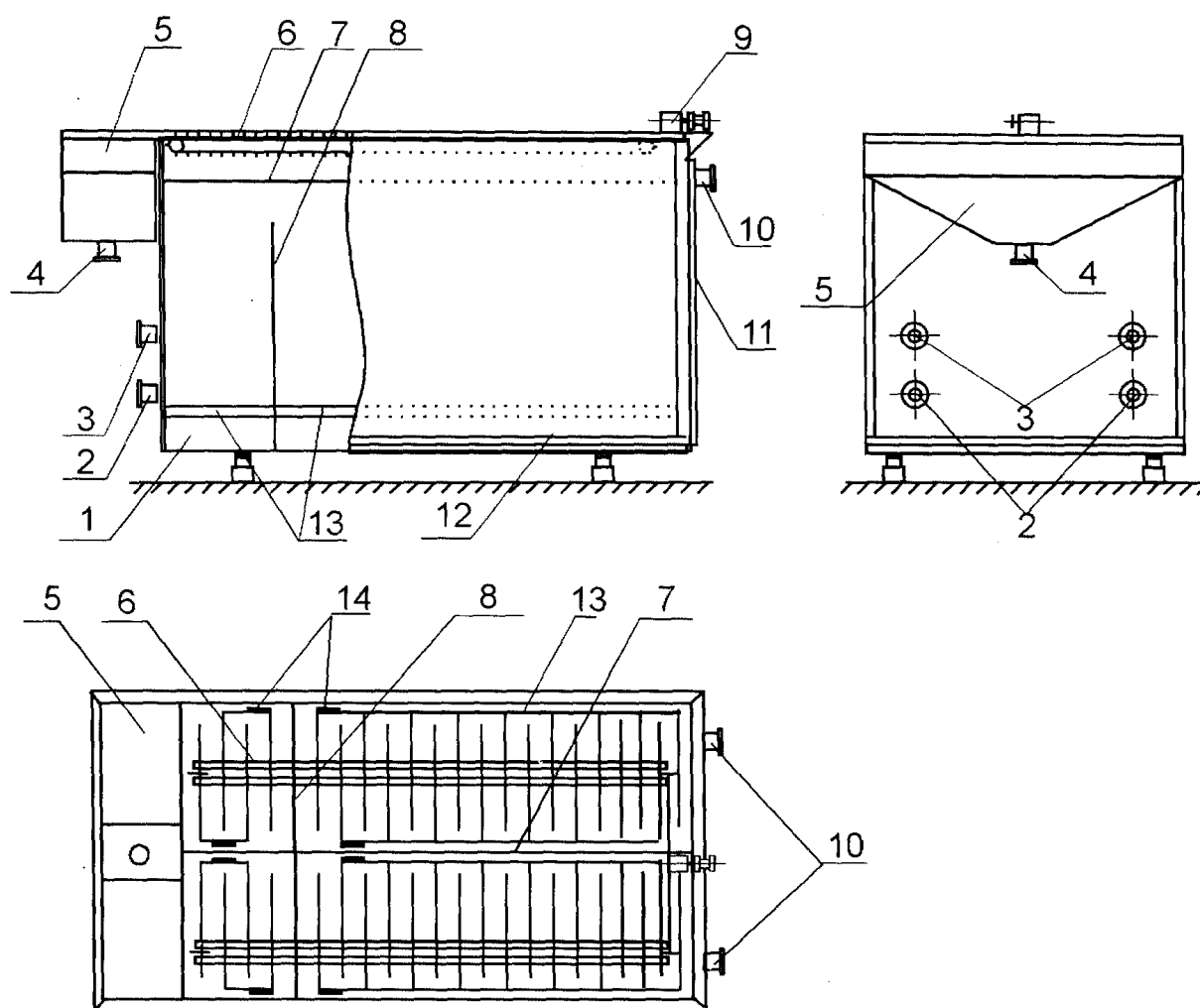


Рис. 75. Схема двухкамерного горизонтального электрофлотатора: 1 – камера флокуляции; 2 – патрубки для подачи сточной воды; 3 – патрубки для подачи раствора реагента; 4 – патрубок для отвода флотошлама; 5 – камера для сбора пены; 6 – пеносборное устройство; 7, 8 – перегородки; 9 – мотор-редуктор;

10 – патрубки для отвода очищенной воды; 11 – водосборник; 12 – камера флотации; 13 – электроды; 14 – токоподводы

Очищенная вода через патрубки 10 вытекает из аппарата. Пенный слой периодически или непрерывно сдвигают с поверхности сточной воды скребковым транспортёром в направлении против её течения в камеру 5 с конусным днищем, располагаемую в торце аппарата со стороны входа в него сточной жидкости. Удаление флотошлама происходит через патрубок 4. Выделяющиеся газы удаляются вентиляционным зонтом, располагаемым над аппаратом.

Интенсификация процесса флотации осуществляется путем дополнительного применения реагентов – коагулянтов и (или) флокулянтов. Ввод рабочего раствора реагента в электрофлотатор осуществляется через патрубки 3 в камеру флокуляции.

Катоды изготавливаются из нержавеющей стали, аноды – из титана с оксидным покрытием рутения и кобальта.

Схема электрофлотационной очистки растворов щелочного обезжиривания приведена на рис. 76.

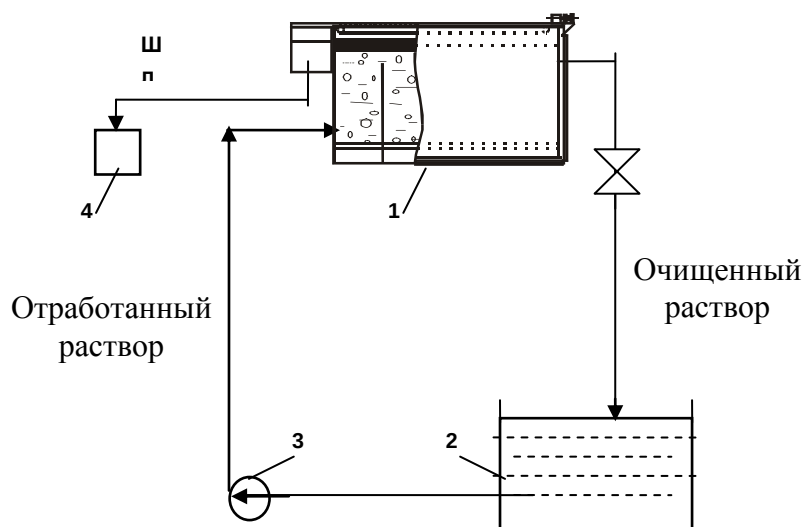


Рис. 76. Схема электрофлотационной очистки растворов щелочного обезжиривания: 1 – электрофлотатор; 2 – ванна обезжиривания; 3 – насос; 4 – сборник шлама

Отработанный раствор из ванны обезжиривания 2 насосом 3 подаётся в электрофлотатор 1 для удаления маслопродуктов. Очищенный раствор из электрофлотатора 1 поступает в ванну обезжиривания 2. Для достижения необходимой степени очистки раствор циркулирует по контуру ванна обезжиривания – электрофлотатор. Пенный продукт непрерывно удаляется из установки и накапливается в сборнике шлама 4.

Степень извлечения загрязнений составляет 98–99%. Удельный расход электроэнергии составляет от 0,9 до 1,5 кВт·ч/м<sup>3</sup>.

Метод электрофлотации имеет ряд преимуществ по сравнению с отстаиванием:

- объём электрофлотаторов в 10–20 раз меньше, чем объём отстойников за счёт уменьшения времени пребывания сточных вод с 1,5–2 ч при отстаивании до 10–15 мин при флотации;
- получение пенных продуктов, содержащих флотошлама, с более низкой влажностью (90–95%), чем влажность осадка, образующегося в отстойниках (95–99,8%);
- объём образующегося флотошлама в 15–20 раз меньше, чем объём осадка при отстаивании и потери воды уменьшаются с 2–3 до 1%.

Электрофлотация имеет ряд преимуществ по сравнению со способами напорной флотации:

- простота изготовления аппаратов и их обслуживания;
- возможность регулирования степени очистки жидкости в зависимости от фазово-дисперсного состояния путём изменения только одного параметра (плотности тока) в технологическом процессе;
- дополнительная минерализация растворимых органических соединений с одновременным обеззараживанием воды за счёт образующихся на аноде продуктов электролиза – атомарного кислорода и активного хлора.

## ПРОЦЕССЫ И СПОСОБЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Очистка сточной воды представляет собой комплекс механических, физико-химических и биологических методов изменения состава воды с целью удаления различных загрязняющих примесей и соответствия санитарно-гигиеническим требованиям при сбросе её в водные объекты или в систему канализации населённого пункта. Каждый комплекс методов включает способы очистки сточных вод, которые отличаются друг от друга аппаратным оформлением или технологией процесса очистки.

Процессы очистки сточной воды направлены на улучшение органолептических свойств воды, обеспечение санитарно-токсикологической и эпидемиологической безопасности.

Можно выделить 4 группы процессов очистки сточной воды:

- осветление и обесцвечивание;
- обезвреживание;
- обессоливание;
- обезвоживание осадка.

В основу выбора того или иного процесса и способа очистки сточной воды положено сопоставление концентрации вредных веществ, поступающих со сточными водами в водные объекты, с предельно допустимыми концентрациями (ПДК), которые регламентированы «Правилами охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами» (1974), «Санитарными правилами и нормами охраны поверхностных вод от загрязнения» (1988), а также существующими стандартами. В ряде случаев при соответствующем обосновании и согласовании с органами санитарно-эпидемиологической службы по регулированию и охране вод, а также с органами охраны рыбных запасов допускается отклонение от установленных норм.

Возможны случаи, когда конкурентоспособными оказываются не-

сколько способов очистки сточной воды. В этом случае окончательный выбор способа производят по данным технико-экономического анализа, руководствуясь высоким технологическим эффектом и минимальными затратами.

## **ОСВЕТЛЕНИЕ И ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ**

Мутность воды обусловлена содержанием в ней взвешенных частиц малорастворимых и нерастворимых веществ, образующих с водой грубодисперсные и коллоидные системы. Цветность воды обусловлена содержанием растворимых и малорастворимых минеральных и органических соединений, причем главную роль играют коллоиды органического происхождения.

Процессы осветления и обесцвечивания сточной воды направлены на удаление из неё нерастворённых, коллоидных и растворённых примесей обуславливающих их мутность и цветность и могут применяться на разных стадиях водоочистки.

Для осветления сточной воды используются гидромеханические способы: отстаивание (гравитационное и центробежное) и фильтрование.

Выбор способа зависит от физико-химических свойств извлекаемых частиц примесей, их концентрации и размера, расхода сточных вод и необходимой степени очистки.

## **ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ**

Процессы обезвреживания сточных вод направлены на удаление из них токсичных органических и минеральных загрязнений. К числу веществ, придающих воде токсичные, канцерогенные и другие неблагоприятные свойства, могут быть отнесены в первую очередь тяжёлые металлы, нефтепродукты, эфирорастворимые вещества, синтетические поверхностно-активные вещества и другие соединения. Сложность обезвреживания

сточных вод связана с тем, что многие загрязнители являются биохимически стойкими и находятся в стоках главным образом в растворённом состоянии.

Наиболее токсичными веществами, присутствующими в сточных водах, являются тяжёлые металлы. Особо опасны Cr, Ni, Zn, As, Cd, Hg, Pb. Соединения металлов способны аккумулироваться в организме человека (пищевой цепи), включаться в метаболический цикл и вызывать разнообразные физиологические нарушения, в том числе на генетическом уровне.

Для обезвреживания сточных вод на практике широко используют процессы нейтрализации, химического осаждения, сорбции, окисления и восстановления, а также их комбинации.

## **ОБЕССОЛИВАНИЕ**

Процессы обессоливания (деминерализации) сточных вод направлены на удаление из них растворённых минеральных солей. Необходимая степень обессоливания определяется санитарными требованиями при сбросе сточных вод в водные объекты. Общее содержание основных солевых ионов (сульфат- и хлорид-ионы, катионы натрия, калия, магния и др.) в воде нормируется по содержанию сухого остатка, а отдельных ионов по ПДК.

Обессоливание может применяться при создании систем водооборота или при подготовке сточной воды для другого технологического процесса. В этом случае степень обессоливания определяется техническими требованиями, предъявляемыми к воде при её использовании в технологических целях.

Для обессоливания сточных вод используются различные способы. Одни из них предусматривают отделение воды от солей изменением её аг-

регатного состояния – переводом в пар (дистилляция) или твёрдую фазу (вымораживание, газогидратный способ), другие – без изменения агрегатного состояния (экстракция, обратный осмос). Другие способы предусматривают отделение солей от воды. К ним относят ионный обмен и электродиализ. Наиболее широко при обессоливании сточных вод применяются дистилляция, ионный обмен, обратный осмос и электродиализ.

## **ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ОСАДКА**

В процессе механической, физико-химической и биологической очистки сточных вод образуются сырой осадок, избыточный активный ил и др., которые должны подвергаться обработке, обеспечивающей возможность их утилизации или складирования.

Основными свойствами, которые в достаточной мере характеризуют осадок сточных вод, являются его влажность, зольность, плотность, концентрация взвешенных веществ, удельное сопротивление, содержание беззольного вещества и элементный состав.

Перед обезвоживанием исходный осадок подвергают предварительной обработке – уплотнению и коагулированию химическими реагентами.

Уплотнение связано с удалением свободной влаги из осадка и для повышения концентрации активного ила. Для уплотнения осадка используют гравитационный, флотационный, центробежный и вибрационный способы.

Коагулирование химическими реагентами проводят для снижения их удельного сопротивления и улучшения водоотдающих свойств осадков вследствие изменения их структуры и форм связи воды. В качестве реагентов-коагулянтов используют хлорное или сернокислородное железо, известь. Для осадков с высоким содержанием органических веществ (25-70%) целесообразно использовать флокулянты.

Обезвоживание осадков проводят механическим, термическим и естественным способами (естественная сушка и сушка на иловых площадках).

**Механическое обезвоживание.** Механическое обезвоживание (фильтрация) представляет собой процесс разделения осадка (суспензии) на жидкую фазу (фильтрат) и твёрдую – отфильтрованный осадок (кек) путём пропускания осадка через фильтрующую перегородку. Движущей силой процесса фильтрации является разность давлений перед фильтрующей перегородкой и после неё. Механическое обезвоживание уменьшает влажность осадка до 60–80%.

В настоящее время находят применение сушилки различных конструкций: барабанные, ленточные, пневматические и сушилки с псевдосжиженным (кипящим) слоем. В практике термической сушки осадка наибольшее распространение получил конвективный способ сушки с топочными газами (при температуре 500–800°C), при котором тепло, необходимое для испарения влаги, передаётся от теплоносителя непосредственно осадку.

**Естественное обезвоживание** осадка основано на уплотнении твёрдой фазы путём осаждения под действием собственного веса, а также путём разделения осадка на чистую жидкость и плотный остаток фильтрованием под действием гидростатического давления. Более глубокое обезвоживание достигается последующей сушкой уплотненного осадка в атмосферных условиях. При естественной сушке на иловых площадках влажность осадка снижается до 75–80%.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. ГОСТ 9.314-90. Вода для гальванического производства и схемы промывок.—М.: Изд-во стандартов, 1991.—18 с.**
2. Правила приёма производственных сточных вод в Московскую городскую канализацию.—М., 1992.—20 с.
3. Кривошеин Д.А., Кукин П.П., Лапин В.Л. и др. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков.—М.: Высш. школа, 2003.—344 с
- 4. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности. (Основы энвайронменталистики).—Калуга: Изд-во Н.Б. Бочкарёвой, 2000.—800 с.**
- 5. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство.—М.: Глобус, 2002.—352 с.**
6. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. —Л.: Стройиздат, 1987.—312 с.
7. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства.—Киев: Техника, 1989.—200 с.
8. Данилов-Данильян В.И. Экология, охрана природы и экологическая безопасность / Московский независимый эколого-политологический университет.—М., 1997.—744 с.
9. Смирнов Д.Н., Генкин В.Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов.—М.: Металлургия, 1989.—224 с.
10. Пааль Л.Л., Кару Я.Я., Мельдер Х.А. и др. Справочник по очистке природных и сточных вод.—М.: Высш. школа, 1994.—336 с.

11. Громогласов А.А., Копылов А.С. Пильщиков А.П. Водоподготовка: процессы и аппараты.–М.: Энергоатомиздат, 1990.–272 с.
12. Аширов А.Р. Ионообменная очистка сточных вод, растворов, газов.–Л.: Химия, 1983.–296 с.

1. Зайцев В.А. Промышленная экология: Учебное пособие/ В.А. Зайцев. – М.:БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 383 с.
2. Десятов А. В. Опыт использования мембранных технологий для очистки и опреснения воды/А.В Десятов, А.Е. Баранов, Е.А. Баранов, Н.П. Какурин, Н. Н. Казанцева, А.В. Асеев; Под ред. А.С. Коротеева. – М.:Химия,2008. – 240 с.
3. Технология и экологическая безопасность гальванотехники: Учебно-методич. и справочн. пособие/О. В. Ковалева; Молд. гос. ун-т, Ф-т химии и химической технологии. К-ра индустриальной и экологической химии. – СЕР USM, 2008. – 372 pag.
4. Вода техногенная: проблемы, технологии, ресурсная ценность / З. М. Шуленина, В. В. Багров, А.В. Десятов и др. – Москва: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2015. – 401 с.
5. Колесников В. А., Меньшутин Н. В., Десятов А. В. Оборудование, технологии и проектирование систем очистки сточных вод. – М: ДеЛи плюс, 2016. – 289 с.
6. Абрамов А.А. Собрание сочинений: Т. 7: Флотация. Реагенты-собиратели: Учебное пособие. – М: Издательство «Горная книга», 2012. – 656 с.
7. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ. применение/ К. Р. Ланге; под науч. ред. Л. П. Зайченко. – Спб : Профессия, 2004. – 240 с.
8. Основы проектирования химических производств и оборудования: Учебник/ В.И. Косинцев, А. И. Михайличенко, Н. С. Крашенинникова, В.М. Сутягин; под ред. А. И. Михаличенко; Томский политехнический университета. 2011. – 397 с.
9. Тарасова Н.П. Оценка воздействия промышленных предприятий на окружающую среду: Учебное пособие / Н. П. Тарасова, Б. В. Ермоленко. В. А. Зайцев, С. В. Макаров. – М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 230 с.
- 10.Акинин Н. И. Промышленная экология: принципы, подходы, технические решения. Учебное пособие / Н. И. Акинин. – М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2010. – 292 с.
11. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. В.А. Колесников.В.И. Ильин, Ю.И. Капустин. – М.:Химия, 2007 – 304с.
- 12.. Л.О. Штриплинг, Ф.П. Туренко Основы очистки сточных вод и переработки твердых отходов Учебное пособие – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. – 192 с.

13. Оборудование и технология очистки сточных вод, примеры расчета на ЭВМ.

В.Н. Филиппов, А.П. Зиновьев, Г.И. Рыжов, С.А. Зиновьев, С.А. Рыжова. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2003.–300с.

**14.Композиционные материалы: Справочник В. В. Васильев, В. Д. Протасов, В. В. Болотин и др.; Под общ. ред. В. В. Васильева, Ю. М. Тарнопольского М.: Машиностроение, 1990. —512 с.**

15.Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты Перепелкин К.Е.380 с., 2013 г.

16. Н. Е. Мальцев, Ю. Ф. Соловьев. Патентование разработок основа защиты интеллектуальной собственности предприятия /2005 год № 10

17.ГОСТ 21.501-93 Система проектной документации для строительства. Правила выполнения архитектурно-строительных рабочих чертежей – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1996.

18.СНиП 2.01.07-85\*. Нагрузки и воздействия.

19.СНиП 2.02.01-83\*. Основания зданий и сооружений.

20.СНиП 3.03.01-87. Несущие и ограждающие конструкции.

21.СНиП 23 - 81\*. Стальные конструкции.

22.СНиП 23-01-99. Строительная климатология.

23.СНиП 21-01-97\* "Пожарная безопасность зданий и сооружений".

24.СНиП 1.01.01-82\* Система нормативных документов в строительстве.

