

## ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ

*Булганы сууларды хромдуу заттарды реагенттик тазалоо ыкмалары каралган.*

*Приведены реагентные методы очистки сточных вод от хромсодержащих веществ.*

*The reagent of sewage refine from chrome substanses are described.*

Защита водных ресурсов от истощения и загрязнения и их рационального использования для нужд народного хозяйства – одна из наиболее важных проблем, требующих безотлагательного решения.

Одним из основных направлений работы по охране водных ресурсов является внедрение новых технологических процессов производства, переход на замкнутые циклы водоснабжения, где очищенные сточные воды не сбрасываются, а многократно используются в технологических процессах. Замкнутые циклы промышленного водоснабжения дадут возможность полностью ликвидировать сбрасываемые сточных вод в поверхностные водоемы, а свежую воду использовать для пополнения безвозвратных потерь.

### **Очистка хромосодержащих сточных вод химическими и физико-химическими методами**

Кожевенная промышленность потребляет на технологические нужды гораздо больше воды. Это связано с тем, что все процессы переработки кожсырья происходят в водной среде, что приводит к образованию большого количества сточных вод, содержащих в основном растворимые протеины и излишки используемых химических материалов.

Одним из важнейших технологических процессов, определяющих эффективность работы кожевенных предприятий, является дубление. Свойства и назначение кожевенной продукции зависят от вида сырья и природы применяемых дубителей и методов дубления. Самое широкое распространение в практике кожевенного производства получило дубление комплексными соединениями хрома (III). Для хромового дубления характерны длительность производственного цикла, большое потребление воды, дубителя и других химических материалов, а сточные воды кожевенных заводов представляют опасность для окружающей среды /1-4/.

Исследование последних 20-ти лет направлены на модификацию хромового дубления с целью сокращения расхода хрома(III) и уменьшения его потерь при выработке кож. Тем не менее, до сих пор от 25 до 40 % хромового дубителя переходит в сточные воды. В действительности

общие потери хрома еще больше, если учитывать хромосодержащие отходы: стружку, обрезь и вырубку.

Особенно важна экологическая сторона данной проблемы, так как соединения хрома (III) и особенно хрома (VI) оказывают на организм человека общетоксическое, аллергенное, канцерогенное мутагенное действие /5/. При биохимической очистке сточных вод неиспользованный хромовый дубитель при повышенных концентрациях оказывает токсичное действие на микрофлору. В связи с этим для соединений хрома установлены следующие значения ПДК (мг/л по хрому), представленные в таблице.

Таблица 1

Нормативы ПДК (мг/л, по хрому)

Характеристика воды	Предельно допустимая концентрация, мг/л	
	трехвалентный хром	шестивалентный хром
Вода санитарно-бытового назначения	0.5	0.1
Сточные воды, направляемые на биологическую очистку	2.5	0.1
Сточные воды, сбрасываемые в водоемы после очистки	0.1	
Вода для орошения сельскохозяйственных культур	5.0	
Питьевая вода	< 0.01	

С целью выполнения ПДК хромосодержащие сточные воды необходимо подвергать очистке на локальных сооружениях. В настоящее время для удаления трех- и шестивалентного хрома, в основном применяют химические и физико-химические методы, такие как реагентная обработка, взаимная нейтрализация, коагулирование и ионообменный метод. Кроме того, возможно использование биологических методов очистки сточных вод, содержащих соединения хрома. Сущность этого метода заключается в том, что адаптированный к хромату активный ил при отсутствии свободного кислорода использует химически связанный кислород хромата для окисления органических загрязнений, содержащихся в сточных водах. Последовательное применение вышеперечисленных методов позволяет очистить хромосодержащие сточные воды до концентраций, не превышающих нормативы ПДК.

## Очистка сточных вод после процесса хромового дубления

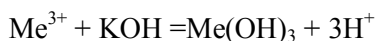
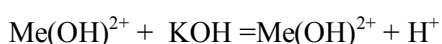
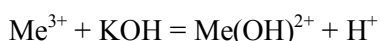
Цель данной работы – очистка хромосодержащих сточных вод с применением методов коагулирования и взаимной нейтрализации.

Коагулированием называется процесс обработки воды химическими реагентами, приводящий к агрегации частиц присутствующих в воде примесей, в результате чего образуются относительно крупные хлопья, легко выделяющиеся из водной среды. При очистке промышленных сточных вод коагулирование может с успехом применяться как для интенсификации процесса механической очистки от тонкодисперсной взвеси, так и для обесцвечивания сточных вод, содержащих окрашенные высокомолекулярные вещества. В качестве коагулянтов применяются гидролизующиеся минеральные соли многовалентных катионов. В практике применяют соли железа преимущественно хлорное железо и железный купорос  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Наряду с солями железа обычно используют алюминийсодержащие коагулянты и чаще всего – очищенный или технический серноокислый алюминий, легко растворимый в воде.

Соли железа, как коагулянты, имеют ряд преимуществ перед солями алюминия: лучшее действие при низких температурах воды; более широкая область оптимальных значений pH среды; большая прочность и гидравлическая крупность хлопьев; возможность использовать для вод с более широким диапазоном солевого состава и т.д.

Эффект коагулирования обусловлен воздействием коагулянта на нерастворимые примеси (коллоидные и грубодисперсные частицы), от которых зависит в основном мутность и цветность воды.

При добавке в воду коагулянта происходит диссоциация реагента с последующим гидролизом металла.



Образующийся гидроксид металла является коллоидом, малорастворимым веществом. Процесс коагуляции происходит в смесителях, и этим заканчивается первая фаза коагуляции. Во второй фазе, которая в свободном объеме воды может длиться до 60 мин, происходит коагуляция. При этом хлопья адсорбируют на свою поверхность загрязняющие воду коллоидные частицы и могут сами адсорбироваться на поверхность грубодисперсных примесей (взвешенных веществ). Процесс происходит в камерах хлопьеобразования в условиях умеренного перемешивания воды и заканчивается образованием крупных хлопьев. Устранение хлопьев из воды происходит в отстойниках.

Данный метод очистки сточных вод имеет широкое применение на предприятиях кожевенной промышленности, в частности при очистке хромсодержащих сточных вод после процесса хромового дубления и содержащих соединения хрома (III).

Очистка сточных вод, содержащих соединения хрома (III), может быть выполнена за счет применения химических методов, взаимная нейтрализация, т.е. использования щелочности сточных вод после процесса зольения для осаждения соединений трехвалентного хрома. Предварительно смешивают кислые хромосодержащие сточные воды с наиболее загрязненными щелочными водами после зольения и обеззоливания. Смешанный сток при этом имеет рН 8,5, однако это не обеспечивает качественного выбеления в осадок гидроокиси хрома. Поэтому смешанный сток необходимо дополнительно подщелачивать 5%-ным известковым молоком до рН 9-10. Подщелоченная жидкость отстаивается 1,5 ч., по истечении которых осветленную воду с содержанием трехвалентного хрома 2-6 мг/л смешивают со сточными водами после других технологических операций. Общая загрязненность сточных вод, сводимых по рекомендуемой схеме, значительно уменьшается. Объясняется это тем, что при смешивании кислых и щелочных сточных вод выделяется свежесозданная гидроокись хрома, которая адсорбирует на своей поверхности тонкодисперсные органические примеси сточных вод, удаляя их в осадок.

Эффект очистки сточных вод от соединений трехвалентного хрома по данному методу в среднем составляет 60 %.

Наиболее простым и эффективным является совместное применение методов коагулирования и нейтрализации с использованием сернокислого железа (железный купорос  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) и извести.

При взаимодействии сернокислого закислого железа с известью (при рН=10) образуется гидрат закиси железа  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , который при доступе кислорода воздуха постепенно окисляется в гидрат окиси железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . В первый момент эти вещества образуют с водой коллоидный раствор. Затем под влиянием электролитов и нескольких других факторов коллоидные частицы гидрозакиси и гидроокиси коагулируют и образуют рыхлый, пористый, хлопьевидный осадок. Коллоидные частицы, а также хлопья коагулянтов обладают высокой сорбционной способностью к основным органическим загрязнениям сточной воды. Поэтому вследствие коагуляции вода осветляется, а из ее состава устраняются грубовзвешенные, коллоидные и истинно растворенные загрязнения.

Расход железного коагулянта составляет 400 мг/л в расчете на безводный продукт, при этом, в зависимости от степени загрязнения сточной воды, эта доза может колебаться от 200 до 1000 мг/л, доза извести – от 150 до 300 мг/л в расчете на  $\text{CaO}$  (рН обрабатываемой воды должен быть равен 10).

Эффект очистки промстоков кожевенных предприятий методом коагуляции высокая. Наиболее полно устраняются ХПК (74 %), ионы хрома (96 %), сульфиды (95 %), анионоактивные ПАВ (77 %) и т.д. Важно отметить, что коагуляцией устраняются в основном загрязнения,

трудноокисляемые с помощью микроорганизмов. Способность к биохимическому окислению возрастает после коагуляции в 2,5 раза.

Таким образом, совместное применение различных методов, нейтрализации и коагуляции, является важным средством предочистки проточных стоков кожевенных заводов перед их биологической очисткой. С помощью данного метода можно интенсифицировать процессы биологической и механической очистки.

### **Выбор технологической схемы очистки сточных вод**

Выбор оптимальных технологических схем очистки воды – достаточно сложная задача, что обусловлено преимущественным многообразием находящихся в воде примесей и высоким требованиями, предъявленными к качеству очистки воды. При выборе способа очистки примесей учитывают не только их состав в сточных водах, но и требования, которым должны удовлетворять очищенные воды: при сбросе в водоем – ПДС (предельно допустимые сбросы) и ПДК (предельно допустимые концентрации веществ), а при использовании очищенных сточных вод в производстве – те требования, которые необходимы для осуществления конкретных технологических процессов.

Для приготовления из сточных вод технической воды или обеспечения условий сброса очищенных сточных вод водоемов большое значение имеет технико-экономическая оценка способов подготовки воды. Экономическое преимущество имеют, как правило, замкнутые системы водоиспользования.

Однако процесс замены современных производств безотходными, в том числе и с полностью замкнутой системой водоиспользования, достаточно длительный. Поэтому часть очищенных сточных вод сбрасывают в водоемы. В этих случаях необходимо соблюдать установленные нормативы для относительной концентрации вредных веществ в очищенных сточных водах.

Применяемые схемы очистки должны обеспечивать максимальное использование очищенных вод в основных технологических процессах и минимальный их сброс в открытые водоемы. При широком внедрении оборотных систем имеются дополнительные резервы по сокращению расхода свежей воды и уменьшению сброса в открытые водоемы. При широком внедрении оборотных систем имеются дополнительные резервы по сокращению расхода свежей воды и уменьшению сброса сточных вод в водоемы (совершенствование технологических процессов, повышение эффективности очистки сточных вод). Сточные воды являются чистыми, если их отведение в водные объекты не приводит к нарушению норм качества воды в контролируемом створе или пункте водоиспользования.

Степень очистки сточных вод при сбросе их в водоемы определяется нормативами качества воды водоема в расчетном створе и в большой степени зависит от фоновых загрязнений. Для снижения концентраций вредных примесей, присутствующих в сточных водах, до требуемых

величин необходима достаточно глубокая очистка. Поэтому важное значение имеет надежный контроль степени очистки сточных вод, так как с ужесточением требований к качеству очищенных вод значение ПДК большинства вредных веществ снижается и, следовательно, возрастают трудности их определения. Кроме того, контроль усложняется при определении концентраций вредных веществ в сильно разбавленных сточных водах.

### **Технологическая схема хромсодержащих сточных вод**

При такой очистке одним из обязательных условий является разделение потоков отводимых стоков на кислотно-щелочные (общий сток) и хромсодержащие. Очистка проводится двумя потоками. Хромсодержащие стоки поступают в усреднитель, из которого насосом подаются для обработки в реакторы. В реакторе стоки подкисляются и самотеком поступают в химический реактор, в котором обрабатываются реагентом-восстановителем, чаще всего бисульфитом натрия. Реагенты подаются при помощи насосов-дозаторов из соответствующих расходных емкостей. Кислотно-щелочные сточные воды собираются в усреднителе. Из усреднителя с помощью насоса стоки подаются в реактор, в который поступают также хромсодержащие сточные воды из реактора после восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного. В реакторе смесь сточных вод подщелачивается, обычно до рН 9,5...9,8, раствором щелочи, который подается насосом из расходной емкости. Затем стоки, уже общим потоком, отводятся в химический реактор, в котором обрабатывается флокулянт, дозируемый насосом из емкости, для интенсификации процесса отстаивания сточных вод. Из реактора стоки поступают в отстойник, в котором происходит осаждение малорастворимых соединений тяжелых металлов. После отстаивания осветленная вода отводится на глубокую доочистку на блок разделения фаз, в качестве которого могут быть применены фильтры с различными фильтрующими загрузками. Перед сбросом очищенной воды в систему водоотведения производится корректирование рН очищенных стоков в реакторе путем дозирования насосом раствора кислоты из емкости.

### **Список литературы**

1. Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод. – М.: Высшая школа, 1987. – С 252.
2. Справочник по очистке природных и сточных вод. – М.: Высшая школа, 1994. – С 147.
3. Терновцев В.Е. Очистка промышленных сточных вод. – К.: Будівельник, 1986. – С. 386.
4. Ксенофонтов Б. С. Проблемы очистки вод. -М.: Знание, 1991. с 158
5. Дубиновский М.З., Чистякова Н.В. Технология кожи. – М.: Легпромбытиздат, 1991. – С.110.