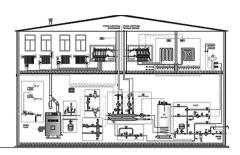
СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

ВОДОСНАБЖЕНИЕ, КАНАЛИЗАЦИЯ, СТРОИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ОХРАНЫ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ



УДК 628.2 DOI: 10.17673/Vestnik.2021.04.1

С. Ю. АНДРЕЕВ С. В. СТЕПАНОВ А. А. КНЯЗЕВ

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ РАБОТЫ ЛОКАЛЬНЫХ КАНАЛИЗАЦИОННЫХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ, ПРЕДУСМАТРИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОАКТИВАЦИОННУЮ ОБРАБОТКУ ЩЕЛОЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

NEW TECHNOLOGY OF INCREASING THE OPERATION OF LOCAL SEWAGE TREATMENT FACILITIES, PROVIDING ELECTRIC ACTIVATION TREATMENT OF ALKALINE PROCESS SOLUTIONS

Приведены результаты лабораторной апробации процесса интенсификации нетрадиционной очистки гальваностоков приборостроительного предприятия, предусматривающего электроактивационную обработку технологических растворов гидроксида натрия в мембранном электролизере со стальными анодами. Установлено, что электроактивационная обработка 40 %-го водного раствора гидроксида натрия в мембранном электролизере в течение T = 1.5 ч при величине анодной плотности тока $i = 400 \ A/m^2$ позволяет достичь концентрации феррата натрия в активированном щелочном растворе $C_{\phi} = 12^{-2}/\lambda$, при этом величина выхода по току феррата натрия составляет $K_{a} = 0.47$. Использование щелочного раствора, прошедиего электроактивационную обработку в технологическом процессе нейтрализационной очистки на локальных очистных сооружениях приборостроительного предприятия, оборудованных установками фильтрационной доочистки, позволит существенно повысить барьерную функцию, улучшить качество очищенных гальваностоков и довести концентрации содержащихся в них ионов металлов до уровня, мг/л: железо -0.03; медь -0.01 мг/л; хром -0.02; цинк -0.01; никель -0.02.

Ключевые слова: нейтрализация, феррат натрия, мембранный электролизер, ионы металлов, гидроксиды металлов, комплексные соединения, щелочной реагент

The results of laboratory testing of the process of intensification of unconventional cleaning of electroplating drains of an instrument-making enterprise, which provides for electroactivation treatment of technological solutions of sodium hydroxide in a membrane electrolyzer with steel anodes, are presented. It was found that the electroactivation treatment of a 40 % aqueous sodium hydroxide solution in a membrane electrolyzer for T = 1.5 h at an anodic current density $i = 400 \text{ A/M}^2$ makes it possible to achieve the concentration of sodium ferrate in the activated alkaline solution $C_f = 12 g / L$, while the value of the current efficiency of sodium ferrate is $K_v = 0.47$. The use of an alkaline solution that has undergone electro-activation treatment in the technological process of neutralization treatment at local treatment facilities of an instrument-making enterprise equipped with filtration additional treatment units will significantly increase the barrier function, improve the quality of treated galvanic wastewater and bring the concentration of metal ions contained in them to a level, mg / l: iron - 0.03; copper - 0.01 mg / l; chromium - 0.02; zinc - 0.01; nickel - 0.02.

Keywords: neutralization, sodium ferrate, membrane electrolyzer, metal ions, metal hydroxides, complex compounds, alkaline reagent



Образующиеся на машиностроительных и приборостроительных предприятиях сточные воды гальванопроизводств содержат высокотоксичные загрязнения и относятся к числу наиболее экологически опасных сточных вод. Эти сточные воды характеризуются сложным физико-химическим составом минерального и органического характера. Наиболее опасными загрязнениями сточных вод гальванопроизводства являются ионы тяжелых металлов, которые обладают широким спектром токсичного действия с многообразными проявлениями. Сброс в открытые водоемы недостаточно очищенных сточных вод гальванопроизводств, содержащих ионы тяжелых металлов, является существенным фактором, приводящим к ухудшению их состояния. При попадании недостаточно очищенных сточных вод в водные объекты ионы тяжелых металлов накапливаются в донных отложениях, поверхностной пленке и биоте.

Традиционно используемый на локальных очистных сооружениях промышленных предприятий, имеющих гальваностоки, реагентный метод осаждения катионов тяжелых металлов в виде их гидроксидов (нейтрализационный метод очистки) не обеспечивает необходимой степени извлечения из сточных вод высокотоксичных компонентов. В сточных водах гальванопроизводств, прошедших локальную очистку методом нейтрализации, присутствуют значительные остаточные концентрации ионов тяжелых металлов, находящихся в виде устойчивых комплексных соединений, не образующих нерастворимые формы гидроксидов тяжелых металлов. Существенно повысить эффективность традиционного метода очистки сточных вод гальванопроизводств позволит использование реагентов-окислителей, обеспечивающих разрушение образующихся комплексных соединений в ходе протекания окислительно-восстановительных реакций [1, 2].

Наряду с окислением комплексных соединений технологический прием дозирования в обрабатываемые сточные воды реагентов-окислителей позволяет изменить показатель Еh водной среды. Это, в соответствии с термодинамической диаграммой состояния элемент-вода (диаграммой Пурбе), приводит к интенсификации процесса перехода загрязняющих ингредиентов из одной фазы дисперсного состояния (растворенного вещества) в другое (нерастворимых хлопьев гидроксидов металлов), переход ионизация-моляризация [3].

Одним из наиболее активных реагентов-окислителей является феррат натрия. Окислительный потенциал феррата натрия выше потенциала наиболее активного из используемых в практике очистки сточных вод

реагентов окислителей – озона. Окислительные и дезинфицирующие свойства феррата натрия были описаны во многих работах [4, 5].

В работе [5] приводятся сведения о том, что феррат-ион в присутствии хлорид-иона способен окислять один из самых прочных комплексов металлов с ЭДТА. Будучи сильным окислителем, феррат натрия обеспечивает окисление комплексных соединений тяжелых металлов, в результате чего повышается эффект нейтрализационной очистки сточных вод гальванопроизводств. При этом феррат натрия, в отличие от кислородосодержащих соединений хлора, не образует высокотоксичных побочных продуктов реакции. Продуктом ферратной обработки сточных вод является гидроксид железа (III), который обладает ярко выраженными коагулирующими свойствами. Ферратная обработка позволяет существенно повысить гидравлическую крупность образующихся в процессе нейтрализационной очистки хлопьев гидроксидов тяжелых металлов и существенно интенсифицировать работу отстойных сооружений, предназначенных для осветления сточных вод.

Феррат натрия является нестабильным химическим соединением, которое может существовать только в форме крепких щелочных растворов. В работе [6] приводятся экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что период полураспада феррата натрия в 40 %-м водном растворе NaOH при его хранении в темном месте при температуре t = 20 °C составляет трое суток, а период полураспада феррата натрия в 30 %-м водном растворе NaOH составляет двое суток. При попадании в воду феррат натрия быстро разлагается с выделением кислорода:

$$4\text{Na}_{2}\text{FeO}_{4} + 10\text{H}_{2}\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_{3}\downarrow + 8\text{NaOH} + 3\text{O}_{2}\uparrow$$
. (1)

Образующийся в процессе гидролиза феррат-ион проявляет сильные окислительные свойства и способен отнимать от окисляемого вещества три электрона:

$$FeO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow + 5OH^-.$$
 (2)

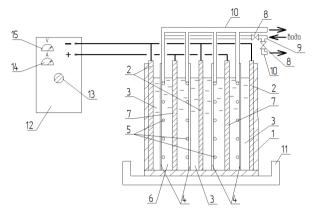
Сотрудниками Пензенского государственного университета архитектуры и строительства был разработан простой и технологичный способ получения щелочного раствора феррата натрия в процессе проведения электролиза крепких водных растворов гидроксида натрия в мембранном электролизере со стальными анодами.

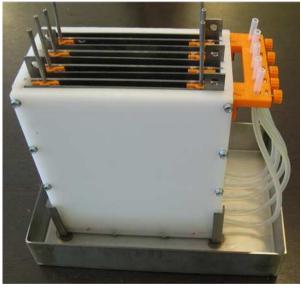
Электрохимическое окисление стального анода в сильнощелочной среде приводит к протеканию следующей химической реакции:

$$Fe^{0} + 2NaOH + 2H_{2}O \rightarrow Na_{2}FeO_{4} + 3H_{2}\uparrow$$
. (3)

С целью повышения выхода по току основного продукта прикатодные и прианодные области электролита в электролизере разделялись неселективной мембраной, что позволило предотвратить восстановление на катоде образовавшихся феррат-ионов. Принципиальная схема установки для проведения лабораторных исследований электрохимического синтеза феррата натрия и общий вид мембранного электролизера со стальными анодами представлены на рисунке.

Мембранный электролизер 1, входящий в состав лабораторной установки, оснащался





Принципиальная схема установки для электрохимического синтеза феррата натрия и общий вид мембранного электролизера со стальными анодами: 1 – корпус мембранного электролизера; 2 – пластинчатые катоды; 3 – катодные камеры; 4 – неселективные мембраны; 5 – система охлаждения; 6 – анодные камеры; 7 – пластинчатые аноды; 8 – запорная арматура; 9 – трубопровод подачи воды на охлаждение; 10 – трубопровод нагретой воды; 11 – поддон; 12 – источник постоянного тока; 13 – регулятор напряжения; 14 – амперметр; 15 – вольтметр

четырьмя неселективными мембранными перегородками, которые разделяли рабочий объем электролизера на две анодные 6 и три катодные 3 камеры. В анодных камерах 6 устанавливались растворимые пластинчатые стальные аноды 7, в катодных камерах 3 размещались пластинчатые катоды 2. Электродная система электролизера подключалась к источнику постоянного тока 12.

Раствор гидроксида натрия в водопроводной воде с заданной концентрацией и температурой заливался в корпус мембранного электролизера 1, и включался источник постоянного тока 12.

Величина постоянного тока на электронной системе электролизера выставлялась при помощи регулятора напряжения 13 и определялась по формуле

$$i = \frac{I}{S_a \cdot N_a}, A/M^2, \tag{4}$$

где I – сила тока, подаваемая на электродную систему электролизера, A; S_{a} – площадь поверхности одного анода, \mathbf{m}^{2} ; N_{a} – количество анодов в электролизере, шт.

Температура электролита в электролизере поддерживалась на определенном уровне за счет регулирования расхода воды, подаваемой в трубчатую систему охлаждения 5.

Через заданные промежутки времени из исходных камер отбирались пробы электролита и проводилось определение концентрации содержащегося в них феррата натрия C_{ϕ} (г/л) фотометрическим способом. Значения величины коэффициента выхода потоку феррата натрия вычислялись по формуле

$$K_{\rm B} = \frac{C_{\phi} \cdot W_a}{A_{\phi} \cdot I \cdot T},\tag{5}$$

где W_a – объем анодных камер электролизера, α ; A_{φ} – электрохимический эквивалент феррата натрия (A_{φ} = 1,03 Г/А·ч); Т – продолжительность процесса электрохимической обработки электролита, ч.

Значения коэффициентов выхода по потоку $K_{_{\rm B}}$ феррата натрия в анодной камере лабораторной установки, вычисленные по формуле (1) при плотности тока 100 и 400 $A/{\rm M}^2$, представлены в табл. 1 и 2.

Полученные экспериментальные данные позволили сделать следующие выводы:

1. Процесс электрохимического синтеза феррата натрия рекомендуется проводить в анодных камерах мембранного электролизера со стальными анодами при следующих технологических параметрах: величина анодной плотности тока i = 400 A/м², концентрация

Таблица 1

Значения коэффициентов выхода по току феррата натрия $K_{_{\rm B}}$ при температуре электролита $t=40~{^{\circ}}{\rm C}$ и плотности тока $i_{_{a}}=100~{\rm A/m^2}$

Продолжительность процесса		2	3	4	5	6
электрохимической обработки	Величина коэффициента выхода			1		
водного раствора гидроксида натрия Т, ч	по току феррата натрия К					
Концентрация раствора гидроксида натрия С = 30 %	0,48	0,40	0,37	0,34	0,33	0,32
Концентрация раствора гидроксида натрия С = 40 %	0,55	0,48	0,42	0,40	0,38	0,37

Таблица 2

Значения коэффициентов выхода по току феррата натрия $K_{_{\rm B}}$ при температуре электролита $t=40~{}^{\circ}{\rm C}$ и плотности тока $i_{_{a}}=400~{\rm A/m^2}$

Продолжительность процесса	0,50	0,75	1,00	1,25	1,5
электрохимической обработки водного раствора	Величина коэффициента выхода				да
гидроксида натрия Т, ч	по току феррата натрия $K_{_{\scriptscriptstyle B}}$				
Концентрация раствора гидроксида натрия С = 30 %	0,59	0,50	0,44	0,40	0,38
Концентрация раствора гидроксида натрия С = 40 %	0,66	0,55	0,50	0,45	0,42

гидроксида натрия в анолите 40 %, температура анолита 40 °C.

2. Электроактивационная обработка крепкого раствора гидроксида натрия в анодных камерах мембранного электролизера в течение T=1,5 ч при соблюдении рекомендуемых технологических параметров позволяет получить концентрацию феррата натрия в обработанном растворе $C_{\phi}=12$ г/л, величина коэффициента выхода по току феррата натрия при этом достигает значения $K_{\phi}=0,47$.

Прошедший электроактивационную обработку в мембранном электролизере 40 %-й водный раствор гидроксида натрия, содержащий феррат натрия в концентрации $C_{\phi} = 12 \text{ г/л}$, был использован при проведении лабораторных исследований технологического процесса интенсификации нейтрализационной очистки гальваностоков приборостроительного завода. Исследования были проведены в два этапа.

На первом этапе исследований были выполнены контрольные эксперименты, в которых использовался неактивированный щелочной раствор (40 %-й водный раствор гидроксида натрия).

На втором этапе исследований использовался 40 %-й водный раствор гидроксида натрия, прошедший электроактивационную обработку в мембранном электролизере со стальными анодами, содержащий феррат натрия в концентрации $\mathrm{C}_{_{\mathrm{0}}}=12\ \mathrm{r/n}.$

Реальные сточные воды приборостроительного завода отбирались в лабораторный стакан

вместимостью 1 л. Стакан со сточными водами ставился на магнитную мешалку, и в него дозирующим устройством переменного объема добавлялось 0,3 мл неактивированного 40 %-го водного раствора гидроксида натрия. Значение рН сточных вод в результате дозирования в них щелочного раствора увеличивалось до 9,8. После 15-минутного перемешивания сточных вод магнитной мешалкой уровень рН сточных вод снизился до 9,46, что может быть объяснено образованием микрохлопьев гидроксидов металлов. Затем в обрабатываемые сточные воды дозировался 0,5 %-й водный раствор полиакриламида. Магнитная мешалка переводилась в медленный режим перемешивания, которое продолжалось в течение трех минут. В обрабатываемом объеме сточных вод наблюдалось интенсивное хлопьеобразование.

Затем магнитная мешалка отключалась и прошедшие нейтрализационную обработку сточные воды отстаивались в течение одного часа. Осветленные сточные воды из лабораторного стакана отбирались сифоном. Часть осветленных сточных вод направлялась на химический анализ. Другая часть осветленных сточных вод фильтровалась через бумажный фильтр и также направлялась на химический анализ. Результаты первого этапа лабораторных исследований процесса нейтрализационной очистки гальваностоков приборостроительного предприятия представлены в табл. 3.

Второй этап лабораторных исследований проводился по той же методике. В качестве

щелочного реагента использовался 40 %-й водный раствор гидроксида натрия, прошедший электроактивационную обработку в мембранном электролизере со стальными анодами.

После добавления в обрабатываемые сточные воды 0,3 мл активированного щелочного раствора значение рН сточных вод увеличивалось до 9,82. После 15-минутного перемешивания сточных вод с активированным щелочным раствором магнитной мешалкой, несмотря на интенсивное образование микрохлопьев ги-

дроксидов металлов уровень pH обработанных сточных вод повысился до значения 9,86. Процесс повышения pH сточных вод после их обработки активированным щелочным раствором может быть объяснен протеканием реакций окисления загрязнений сточных вод феррат-ионами, сопровождающимся выделением ионов ОН. Результаты второго этапа лабораторных исследований процесса нейтрализационной очистки гальваностоков приборостроительного предприятия представлены в табл. 3.

Таблица 3 Результаты лабораторных исследований процесса нейтрализационной очистки гальваностоков приборостроительного предприятия

Показатели загрязнений сточных вод	Концентрации загрязнений в исходных сточных водах, мг/л	Концентрации загрязнений в сточных водах, обработанных неактивированным щелочным раствором после отстаивания, мг/л	Эффект очистки сточных вод с использованием неактивированного щелочного раствора после отстаивания, %	Концентрация загрязнений в сточных водах, обработанных неактивированным щелочным раствором после отстаивания и фильтрования, мг/л	Эффект очистки сточных вод с использованием неактивированного щелочного раствора после отстаивания и фильтрования, %	Концентрация загрязнений в сточных водах, обработанных активированным щелочным раствором после отстаивания и фильтрования, мг/л	Эффект очистки сточных вод с использованием активированного щелочного раствора после отстаивания и фильтрования, %
Железо	4,52	1,37	69,7	0,38	91,6	0,03	99,3
Медь	8,15	3,50	57,1	0,92	88,7	0,01	99,9
Хром(III)	1,86	0,59	68,3	0,21	88,7	0,02	98,9
Цинк	3,54	0,77	78,2	0,27	92,4	0,01	99,7
Никель	2,83	0,56	80,2	0,30	89,4	0,02	99,3

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о необходимости доочистки сточных вод гальванопроизводств, прошедших нетрадиционную обработку и отстаивание методом фильтрования. Современные методы анализа требуют предварительной подготовки отобранных проб сточных вод, предусматривающих их кипячение с добавлением концентрированной кислоты, в результате которой концентрация ионов металла в анализируемых пробах увеличивается. Доочистка фильтрованием позволяет уменьшить содержание в об-

работанных сточных водах не задерживаемых в процессе отстаивания микрохлопьев гидроксидов металлов и снизить концентрацию ионов металлов железа в 3,6 раза, меди – в 3,8 раза, хрома – в 2,8 раза, цинка – в 2,9 раза, никеля – в 1,9 раза.

Вывод. Внедрение высокоактивного реагента-окислителя феррата натрия в процессе нейтрализационной очистки сточных вод гальванопроизводств, предусматривающем доочистку фильтрованием, позволит существенно повысить барьерную функцию локальных очистных

сооружений, улучшить качество очищенных сточных вод и довести концентрации содержащихся в очищенных сточных водах ионов металлов до уровня, мг/л: железо -0.03; медь -0.01; хром (III) -0.02; цинк -0.01; никель -0.02.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Гогина Е.С., Гуринович А.Д., Урецкий Е.А. Ресурсосберегающие технологии промышленного водоснабжения и водоотведения. М.: Издательство АСВ, 2012. 312 с.
- 2. Алексеев А.С., Павлинова И.И., Ивлиева Г.А. Основа промышленного водоснабжения и водоотведения. М.: Издательство АСВ, 2013. 360 с.
- 3. Николайчук П.А. Уточненная диаграмма Пурбе для молибдена. Челябинск: Издательство Челябинского государственного университета // Материалы всероссийской рабочей химической конференции «Бутлеровское наследие 2011». С. 101–105.
- 4. Jia-Qian Jiang. Progressing the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. April 2002 36(6):1397–408.
- 5. Ступин Д.Ю., Озерский М.И. Удаление Ni (II) из водных растворов в присутствии ЭДТА ферратом VI натрия // Журнал прикладной химии. 2004. № 8. С. 1327–1330.
- 6. Отчет о НИОКР «Разработка, изготовление и испытание лабораторной установки для получения окислителя щелочного раствора феррата натрия, в процессе электроактивационной обработки щелочных растворов, используемых на локальных очистных сооружениях промышленных предприятий. Регистрационный номер AA AA-A19-119041690012-0.

REFERENCES

- 1. Gogina E.S., Gurinovitch A.D., Uretsky E.A. *Resursosberegayushchie tekhnologii promyshlennogo vodosnabzheniya i vodootvedeniya* [Resource-saving technologies for industrial water supply and wastewater disposal]. M.: ASV Publ., 2012. 312 p.
- 2. Alekseev A.S., Pablinova I.I., Ivlieva G.A. *Osnova promyshlennogo vodosnabzheniya i vodootvedeniya* [The basis of industrial water supply and sanitation]. M.: ASV Publ., 2013. 360 p.
- 3. Nikolaychuk P.A. Refined Purbet diagram for molybdenum. *Materialy vserossijskoj rabochej himicheskoj konferencii «Butlerovskoe nasledie 2011»* [Materials of the All-Russian Working Chemical Conference "Butlerov Heritage 2011"]. Chelyabinsk: Chelyabinsk State University, 2011, pp. 101–105. (in Russian)
- 4. Jia-Qian Jiang, Barry Lloyd. Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. Water Research, 2002, vol. 36, no. 6, pp. 1397-1408. DOI: 10.1016/s0043-1354(01)00358-x.

- 5. Stupin D.Yu., Ozersky M.I. Removal of Ni (II) from aqueous solutions in the presence of EDTA with sodium ferrate VI. *ZHurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 2004, no. 8, pp. 1327–1330. (in Russian)
- 6. Otchet o NIOKR «Razrabotka, izgotovlenie i ispytanie laboratornoj ustanovki dlya polucheniya okislitelya shchelochnogo rastvora ferrata natriya, v processe elektroaktivacionnoj obrabotki shchelochnyh rastvorov, ispol'zuemyh na lokal'nyh ochistnyh sooruzheniyah promyshlennyh predpriyatij [R&D report "Development, manufacture and testing of a laboratory installation for the production of an oxidizing agent an alkaline solution of sodium ferrate, in the process of electro-activation treatment of alkaline solutions used at local treatment facilities of industrial enterprises]. Registration Number AA AA-A19-119041690012-0.

Об авторах:

АНДРЕЕВ Сергей Юрьевич

доктор технических наук, профессор кафедры водоснабжения, водоотведения и гидротехники Пензенский государственный университет архитектуры и строительства 440028, Россия, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28 E-mail: andreev3007@rambler.ru

СТЕПАНОВ Сергей Валериевич

доктор технических наук, профессор кафедры водоснабжения и водоотведения Самарский государственный технический университет Академия строительства и архитектуры 443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244 E-mail: stepanovsv3@yandex.ru

КНЯЗЕВ Александр Анатольевич

старший преподаватель кафедры инженерной экологии Пензенский государственный университет архитектуры и строительства 440028, Россия, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28 E-mail: knyazev_aa@bk.ru

ANDREEV Sergev Yu.

Doctor of Engineering Science, Professor of the Water Supply, Wastewater and Hydraulic Engineering Chair Penza State University of Architecture and Construction 440028, Russia, Penza, Germana Titova str., 28 E-mail: andreev3007@rambler.ru

STEPANOV Sergev V.

Doctor of Engineering Science, Professor of the Water Supply and Wastewater Chair Samara State Technical University Academy of Civil Engineering and Architecture 443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244 E-mail: stepanovsv3@yandex.ru

KNYAZEV Alexander A.

Senior Lecturer of the Engineering Ecology Chair Penza State University of Architecture and Construction 440028, Russia, Penza, Germana Titova str., 28 E-mail: knyazev_aa@bk.ru

Для цитирования: *Андреев С.Ю., Степанов С.В., Князев А.А.* Новая технология интенсификации работы локальных канализационных очистных сооружений, предусматривающая электроактивационную обработку щелочных технологических растворов // Градостроительство и архитектура. 2021. Т.11, № 4. С. 4–10. DOI: 10.17673/Vestnik.2021.04.1.

For citation: Andreev S.Yu., Stepanov S.V., Knyazev A.A. New Technology of Increasing the Operation of Local Sewage Treatment Facilities, Providing Electric Activation Treatment of Alkaline Process Solutions. *Gradostroitel'st-vo i arhitektura* [Urban Construction and Architecture], 2021. Vol. 11, no. 4. Pp. 4–10. (in Russian) DOI: 10.17673/Vestnik.2021.04.1.