

УДК 544.6

Д. В. БОГАЧУК, студент гр. ХТОС-42 (ЯГТУ)
Научный руководитель: С. Г. КОШЕЛЬ, д.х.н., профессор (ЯГТУ)
г. Ярославль

**ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД КИСЛО-ГУДРОННЫХ ПРУДОВ
НАКОПИТЕЛЕЙ С ВЫСОКИМ
СОДЕРЖАНИЕМ СУЛЬФАТ-ИОНА НА ОСНОВЕ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ**

На НПЗ им. Менделеева (Ярославская область) сточная вода из прудов накопителей подвергается обработке гидроксидом кальция, после чего происходит её раскисление. В результате рН воды увеличивается с 2.4 до 7-7.2. Такая вода имеет высокое содержание сульфат-иона (≈ 3000 мг/дм³) и не может быть ни использована в технологических целях, ни сброшена в системы канализации или природные водоемы.

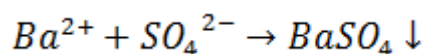
Цель настоящей работы — снижение содержания сульфат-иона в сточной воде до значений ≈ 500 мг/дм³. В соответствии с этой целью основная задача — разработка способов очистки сточной воды с использованием промышленных методов, в том числе — электрохимических технологий (электрофлотация, электродиализ и т.д.).[1]

Актуальность работы обоснована потребностью в экономии воды, возможностью ее дальнейшего технологического использования, а также решением природоохранных и экологических проблем.

Для решения поставленной в работе задачи нами были опробованы следующие методы водоочистки:

- 1) непосредственное осаждение сульфатов хлоридом бария $BaCl_2$;
- 2) использование ионообменных смол (анионитов);
- 3) электрохимический способ.

1. Осаждение сульфатов. Избыточное количество соли $BaCl_2$ (или раствора соли), добавленной в раствор, способно полностью осадить сульфат-ионы в виде белого нерастворимого осадка сульфата бария. Так как мольное количество соли должно быть эквивалентно сульфатам, то расход реагента (в пределах грубых подсчетов) — 3000 т на 50 000 т воды. Такой метод эффективен, т.к. в его результате достигается ПДК сульфатов, однако ввиду большого количества реагентов он не всегда осуществим.



После осаждения барием концентрация сульфатов в растворе соста-

вила $0,6 \text{ мг/дм}^3$. Опыт проводился при нагреве растворов пробы и соли до 60°C , после чего проба отфильтровывалась и определялась концентрация сульфатов. Метод можно считать весьма эффективным в лабораторных условиях. При перенесении его в условия производства возникают определенные проблемы, связанные с необходимостью использования дорогостоящего и токсичного хлорида бария, а также выделения и утилизации образовавшегося сульфата бария и т.д.

2. Ионообменный способ очистки. Для очистки воды от сульфатов использованы следующие марки анионитов, выпускаемые в промышленных масштабах: АВ-17-8, АВ-16 ГС и АН-1.

Перед непосредственным использованием анионита была произведена его регенерация раствором Na_2CO_3 . Проба 100 мл после прохождения через анионит имела ту же концентрацию сульфат-ионов, что и исходная вода. Последующее использование анионита неэффективно, так как в процессе достигается истощение последнего. В соответствии с этим можно предположить, что использование анионитов неэффективно при столь больших концентрациях сульфатов, если уже после прохождения 100 мл пробы через аниониты достигается истощение последних. Вероятно, аниониты будут эффективны только при доочистке воды: т.е. сначала необходимо будет использовать реагентный метод для удаления большей части сульфатов, а затем применить пропускание через анионит. В таком случае концентрация сульфатов в воде будет составлять не более $0,5 \text{ мг/дм}^3$. [2]

3. Очистка воды методом электролиза. Сущность процесса удаления солей из воды электролизом состоит в следующем. Если в среднее отделение ванны, разделенной диафрагмами на три отделения, залить воду, содержащую растворенные соли (например сульфат натрия), а в крайние отделения, залитые чистой водой, поместить электроды и вести электролиз, то анионы будут переноситься током в анодное пространство. На аноде будет выделяться кислород и образовываться кислота, количество которой будет пропорционально количеству выделившегося кислорода. Одновременно с этим катионы будут переноситься в катодное пространство. На катоде будут выделяться водород и образовываться щелочь (также пропорционально количеству выделившегося водорода).

Средний выход по току при очистке воды в трехкамерных диафрагменных аппаратах не превышает 20%. Он может быть повышен при использовании мелкопористых керамических диафрагм, которые обладают высоким сопротивлением диффузии. Эффективность процесса очистки сточной воды резко повышается в результате применения электрохимически активных (ионообменных) мембран, способных пропускать ионы только одного знака. Благодаря селективной ионной проводимости и высокому сопротивлению диффузии ионообменных мембран появляется возможность повысить выход по току до 85-95%.

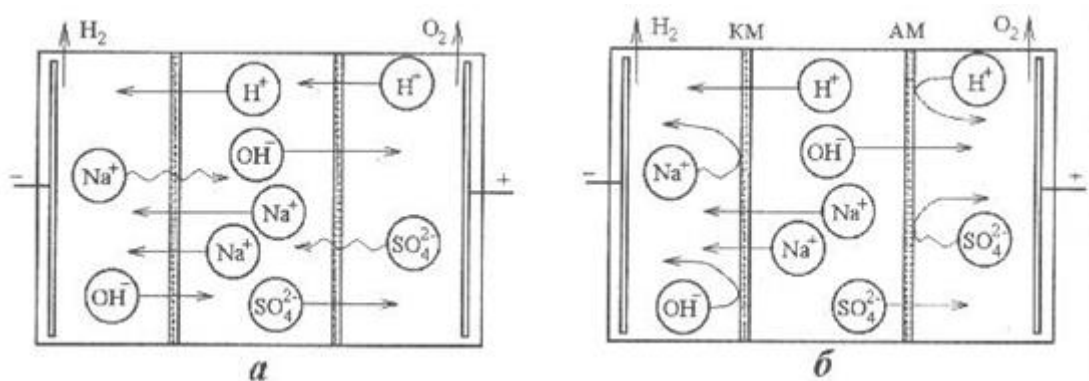


Рисунок 1. Схемы электродиализаторов с пористыми диафрагмами (а) и ионообменными мембранами (б): КМ – катионообменная мембрана, АМ – анионообменная мембрана, (-) – катод, (+) – анод.

Очистка сточных вод в электродиализаторах ведется при следующих условиях: величина рН сточной воды — 4-9, начальная концентрация ионов тяжелых металлов — до 100 мг/дм³, конечная концентрация ионов тяжелых металлов — до 0,1 мг/дм³, солесодержание в сточной воде — 100-5000 мг/дм³, плотность тока — 0,8-1,8 А/дм², скорость потока — 0,5-0,7 дм³/мин, температура — 18-30°С. Процесс очистки осуществляется по трем основным схемам: прямоточной, циркуляционной порционного действия и циркуляционной непрерывного действия.

В лабораторных условиях была смоделирована схема очистки без циркуляции сточной воды.

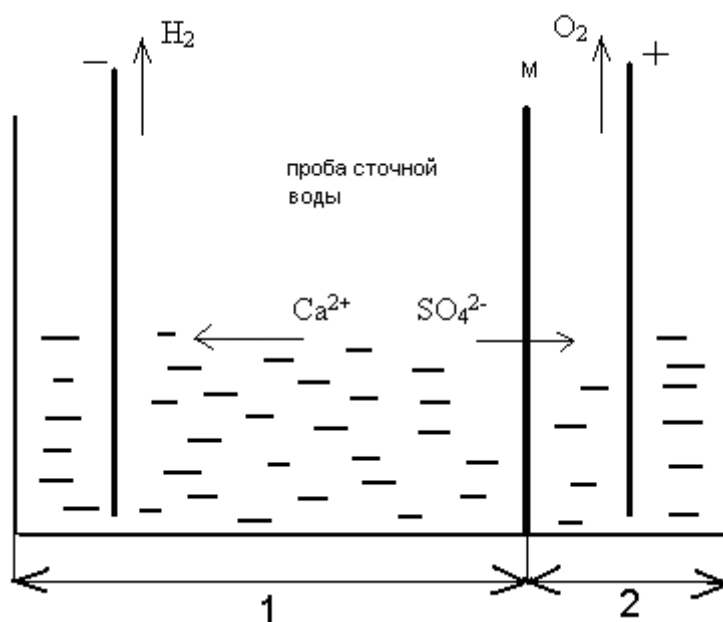


Рисунок 2. Схема лабораторной установки.

Для проведения опыта нами была взята проба 400 мл с известной концентрацией сульфат-ионов (1600 мг/дм^3). В качестве анода использовался графитовый электрод, в качестве катода — стальной. Разделяющая мембрана (М) была выполнена из пористого полимерного материала, выпускаемого в промышленных масштабах, стойкого в щелочах и кислотах. Ток — 1 А, напряжение — 40 В, время опыта — 20 мин. В ходе процесса на катоде наблюдалось выделение пены, предположительно содержащей ПАВ или другие органические примеси воды, а температура возросла на $20\text{-}30^\circ\text{C}$. После процесса концентрация сульфат-ионов пробы из пространства (1) составила 400 мг/дм^3 . Выход сульфатов по току составляет 13%, что соответствует теоретическим данным.

Считаем принципиально возможным использование процесса электролиза для решения поставленной задачи.

В дальнейшем для интенсификации процесса очистки планируется использовать многокамерные ячейки с организацией проточных схем подачи воды, а также применять другие материалы для изготовления электродов (титан вместо графита) и использовать более современные типы мембран, в том числе ионообменные. Для меньшего засорения анодного и катодного пространств планируется погружать электроды в чистую воду, менять электрохимические параметры проведения процесса (силу тока, напряжение, расстояние между электродами, их площадь) и т. д. Все эти мероприятия, безусловно, потребуют дальнейшей исследовательской и конструкторской проработки, которая может быть проведена с учетом опыта промышленного мембранного электролиза. [3]

Список литературы:

1. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. /Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. – Изд. 2-е, перераб. и доп.; «Глобус». М., 2002. – с. 225-231.
2. Иониты в химической технологии. – Под редакцией Никольского Б.П., Романкова П.Г. – Л.: Химия, 1982 – С.416.
3. Мазанько А.Ф., Камарьян Г.М., Ромашин О.П. Промышленный мембранный синтез. –М., Химия, 1989 – С.236.