

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физической химии

**Оценка эффективности очистки хромсодержащих сточных вод  
гальванических производств электрокоагуляционным методом**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 4 курса 441 группы

направления 20.03.01 «Техносферная безопасность»  
код и наименование направления, специальности

Института химии

Тильтигина Ильи Андреевича

Научный руководитель

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

 20.06.18

подпись, дата


И.А. Казаринов

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

 20.06.18

подпись, дата

И.А. Казаринов

инициалы, фамилия

Саратов 2018

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность проблемы.** В последнее время в нашей стране и за рубежом одной из важных задач государственного контроля в области экологии и наращивания производственного потенциала является развитие идей экологической безопасности и экономической эффективности технологических процессов с замкнутыми системами водопользования, экономящих воду, сырье и другие ресурсы на технологические цели, с существенным уменьшением поступления вредных и токсичных веществ в окружающую среду. Создание новых, а также эффективное использование существующих методов очистки сточных вод позволило заметно улучшить экологическую обстановку в России.

Несмотря на это в области очистки промышленных сточных вод существует ряд серьезных проблем, требующих незамедлительного решения.

Одна из таких проблем это обезвреживание хромэмульсионных сточных вод гальванических производств. Хромсодержащий поток сточных вод таких производств - сложная система, включающая кислоты, щелочи, трудноокисляемые органические соединения; различные механические примеси. Обезвреживание этой категории стоков является сложной и актуальной проблемой сегодняшнего дня.

Особую важность эта проблема приобретает во время принятия мировой экономикой принципов устойчивого развития, обеспечивающих баланс между решением социально-экономических проблем и сохранением окружающей природной среды.

**Цель и задачи.** Целью данной дипломной работы является оценка экологической безопасности технологии обезвреживания хромсодержащих сточных вод гальванических производств электрокоагуляционным методом.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- проанализировать теоретические, практические и производственные данные об известных методах очистки хромсодержащих сточных вод гальванических производств;

- оценить экологическую эффективность обезвреживания хромсодержащих сточных вод электрокоагуляционным способом с последующим возвратом очищенных вод в технологический процесс.

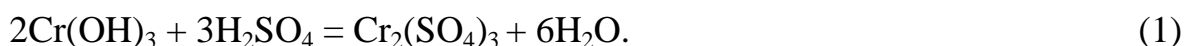
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### **Хром и его соединения. Физико – химические свойства и токсичность.**

Хром, один из распространенных элементов в природе, благодаря своим физическим свойствам (высокой температуре плавления, инертности к воздействию агрессивных сред, высокому сродству к кислороду) еще с начала XIX столетия находит широкое практическое применение.

Одно из широко используемых соединений хрома - оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , является темно-зеленым порошком, нерастворимым в воде. В природе он встречается в виде минерала хромовой охры. На основе этого вещества изготавливают полировальные пасты.

Оксид и гидроксид хрома(III) реагируют как с кислотами, так и с щелочами, что доказывает их амфотерность. При растворении гидроксида хрома в кислотах образуются соли хрома(III) окрашенные в темно-зеленый или фиолетовый цвет:



При добавлении к раствору сульфата хрома(III) сульфата калия на холоду кристаллизуются темно-фиолетовые октаэдрические кристаллы хромокалиевых квасцов  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  - двойного сульфата хрома-калия.

Соединения хрома(VI) - сильные окислители. Хромовый ангидрид воспламеняет этиловый спирт, легко окисляет многие органические вещества. Раствор бихромата калия в крепкой серной кислоте называют хромовой смесью. Хроматы и бихроматы некоторых металлов используют в качестве желтых, красных и оранжевых пигментов.

Хромат-ионы  $(\text{CrO}_4)^{2-}$  устойчивы лишь в щелочной среде, а при подкислении переходят в оранжевые бихроматы, соли двуххромовой кислоты  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :



Добавление к раствору бихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  концентрированной серной кислоты приводит к выделению ярко-красного осадка хромового ангидрида  $\text{CrO}_3$ . С водой он образует кислоты  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ :



С щелочами и основными оксидами – хроматы.:



Хром имеет следующие состояния окисления: 0, 1<sup>+</sup>, 2<sup>+</sup>, 3<sup>+</sup>, 4<sup>+</sup>, 5<sup>+</sup>, 6<sup>+</sup>. Наиболее устойчивы соединения Cr<sup>3+</sup> и Cr<sup>6+</sup>. Соединения Cr(VI) – довольно сильные окислители, а соединения Cr(II) - сильные восстановители, в то время как соединения Cr(III) являются амфотерными. Характерной особенностью хрома, как переходного элемента *d*- группы является способность к образованию многочисленных комплексных соединений с различной структурой, валентностью и типами связей. Образование комплексных соединений с нейтральными молекулами приводит к стабилизации низших состояний *d*- элементов. Вследствие этого существуют соединения хрома в состоянии окисления 0 .

*Биологическая роль хрома в организме человека* не ясна. Присутствие его в растениях , в тканях животных и человека позволяет считать хром микроэлементом. Металлический Cr и соединения Cr(II) менее токсичны, наиболее ядовиты соединения Cr(VI), токсичны и соединения Cr(III) .

В промышленности применяются окись хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, хромовый ангидрид CrO<sub>3</sub>, бихромат калия K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Источником поступления Cr (VI) служат промывные воды ванн хромирования, хроматирования, травления меди и латуни, анодирование алюминия. Высокотоксичные соединения шестивалентного хрома содержатся в отработанных технологических растворах, образовавшихся в процессе хромирования, при химической обработке поверхностей стальных изделий (травление, пассивирование).

Люди могут подвергаться воздействию хрома через органы дыхания, пищу или воду и через контакт кожи с хромом или соединениями хрома. Уровень хрома в воздухе и водоемах невысок. В питьевой воде уровень хрома, как правило, также низок, но загрязненная вода может содержать опасные хром(IV); хром(VI). Хром(III) является важным питательным веществом для

людей, и его недостаток может вызвать сердечные заболевания, нарушения обмена веществ и диабет. Но поглощение слишком большого количества хрома (III) может также вызвать последствия для здоровья, например кожные высыпания. Потребление пищи, содержащей хром(III) является основным путем поглощения хрома для большинства людей, так как он содержится в продуктах питания. Различные способы приготовления и хранения пищи изменяют содержание хрома в пище.

Хром(VI) представляет опасность для здоровья человека, в основном для людей, работающих в сталелитейной и текстильной промышленности.

Проблемы со здоровьем, вызванные хромом (VI) :

- Кожная сыпь
- Расстройство желудка и язвы
- Респираторные заболевания
- Ослабленная иммунная система
- Изменение генетического материала
- Рак легких
- Смерть

Опасность для здоровья, связанная с воздействием хрома зависит от его валентности. В форме металла он обладает низкой токсичностью. В шестивалентной форме является токсичным. Неблагоприятное влияние шестивалентной формы на кожу может включать гнойнички, дерматит, и аллергические реакции кожи. Вдыхание шестивалентных соединений хрома может привести к изъязвлению и перфорации слизистых оболочек носовой перегородки, раздражению глотки и гортани, астматическому бронхиту, бронхоспазму и отеку. Респираторные симптомы могут включать кашель и хрипы, одышку и зуд в носу.

Канцерогенность хрома и его трехвалентных соединений не доказана. Международное Агентство по изучению рака (МАИР) включило хром и его трехвалентные соединения в группу 3 (агент не классифицируется по канцерогенности для человека).

Однако, имеются достаточные доказательства канцерогенности у некоторых шестивалентных соединений хрома: хромат кальция, триоксид хрома, хромат свинца, хромат стронция и хромат цинка.

С увеличением валентности хрома его токсическое действие увеличивается. ( $\text{Cr(VI)} > \text{Cr(III)} > \text{Cr(II)}$ ). Стоит отметить, что шестивалентный хром  $\text{Cr(VI)}$  относится к I категории опасных веществ – чрезвычайно опасных.

В таблице 1.1 приведены значения ПДК различных соединений хрома в воздухе и воде.

Таблица 1.1 Предельно допустимые концентрации соединений хрома в водах различного назначения и воздухе рабочей зоны.

Химическое вещество	Питьевая вода СанПиН 2.1.4.1074-01, мг/л	2 кат. ГОСТ 9.314, мг/л	3 кат. ГОСТ 9.314 (Дистиллированная вода ГОСТ 6709), мг/л	ПДК рыбохозяйственных водоемов (РХ), мг/л	ПДК Европейского союза (ЕС), мг/л	ПДК в воздухе рабочей зоны, мг/м <sup>3</sup>
Хром ( $\text{Cr}^{6+}$ )	0,05	-	-	0,02	0,1-0,5	0,01
Хром ( $\text{Cr}^{3+}$ )	0,5	0,5	-	0,07	0,5-5	1

### Причины загрязнения сточных вод хромом

В соответствии с общепринятой методологией классификации сточных вод гальванических производств на предприятиях приборостроения образуются ряд, специфических по характеру загрязняющих компонентов, потоков:

- хромсодержащие, образующиеся после операций хромирования и др., содержащие 80-120 мг/л хроматов (в пересчете на  $\text{Cr}^{6+}$ ), рН 2-6;

- кислотно-щелочные, объединяющие промывные воды после всех ванн. В этих промывных водах кроме ионов тяжелых металлов, содержатся кислоты (или щелочи), соли тяжелых металлов, СПАВ, амины, блескообразующие добавки ; рН щелочных сточных вод составляют 10 - 12, кислых – 2 - 5;

- циансодержащие щелочные, сбрасываемые после процесса цианистого меднения, цинкования, кадмирования. Концентрация цианидов в промывных

водах колеблется от 5 до 30 мг/л, рН 7,6 - 9

- фторсодержащие.

В таблицах 1.2 - 1.3 приведено соотношение расходов различных категорий сточных вод, количество хромсодержащих отходов, образующихся на предприятиях приборостроительной промышленности.

Анализ представленных результатов показывает, что по количеству и объему вредных веществ, сбрасываемых в канализацию, хром и его соединения занимают второе место.

Таблица 1.2 Соотношение расходов отдельных категорий сточных вод предприятий приборостроения.

Категория сточных вод	Количество, млн. куб.	%
	м/год	
кисло-щелочной поток	5.08	65.5
хромсодержащий поток	1.56	20.1
фторсодержащий поток	0.92	11.9
цианосодержащий поток	0.19	2.5
Итого	7.75	100.0

Таблица 1.3 - Количество химических веществ, поступающих со сточными водами на очистные сооружения предприятий приборостроения.

№ п/п	Вещества	Количество, т/год	%
1	Фтор	156.6	29.1
2	Хром	103.4	19.2
3	Медь	77.2	14.3
4	Никель	73.8	13.7
5	Железо	70.8	13.2
6	Цинк	53.4	9.9
7	Циан	3.2	0.6
Итого:		538.4	100

Хромсодержащий поток сточных вод образуется от целого ряда процессов



нанесения гальванопокрытий, помимо непосредственно хромирования и хроматирования, соединения хрома применяются в процессах снятия травильного шлама, электрохимическом полировании, оксидировании и окислении и некоторых других (осветление, наполнение).

### **Методы очистки хромсодержащих сточных вод**

Хромсодержащие сточные воды предприятий приборостроения имеют сложный состав, что было показано в разделе 1. В связи с этим способ очистки следует выбирать исходя из состава и природы загрязненного потока или применять их в комплексе.

На практике при высоких исходных концентрациях хрома в сточных водах, удаление его рекомендуется осуществлять в две стадии. На первой стадии (грубая очистка) происходит удаление основной массы соединений хрома из сточных вод, на второй (глубокая очистка) доведение обрабатываемой жидкости до нормативных показателей (ПДК). Первый этап обработки данной категории сточных вод осуществляется в две стадии:

- восстановление Cr(VI) до Cr(III), которые менее токсичны
- осаждение Cr(III) в виде гидроксида.

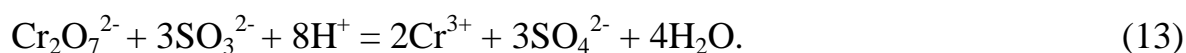
В качестве реагентов-восстановителей наибольшее применение получили натриевые соли сернистой кислоты – сульфит ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), гидросульфит ( $\text{NaHSO}_3$ ), пиросульфит (пиросернистокислый натрий), метабисульфит натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), а также тиосульфат натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).

Глубокая очистка (доочистка) может осуществляться путем обработки жидкости смесью реагентов, электродиализом, обратным осмосом и при помощи сорбционных материалов.

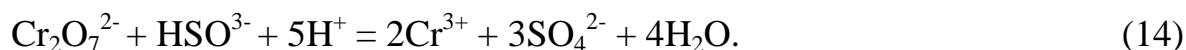
### **Реагентные методы очистки хромсодержащих сточных вод.**

Реагентные методы очистки хромсодержащих сточных вод подразумевают восстановление соединений Cr(VI) до Cr(III) и осаждение последних в виде нерастворимых соединений (обычно гидроксида Cr(III)).

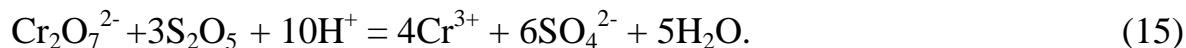
Восстановление Cr (VI) до Cr (III) происходит в кислой среде по реакциям: восстановление сульфитом натрия



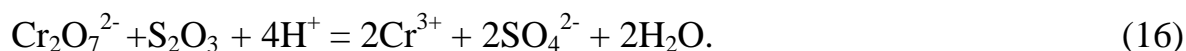
восстановление бисульфитом натрия



восстановление пиросульфатом натрия



восстановление тиосульфатом натрия



Теоретические дозы реагентов-восстановителей обычно составляют (мг/1мг  $\text{Cr}^{6+}$ ): для сульфита 3,63, бисульфита 3,0, пиросульфита 2,88, дитионита натрия 1,67.

Соли сернистой кислоты вводят в сточную воду в виде 10 % водных растворов. Доза восстановителя находится в зависимости от исходной концентрации  $\text{Cr}^{6+}$  в сточной воде и величины рН. Скорость и полнота реакций восстановления  $\text{Cr}^{6+}$  до  $\text{Cr}^{3+}$  в большой степени также зависят от величины рН реакционной смеси. Оптимальная скорость реакций восстановления достигается в кислой среде при рН = 2-2,5, для чего сточную воду дополнительно подкисляют 10-15 % раствором серной кислоты (возможно использование растворов других минеральных кислот).

К недостаткам данного метода относятся:

- легкая окисляемость восстановителя в процессе хранения, затрудняющая правильную дозировку и приводящая к его повышенному расходу ;
- восстановление ведется в кислых средах, что требует дополнительного расходования кислоты на подкисление.

### Электрокоагуляция

Электрокоагуляция – один из методов перевода примесей, находящихся в коллоидной степени дисперсности в грубодисперсное состояние. Основан этот метод на множестве физико-химических процессов, протекающих в жидкости под воздействием электрического тока.

В процессе электрокоагуляции происходит растворение алюминиевых или железных анодов, приводящее к образованию гидроксидов металлов, которые в данном случае выступают в качестве коагулянтов .

При прохождении хромсодержащих стоков через межэлектродное пространство происходит электролиз.

На процесс электрокоагуляции оказывает влияние материал электродов, расстояние между ними, скорость движения сточной воды, ее температура и состав, напряжение и плотность тока. С повышением концентрации взвешенных веществ более 100 мг/л эффективность электрокоагуляции снижается. Уменьшение расстояния между электродами приводит к понижению расхода энергии на анодное растворение металла. Теоретический расход энергии для растворения 1г железа составляет 2,9 Вт·ч, на 1г алюминия 12 Вт·ч. Процесс рекомендуют проводить в нейтральной и слабощелочной среде при плотности тока не более 10 А/м<sup>2</sup> и расстоянии между электродами не более 20 мм.

Достоинства метода:

- соответствие очистки стока от соединений Cr<sup>6+</sup> требованиям ПДК;
- высокая производительность;
- простота эксплуатации и автоматизации;
- малые занимаемые площади;
- малая чувствительность к изменениям параметров процесса;
- получение шлама с хорошими структурно-механическими свойствами;
- исключение реagentного хозяйства;
- высокий бактерицидный эффект электрического тока и как следствие снижение расхода reagentов на обеззараживание воды.

Недостатки метода:

- значительный расход электроэнергии;
- значительный расход металла растворимых анодов и их пассивация;

## Повышение эффективности электрокоагуляционной очистки сточных вод

Электрокоагуляционная обработка является одной из наиболее эффективных при очистке хромсодержащего потока сточных вод. Наиболее высокая степень очистки сточных вод достигается в электрокоагуляционных аппаратах, имеющих наряду с электрокоагуляционной камерой и камеру электрофлотации. В этом случае сточные воды предварительно подвергаются воздействию как электрического поля, так и образующихся при осуществлении процесса электрокоагуляции оксидов металлов, являющихся продуктами растворения анодных электродных пластин. При разделении суспензий или очистке сточных жидкостей от соединений хрома наиболее эффективным является последовательное проведение коагуляции и флотации. Практически оба процесса можно осуществить в одном электролизере, представляющем емкость, с находящимися в ней плоскими стальными электродами.

На рисунке 3.2 приведена схема аппарата с камерой электрокоагуляции и камерой электрофлотации (электрофлотокоагулятора).

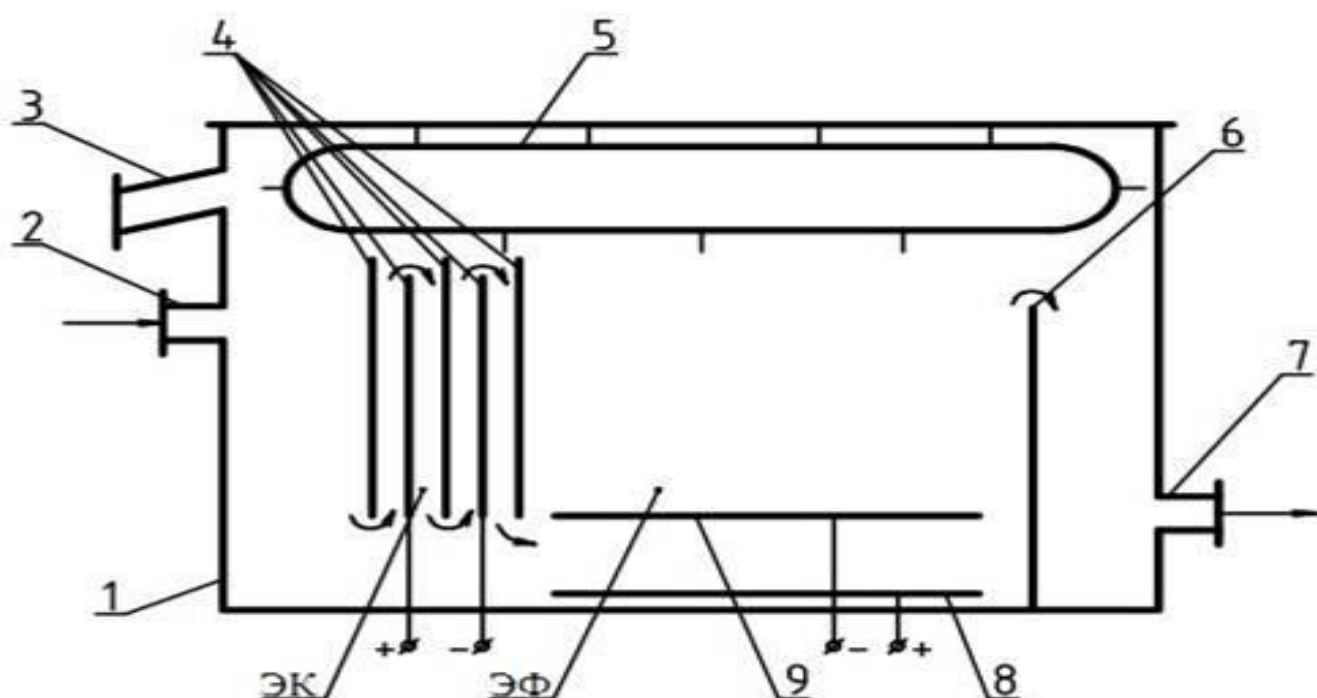


Рис. 3.2. Схема электрофлотокоагулятора.

ЭК – камера электрокоагуляции; ЭФ – камера электрофлотации; 1– корпус аппарата; 2– входной патрубок; 3– патрубок вывода пенного продукта; 4– растворимые электроды; 5– пеногон; 6– полупогруженная перегородка; 7– выходной патрубок; 8– нерастворимый анод; 9– сетчатый катод.

В таком аппарате исходная жидкость, поступающая в камеру электрокоагуляции смешивается с гидроксидом железа, образующимся в результате электролиза. Получаемые комплексы хлопья загрязнений – пузырьки водорода и кислорода флотируются и удаляются с помощью пеногона, а жидкая фаза поступает в камеру электрофлотации для дальнейшей доочистки. Не успевшие сфлотироваться в камере электрокоагуляции хлопья загрязнений повторно контактируют с пузырьками кислорода и водорода, и в случае образования комплексов происходит флотация этих газов. Осветленную жидкость выводят через патрубок. Повышение степени очистки достигается увеличением продолжительности пребывания жидкости в аппарате и оптимизацией режима электрообработки, в первую очередь плотности тока.

В результате проведенных испытаний было выявлено, что наиболее эффективным при очистке хромсодержащих сточных вод является электрофлотация с предварительной электрокоагуляцией. На основании исследований, проведенных на лабораторных и опытных установках, определены основные параметры процесса электрокоагуляция – флотация; время электрокоагуляции 3-5 мин; время флотации 8-10 мин; плотность тока в обоих процессах 10-20 А/дм<sup>2</sup>.

Результаты исследования эффективности электрокоагуляционного метода очистки и комбинированного метода приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 Сравнительный анализ эффективности методов очистки хромсодержащих сточных вод.

Параметр	Электрокоагуляция	Электрофлотокоагуляция
Степень очистки по хрому	80 – 95 %	95 -99,5%
Вторичное загрязнение воды	Fe – 1мг/л	отсутствует
Режим эксплуатации	Периодический	Непрерывный
Расход материалов и реагентов	Fe –анод (5-10 дней)	Fe - анод(10-15 дней), Ti – анод(5-10 лет)
Производительность, м <sup>3</sup> /ч	До 10	1-90
Осадок гальванического шлама	Пульпа 99% влажности	Пенный продукт 90% влажности
Энергозатраты, кВт·ч/м <sup>3</sup>	1,2-1,5	1,3-2,0

Очистка комбинированным методом имеет значительные преимущества перед очисткой с применением метода электрокоагуляции.

1. Комбинированный метод, включающий электрокоагуляцию и электрофлотацию (электрофлотокоагуляция) более экономичен по расходу электроэнергии и металлических электродов по сравнению с электрокоагуляцией.

2. Позволяет отказаться от отстойников путем замены их на камеру флотации меньшего объема.

3. При использовании электрофлотокоагуляционной установки отпадает необходимость введения реагентов в очищаемую жидкость. Пена, получаемая при электрофлотокоагуляции, имеет высокую стойкость. При отстаивании она разрушается через 24 часа.

4. Электрофлотокоагуляция позволяет возвращать до 40 % воды в цикл. Эффект очистки при использовании комбинированного метода составляет:

- по хрому 95-99,5 %;
- по органическим веществам 60-80 %;
- величина рН в процессе обработки увеличивается на 2,5-3,5 единицы..

Основные технологические параметры процесса очистки:

- плотность тока на аноде 10-20 А/дм<sup>2</sup>;

- оптимальная величина рН обработанной жидкости 5-6,2;
- доза растворяемого железа 90-150 мг/л;
- удельные затраты электроэнергии при выбранных параметрах 1,3-2,0, кВт·ч/м<sup>3</sup>.
- объем флотоконцентратов составил 10 %.
- влажность полученного флотоконцентрата – 90 %.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В дипломной работе проанализированы исследования по разработке технологии очистки хромсодержащих сточных вод гальванических производств с замкнутым циклом водоотведения. Проведенный анализ позволяет сделать следующие выводы:

1. Хромсодержащий поток сточных вод гальванических производств - сложная неоднородная система, включающая: механические, органические и минеральные соединения, требующие сложных методов очистки.

2. Применяемые технологии очистки хромсодержащих сточных вод гальванических производств устарели и не всегда эффективны: не обеспечиваются требования к качеству очищенных сточных вод при сбросе их в водоемы или возврате в технологический цикл предприятия. Обезвреживание стоков осуществляется с использованием реагентов, которые засоляют обрабатываемую воду и не позволяют возвращать ее в цикл.

3. Исследована эффективность электрокоагуляционного метода очистки хромсодержащих сточных вод с обеспечением возврата очищенных вод в производство.

4. С целью повышения эффективности электрокоагуляционного метода предложены новые технологические и конструкционные решения по устройству аппаратов очистки и доочистки хромсодержащих сточных вод: электрофлотокоагуляторы с двумя камерами.

5. Показана целесообразность очистки хромсодержащих стоков электролизом по двухступенчатой схеме: электрокоагуляция (с растворимыми)-

электрофлотация (с нерастворимыми). При использовании такой технологии достигается следующий эффект очистки: по хрому – 99,5%, по ионам тяжелых металлов 94-98%.