

ПРОЕКТИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ХРОМО- И ЦИАНСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД НА ПРИМЕРЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Ю.М. Аверина¹

averinajm@mail.ru

Г.Е. Калякина¹

kalyakinag@outlook.com

В.В. Меньшиков¹

vm_uti@muctr.ru

Ю.И. Капустин¹

kap@muctr.ru

В.С. Болдырев²

boldyrev.v.s@bmstu.ru

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация

² МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Гальваническое производство является одной из областей применения в технологическом процессе опасных химических веществ и источником образования опасных отходов, к которым относятся соединения шестивалентного хрома и цианиды тяжелых металлов. Предложено проектное решение реализации реагентного метода очистки от данных соединений, который довольно прост при внедрении и эксплуатации. Метод позволяет при небольшом расходе реагентов обеспечить высокую степень очистки и упростить отделение осадка от очищенных стоков. Подробно описаны схемы нейтрализации стоков гальванического цеха. Предложен комплекс организационных и технических мероприятий по повышению химической безопасности

Ключевые слова

Очистка, сточные воды, хром, цианиды, реагентный метод, гальваническое производство

Поступила 14.09.2018

© Автор(ы), 2019

*Работа выполнена при финансовой поддержке
РХТУ им. Д.И. Менделеева (проект № Х032-2018)*

Введение. Применение в гальваническом производстве электрохимических методов обработки поверхностей предметов и изделий тесно связано с использованием большого числа разнообразных химических реагентов и соединений, в том числе кислот, щелочей, солей тяжелых и цветных металлов. Гальваническое производство является крупнейшим потребителем пресной воды и, ввиду образования большого объема сточных вод, одним из самых опасных источников загрязнения окружающей среды, главным образом поверхностных и подземных водоемов. Сточные воды

гальванических производств содержат вредные примеси тяжелых металлов, неорганических кислот и щелочей, поверхностно-активных веществ и других высокотоксичных соединений, которые наносят огромный экономический и экологический ущерб [1–3].

Особенно опасные загрязняющие компоненты сточных вод — растворимые соединения шестивалентного хрома, обладающие аллергическим, мутагенным и канцерогенным действиями. Около 40 % стоков гальванического производства составляют хромосодержащие сточные воды. Источником поступления Cr (VI) служат промывные воды ванн хромирования, хроматирования, травления меди и латуни, анодирования алюминия [4–6].

Кроме соединений хрома, особо опасными загрязняющими веществами сточных вод являются простые и комплексные цианиды тяжелых металлов. На многих предприятиях образуются цианосодержащие сточные воды с высокой токсичностью вследствие наличия свободного циана, синильной кислоты и цианистых комплексов металлов. Состав сточных вод и их токсичность зависят от наличия свободных цианидов и устойчивости комплексных цианидов металлов [7, 8].

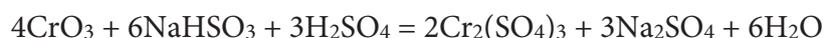
Соединения хрома, кроме гальванических процессов, используют в деревообрабатывающей, металлургической, стекольной, лакокрасочной и других отраслях промышленности, а цианиды — в органическом синтезе, при добыче драгоценных металлов, в ядах от вредителей и др. [4, 7]. Зачастую такие производства представляют собой мелкие, технологические цеха, которые, как правило, не оснащены участками для обработки стоков. Однако и на более крупных предприятиях Российской Федерации в основном применяют устаревшие растворы и электролиты, которые не соответствуют современным экологическим и технологическим нормам. В целях экономии средств на некоторых предприятиях вообще не осуществляются мероприятия по обезвреживанию сточных вод. В результате создается положение, когда часть промышленных стоков поступает в канализационные сети населенных пунктов в недостаточно очищенном виде или без очистки [9].

Основные направления в исследуемой области — совершенствование технологии обработки поверхности и нанесения покрытий. В Российской Федерации нормируется много химических веществ, достижение норм которых в рамках существующих технологических процессов практически невозможно, а штрафы за нарушения в области экологии минимальны, что негативно сказывается на заинтересованности предприятий в проведении природоохранных мероприятий [10–14].

Цель работы — разработка комплекса организационных и технологических мероприятий по реализации существующих реагентных методов совместной очистки сточных вод для гальванического производства от хромо- и цианосодержащих соединений.

Очистка сточных вод от хромосодержащих соединений. В настоящее время существуют различные методы, способы и устройства для очистки сточных вод от соединений шестивалентного хрома, однако ни один из них не универсален. Перспективными являются такие методы, способы и устройства, которые при незначительных затратах и простом технологическом процессе обеспечивают максимальную степень очистки [11, 12]. Поскольку с уменьшением валентности хрома его токсическое действие уменьшается, был выбран реагентный метод восстановления шестивалентного хрома в трехвалентную форму и осаждение трехвалентного хрома в виде гидроксида [15].

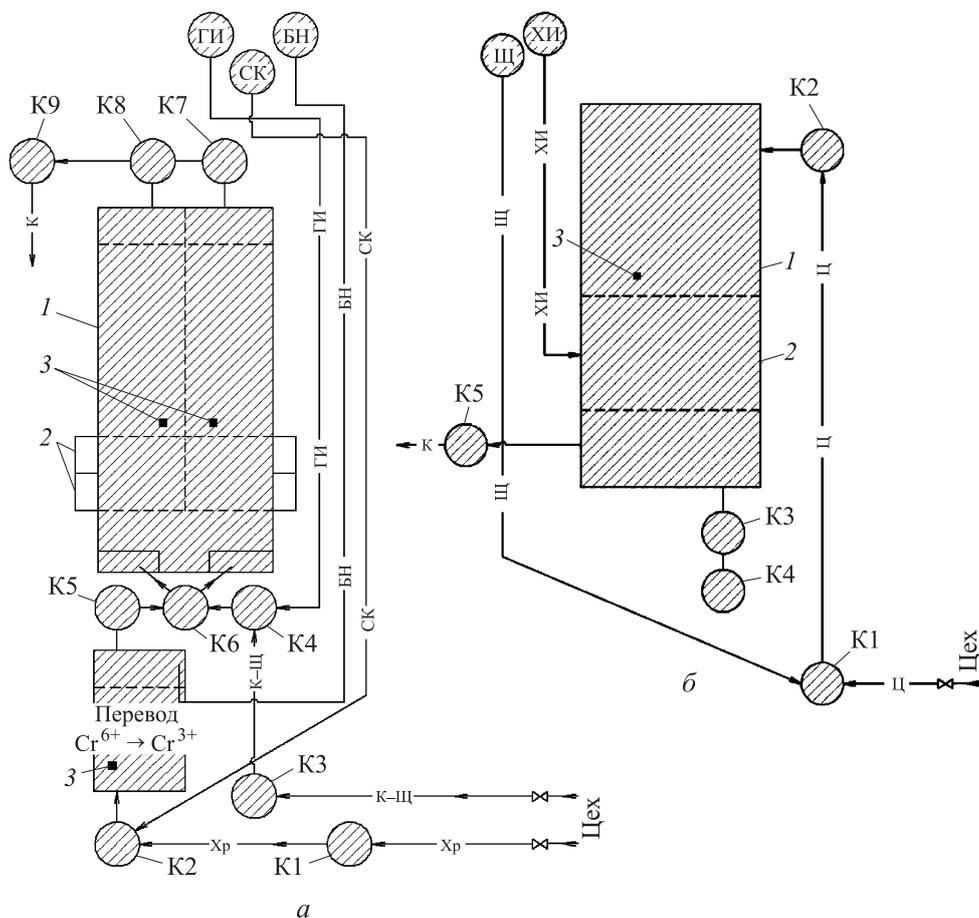
Принципиальная схема нейтрализации стоков гальванического цеха от хромосодержащих соединений приведена на рисунке, а. Обезвреживание сточных вод происходит в два этапа. На первом этапе происходит восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного в кислой среде с помощью бисульфита натрия по реакции



На восстановление 1 кг шестивалентного хрома в соответствии с приведенным уравнением необходимо 4 кг бисульфита натрия.

Промывные сточные воды гальванического цеха поступают на очистные сооружения по системе канализации. Стоки шестивалентного хрома накапливаются в колодце К1, из которого они далее поступают в колодец подкисления стоков К2. Туда же поступает серная кислота. Контроль за рН осуществляется автоматически с помощью рН-метра 3. При больших значениях рН реакция восстановления замедляется, а в нейтральной и щелочной средах практически прекращается. Поэтому во всех случаях стоки, имеющие рН более 5, должны быть подкислены до рН = 2–5, для чего они поступают в колодец К3. Только после того как рН окажется в указанных выше пределах, вводится раствор бисульфита натрия. Перемешивание реагента со сточными водами осуществляется постоянно сжатым воздухом с интенсивностью примерно 3 м³/ч.

При необходимости замены отработанных электролитов и растворов их нейтрализуют соответствующими реагентами в рабочих ваннах, а затем небольшими порциями сливают в производственные ванны. Хромо-



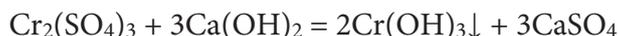
Принципиальные схемы нейтрализации стоков гальванического цеха:

а — хромосодержащих (1 — нейтрализатор Cr^{3+} ; 2 — карман для сбора осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$; 3 — pH-метры; К1 — колодец доведения ионов Cr^{6+} до большей концентрации; К2 — колодец подкисления стоков; К3 — колодец кислотно-щелочных стоков; К4 — колодец смешивания кислотно-щелочных стоков с гашеной известью; К5 — колодец для Cr^{3+} ; К6 — колодец для смешивания хромосодержащих стоков и кислотно-щелочных; К7, К8 — колодцы для стоков без хрома; К9 — канализационный колодец; Хр — хромосодержащие стоки; к-щ — кислотно-щелочные стоки; СК — серная кислота; БН — бисульфит натрия; ГИ — гашеная известь; К — канализация); *б* — цианосодержащих (1 — усреднитель с камерой реакции; 2 — камера реакции; 3 — pH-метр; К1 — колодец выравнивания концентрации CN^- ; К2 — проходной колодец к усреднителю; К3, К4 — иловые колодцы; К5 — канализационный колодец; Ц — цианосодержащие стоки; ХИ — хлорная известь; Щ — щелочь)

вые электролиты, как правило, нейтрализуют 10%-ным раствором бисульфита натрия NaHSO_3 и (3...5)%-ным раствором хлорной извести.

На втором этапе после полного перевода $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ (концентрация Cr^{6+} не должна превышать 0,1 мг/л) сточные воды поступают по трубо-

проводу в колодец К5, а затем смешиваются с кислотно-щелочными водами в колодце К6 и поступают в нейтрализатор кислотно-щелочных стоков 1. В нейтрализаторе происходит осаждение трехвалентного хрома гашеной известью по реакции



В камере реакции при рН 6,5–8,5 и при непрерывном перемешивании сжатым воздухом образовавшийся гидроксид хрома вместе с гидроксидами других тяжелых металлов выпадает в осадок, перемещающийся с помощью гидростатического пресса в карманы для сбора осадка 2, из которых по мере накопления осадок периодически удаляется. Контроль полноты нейтрализации кислотно-щелочных стоков и осаждения гидроксида трехвалентного хрома осуществляется с помощью рН-метров. Значение рН должно поддерживаться на уровне 6,5–8,5. Расход необходимого количества растворов реагентов определяется по формуле

$$D = \frac{K [\text{Cr}^{+6}] W}{[C]},$$

где D — необходимое количество раствора реагента, л; K — расходный коэффициент, равный для бисульфита натрия 4–4,5, для гашеной извести 6 (по активному оксиду кальция), для товарной извести 12 (с 50%-ным содержанием активного оксида кальция), для серной кислоты 3,8–18; $[\text{Cr}^{+6}]$ — концентрация шестивалентного хрома; W — объем обрабатываемой сточной жидкости; $[C]$ — концентрация раствора реагента.

Следовательно, метод восстановления шестивалентного хрома в трехвалентный в кислой среде с последующим осаждением его соединений известью в две стадии позволяет при небольшом расходе реагентов обеспечить высокую степень очистки и упростить отделение осадка от очищенных стоков.

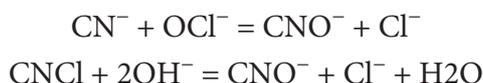
Далее была спроектирована очистка сточных вод от цианосодержащих соединений, которая идет одновременно с очисткой от хромосодержащих соединений. Очистка от цианидов также будет осуществляться реагентным методом. Основной принцип такой же, как и при очистке от хрома, только используют другие реагенты.

Очистка сточных вод от цианидов. Для обезвреживания сточных вод используют различные модификации реагентного метода, основанные на химическом превращении высокотоксичных цианидов в нетоксичные, легко удаляемые продукты [7, 8]. В настоящей работе окисление

цианидов в щелочной среде до цианатов осуществляется раствором хлорной извести с последующим их гидролизом.

Принципиальная схема нейтрализации стоков гальванического цеха от цианосодержащих соединений приведена на рисунке, б. Цианосодержащие стоки из промывных ванн самотеком поступают в колодец выравнивания концентрации К1. По трубопроводу в этот же колодец подается 10%-ный раствор гашеной извести или едкого натра для подщелачивания стоков, так как обезвреживание цианидов происходит только в щелочной среде. Значение рН доводится до 9–11. Сточная жидкость проходит через колодец К2 и попадает в усреднитель цианосодержащих стоков ($V = 21 \text{ м}^3$).

Реакция обезвреживания происходит очень быстро и заканчивается в течение 3...5 мин. Реакция, по которой может происходить процесс окисления:



Контакт стоков и реагента происходит в камере реакции 2 ($V = 6 \text{ м}^3$) при постоянном интенсивном перемешивании сжатым воздухом с интенсивностью около $3 \text{ м}^3/\text{мин}$. Подача (3...5)%-ного раствора хлорной извести в камеру реакции осуществляется по реагентному трубопроводу в течение 10 мин каждый час.

Учитывая несовершенство средств перемешивания и возможные отклонения рН сточной жидкости от оптимального значения (9–11), для завершения реакции обезвреживания токсичных стоков время увеличивают до 75 мин (в отстойнике объемом $V = 21 \text{ м}^3$).

Щелочная среда цианосодержащих сточных вод обуславливает выпадение в осадок основных соединений тяжелых металлов, образовавшихся в результате окисления и разрушения комплексных соединений.

Полнота очистки стоков определяется отсутствием цианидов в конце обезвреживания или наличием остаточного активного хлора в количестве 3...5 мг/л, что также является гарантией отсутствия цианидов.

Обезвреженные стоки поступают в колодец К11 и дальше в канализацию. Осадок под действием гидростатического давления поступает в иловый колодец.

Заключение. Выбраны и описаны наиболее простые и легко осуществимые реагентные методы очистки стоков гальванических производств от хромо- и цианосодержащих соединений.

Разработан комплекс технических и организационных мероприятий очистки сточных вод в соответствии с выбранным методом очистки сто-

ков от цианосодержащих соединений, который осуществляется одновременно с очисткой от хромосодержащих соединений.

Предложенный метод очистки от данных соединений довольно прост в реализации и эксплуатации. Позволяет при небольшом расходе реагентов обеспечить высокую степень очистки и упростить отделение осадка от очищенных стоков, что подтверждает практическую значимость полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ильин В.И., Губин А.Ф. Минимизация негативного воздействия гальванического производства на окружающую среду. *Астраханский вестник экологического образования*, 2014, № 3, с. 55–60.
- [2] Губин А.Ф., Ильин В.И., Колесников В.А. и др. Разработка комплекса специальных мероприятий по повышению химической безопасности гальванического производства. *Химическая и биологическая безопасность*, 2015, № 1–2, с. 83–86.
- [3] Колесников В.А., ред. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. М., Химия, 2007.
- [4] Бессонова В.П., Иванченко О.Е. Хром в окружающей среде. *Питання біоіндикації та екології*, 2011, т. 16, № 2, с. 35–52.
- [5] Каратаев О.Р., Кудрявцева Е.С., Мингазетдинов И.Х. Очистка сточных вод от ионов шестивалентного хрома. *Вестник Казанского технологического университета*, 2014, т. 17, № 2, с. 52–54.
- [6] Перфильева А.В., Ильин В.И., Колесников В.А. Интенсификация электрофлотационного процесса извлечения дисперсной фазы хрома (III) из водных растворов. *Успехи в химии и химической технологии*, 2014, т. 28, № 5, с. 92–94.
- [7] Алибеков С.Я., Фоминых В.В. Очистка промышленных сточных вод от цианидов. *Вестник Марийского государственного университета*, 2008, № 2, с. 101–104.
- [8] Баранов Е.А., Смирнов Д.Н., Злобина Л.Г. Очистка цианосодержащих сточных вод. М., Цветметинформация, 1976.
- [9] Смирнов И.Б., Щукина И.Н. Очистка сточных вод за рубежом. М., 1976.
- [10] Янковский Н.А., Островская А.И., Кравченко Б.В. и др. Способ очистки сточных вод от шестивалентного хрома. Патент 2067556 РФ. Заявл. 24.05.1993, опубл. 10.10.1996.
- [11] Колесников В.А., Ильин В.И., Бродский В.А. Разработка технологических решений для очистки сточных вод от загрязнений органической природы. *Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение*, 2015, т. 88, № 4, с. 16–19.
- [12] Колесников В.А., Меньшутина Н.В. Анализ, проектирование технологий и оборудования для очистки сточных вод. М., ДеЛи Принт, 2005.

[13] Григорьева М.С., Жданова А.С., Нистратов А.В. и др. Динамика ионообменного извлечения медьорганических комплексов из промывных вод гальванического производства. *Гальванотехника и обработка поверхности*, 2017, т. 25, № 4, с. 37–43.

[14] Колесников А.В., Крючкова Л.А., Кисиленко П.Н. и др. Электрофлотационное извлечение ионов тяжелых цветных металлов в составе многокомпонентных смесей из сточных вод гальванических производств. *Гальванотехника и обработка поверхности*, 2015, т. 23, № 4, с. 43–50.

[15] Климова О.В., Дударев В.И., Филатова Е.Г. Способ очистки сточных вод от ионов хрома (VI). Патент 2547756 РФ. Заявл. 13.11.2013, опубл. 10.04.2015.

Аверина Юлия Михайловна — канд. техн. наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Калякина Галина Евгеньевна — студентка магистратуры кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Меньшиков Владимир Викторович — д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Капустин Юрий Иванович — д-р пед. наук, профессор, профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Болдырев Вениамин Станиславович — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Аверина Ю.М., Калякина Г.Е., Меньшиков В.В. и др. Проектирование процессов нейтрализации хромо- и цианосодержащих сточных вод на примере гальванического производства. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2019, № 3, с. 70–80. DOI: 10.18698/1812-3368-2019-3-70-80

NEUTRALISATION PROCESS DESIGN FOR ELECTROPLATING INDUSTRY WASTEWATER CONTAINING CHROMIUM AND CYANIDES

Yu.M. Averina¹
G.E. Kalyakina¹
V.V. Menshikov¹
Yu.I. Kapustin¹
V.S. Boldyrev²

averinajm@mail.ru
kalyakinag@outlook.com
vm_uti@muctr.ru
kap@muctr.ru
boldyrev.v.s@bmstu.ru

¹ Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
Moscow, Russian Federation

² Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

Abstract

Manufacturing processes in the electroplating industry employ hazardous chemicals and generate hazardous waste, including hexavalent chromium compounds and heavy metal cyanides. We designed a reagent-based treatment technology that can remove these contaminants and is relatively simple to implement and maintain. The technology features low reagent consumption but high treatment efficiency and simplifies separating precipitates from the treated effluent. The paper presents a detailed description of how to neutralise electroplating shop wastewater. We propose a system of organizational and technological measures to improve chemical safety

Keywords

Industrial treatment, wastewater, chromium, cyanide, reagent-based technology, electroplating industry

Received 14.09.2018

© Author(s), 2019

The study was supported by Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (project no. X032-2018)

REFERENCES

- [1] Il'in V.I., Gubin A.F. Minimization of negative effect of electroplating industry on an environment. *Astrakhanskiy vestnik ekologicheskogo obrazovaniya*, 2014, no. 3, pp. 55–60 (in Russ.).
- [2] Gubin A.F., Il'in V.I., Kolesnikov V.A., et al. Elaboration of complex measures aimed at improving chemical safety of electroplating shops. *Khimicheskaya i biologicheskaya bezopasnost*, 2015, no. 1–2, pp. 83–86 (in Russ.).
- [3] Kolesnikov V.A., ed. *Elektroflotatsionnaya tekhnologiya ochistki stochnykh vod promyshlennykh predpriyatii* [Electroflotation technology of industrial wastewater treatment]. Moscow, Khimiya Publ., 2007.
- [4] Bessonova V.P., Ivanchenko O.E. Chrome in an environment. *Pitannya bioindikatsii ta ekologii* [Problems of Bioindications and Ecology], 2011, vol. 16, no. 2, pp. 35–52 (in Russ.).

- [5] Karataev O.R., Kudryavtseva E.S., Mingazetdinov I.Kh. Wastewater treatment from hexavalent chromium ions. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Herald of Kazan Technological University], 2014, vol. 17, no. 2, pp. 52–54 (in Russ.).
- [6] Perfil'yeva A.V., Il'in V.I., Kolesnikov V.A. Intensification of the electroflotation process of recovery of a dispersed phase of chromium (III) from watery solution. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Advances in Chemistry and Chemical Technology], 2014, vol. 28, no. 5, pp. 92–94 (in Russ.).
- [7] Alibekov S.Ya., Fominykh V.V. Purification of industrial wastewater from cyanides. *Vestnik Mariyskogo gosudarstvennogo universiteta* [Vestnik of the Mari State University], 2008, no. 2, pp. 101–104 (in Russ.).
- [8] Baranov E.A., Smirnov D.N., Zlobina L.G. Ochistka tsiansoderzhashchikh stochnykh vod [Purification of cyano-containing wastewater]. Moscow, Tsvetmetinformatsiya Publ., 1976.
- [9] Smirnov I.B., Shchukina I.N. Ochistka stochnykh vod za rubezhom [Wastewater treatment abroad]. Moscow, 1976.
- [10] Yankovskiy N.A., Ostrovskaya A.I., Kravchenko B.V., et al. Sposob ochistki stochnykh vod ot shestivalentnogo khroma [The method of purification of sewage from hexavalent chromium]. Patent 2067556 RF. Appl. 24.05.1993, publ. 10.10.1996 (in Russ.).
- [11] Kolesnikov V.A., Il'in V.I., Brodskiy V.A. Development of technological solutions for wastewater treatment of organic waste. *Vodoochistka, vodopodgotovka, vodosnabzhenie*, 2015, vol. 88, no. 4, pp. 16–19 (in Russ.).
- [12] Kolesnikov V.A., Men'shutina N.V. Analiz, proektirovanie tekhnologii i oborudovaniya dlya ochistki stochnykh vod [Analysis, design of technologies and equipment for wastewater treatment]. Moscow, DeLi Print Publ., 2005.
- [13] Grigor'yeva M.S., Zhdanova A.S., Nistratov A.V., et al. Dynamics of recovery of copper-organic complex from rinse water in plating shops by ion-exchange. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* [Electroplating & Surface Treatment], 2017, vol. 25, no. 4, pp. 37–43 (in Russ.).
- [14] Kolesnikov A.V., Kryuchkova L.A., Kisilenko P.N., et al. Removal of heavy and nonferrous metal ions as multicomponent mixtures from waste water in plating industry. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* [Electroplating & Surface Treatment], 2015, vol. 23, no. 4, pp. 43–50 (in Russ.).
- [15] Klimova O.V., Dudarev V.I., Filatova E.G. Sposob ochistki stochnykh vod ot ionov khroma (VI) [Method of wastewater treatment from chromium ions (VI)]. Patent 2547756 RF. Appl. 13.11.2013, publ. 10.04.2015 (in Russ.).

Averina Yu.M. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Innovative Materials and Corrosion Protection, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miusskaya ploschad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Kalyakina G.E. — Master's Student, Department of Innovative Materials and Corrosion Protection, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploschad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Menshikov V.V. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Professor, Department of Innovative Materials and Corrosion Protection, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploschad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Kapustin Yu.I. — Dr. Sc. (Ped.), Professor, Professor, Department of Innovative Materials and Corrosion Protection, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploschad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Boldyrev V.S. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Assoc. Professor, Department of Chemistry, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Averina Yu.M., Kalyakina G.E., Menshikov V.V., et al. Neutralisation process design for electroplating industry wastewater containing chromium and cyanides. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2019, no. 3, pp. 70–80 (in Russ.). DOI: 10.18698/1812-3368-2019-3-70-80