

УДК 628.16.087

Захватов Г.И. – доктор технических наук, профессор**Егоров Л.Я.** – кандидат химических наук, доцент

E-mail: avtel@kgasu.ru

Никитин Ю.В. – заведующий лабораторией

E-mail: yunik@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Очистка сточных вод ТЭЦ от ионов металлов

Аннотация

В статье излагаются результаты исследования очистки сточных вод от ионов различных металлов с помощью безреагентного электрохимического метода. Принцип метода основан на защелачивании прикатодного пространства вследствие электрохимического разложения воды. В результате повышения pH большинство ионов металлов гидратируются и коагулируют с образованием нерастворимого осадка. Удаление этого осадка приводит к очистке сточных вод от ионов металлов.

Ключевые слова: очистка сточных вод, ионы металлов, электрохимические процессы, безреагентная обработка, катодные процессы, коагуляция.

Задача, поставленная в данной работе, – очистка стоков от ионов тяжелых, цветных и черных металлов, образующихся после обмывок котлов, – является одной из наиболее сложных в промышленной экологии. Эта сложность увеличивается еще и тем, что образуются не нейтральные, а кислые стоки вследствие гидратации сернистых соединений, образующихся при сгорании серосодержащего мазута. Не вдаваясь в химию процесса ввиду сложности состава сернистых соединений, следует отметить, что экспериментально определенная величина pH лежит в пределах 2,0-2,5 единицы. Это приводит к тому, что содержание ионов металлов в стоках достигает десятков миллиграммов в литре, тогда как в нейтральных стоках их содержание не превышает нескольких миллиграммов в литре, вследствие гидратации и слабой растворимости гидроксидов в нейтральной среде.

Из существующих методов очистки [1-5] наиболее приемлемым методом удаления ионов металлов из воды является химический, заключающийся в осаждении ионов металлов в виде труднорастворимых в воде соединений с помощью реагентов. Недостатком данного метода, помимо появления дополнительных побочных отходов и дороговизны реагентов, является недостаточно полное удаление ряда ионов, которые могут переходить частично в особо мелкодисперсную коллоидную фазу, что требует применения дополнительно адсорбирующих фильтров. Однако адсорбционная способность их быстро падает, что требует их частой регенерации с использованием сложной, трудоемкой технологической операции и, опять же, появлением дополнительных побочных отходов.

В этой связи было признано целесообразным испытание электрохимических методов, ранее успешно применяемых для очистки оборотной воды от ионов тяжелых, цветных и черных металлов. Эти методы не требуют использования дорогостоящих химических реагентов и трудоемкого технологического процесса, не образуют дополнительных побочных отходов, но прямое их применение для данных специфических стоков без экспериментальной проверки и возможной модификации недопустимо.

Результаты этих исследований, как натуральных, так и лабораторных, приведены в данной работе.

В основу экспериментальной установки положен метод электрохимической pH-коррекции, связанный с локальным сдвигом pH в щелочную область ($\text{pH} > 7,0$), при которой происходит гидратация и выпадение в осадок ионов тяжелых, цветных и черных металлов, присутствующих в сточных водах. Метод предусматривает использование нерастворимых анодов, для обеспечения устойчивой работы промышленной установки и

отсутствия дополнительных побочных отходов. Этим данный метод отличается от метода электрохимической коагуляции, которая не обеспечивает вышеуказанных требований.

Таковыми анодами не могут служить известные титановые аноды типа ОРТА, ОПТА, ОКТА и другие, поскольку для устойчивой работы они требуют непрерывной активации с помощью хлор-ионов, введение которых в стоки резко усложняет технологию очистки и приводит к коррозии трубопроводов и оборудования.

В работе были использованы специальные титановые электроды из титана ОТ4, подвергнутого специальной термохимической обработке. Их испытания показали, что даже при повышенных плотностях тока (за пределами номинальных значений) они устойчивы как к окислению, так и к растворению, что практически гарантирует их работу в течение нескольких десятков лет.

В качестве катодов была выбрана нержавеющая сталь, ранее успешно примененная для стабилизации качества оборотной воды. Конструктивно установка представлена в виде трех последовательно соединенных ступеней, что, в принципе, не исключает их объединения в промышленной установке. Блок-схема установки приведена на рисунке.

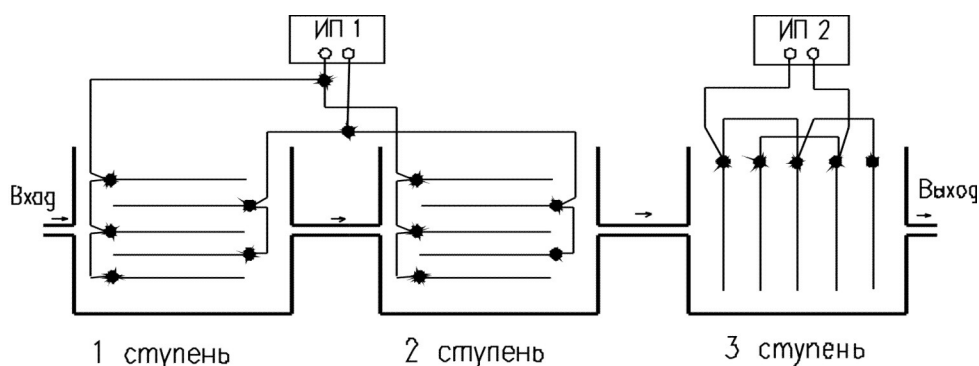


Рис. Блок-схема установки стабилизации качества воды

Все три ступени выполнены в виде подобных по конфигурации корпусов с длиной рабочей зоны 100 см каждая. Первые две ступени служат непосредственно для электрохимической рН-коррекции, третья является дополнительной для усреднения рН после обработки и задерживания части осадка.

Электроды первых двух ступеней расположены параллельно потоку воды, что связано с постепенным возрастанием рН на выходе и достижением критических значений рН. Электроды третьей ступени являются перфорированными и расположены перпендикулярно движению потока воды.

Первые две ступени подключены к источнику питания ИП1 параллельно; электроды третьей ступени подключены к отдельному источнику питания ИП2. Подача воды в первую ступень может осуществляться непосредственно с трубопровода или закачиваться погружным мининасосом. В последнем случае производительность ограничивается значением 120 л/ч, что было учтено при определении габаритов установки.

Предварительные испытания установки были выполнены на водозаборе пос. Мирный и на Казанской ТЭЦ-1.

На водозаборе пос. Мирный исследовалась возможность удаления железа из воды после промывки фильтров. Была установлена возможность удаления железа до требуемого уровня сброса менее 0,5 мг/л при катодной плотности тока $\geq 2 \text{ А/дм}^2$ и линейной скорости движения воды 10-20 см/мин. При этом необходимо хотя бы часовое отстаивание воды после обработки, т.к. непосредственно в установке задерживается около 30-40 % осаждаемого осадка. Это объясняется высокой степенью дисперсности образуемых частиц. Обнаружено, что электроды устойчивы во всех режимах: роста напряжения в процессе не отмечалось, изменение состояния поверхности визуально не обнаружено.

Для выполнения натурных испытаний были выбраны стоки Казанской ТЭЦ-1.

После перехода ТЭЦ на мазутное топливо стоки после промывок системы РВП закачивались в установку из приемной емкости насосом. Производительность установки устанавливалась из объема стоков в единицу времени на выходе с третьей ступени. В течение времени работы установки она контролировалась периодически и была достаточно устойчивой. Пробы воды для анализов брались на входе первой ступени и на выходе третьей ступени. Анализ содержания загрязнения до и после очистки велся по стандартным методикам, используемым в техническом анализе сточных вод.

Значительное содержание серы и серосодержащих соединений в мазуте при сгорании топлива приводит к образованию сернистых газов (SO_2 , SO_3 и более сложных). При отводе в систему РВП для предварительного подогрева воды они взаимодействуют с металлическими поверхностями, образуя сернистые соединения на поверхности металла, помимо осаждения твердых частиц, присутствующих в газах.

При промывке системы образующиеся серная и сернистая кислоты, а также, возможно, другие кислоты приводят к травлению поверхностного слоя, из которого, помимо железа, вытравливаются легирующие компоненты – ванадий, никель, медь. Промывные воды дают кислую реакцию в пределах 3-4 единиц pH.

Сложностью при проведении испытаний является редкость промывок РВП на Казанской ТЭЦ-1, которые выполняются при остановке котла для выполнения ремонтных или регламентных работ. Поэтому в данном случае был выполнен только один цикл испытаний. В связи с этим рассматривался вопрос определения принципиальной возможности применения метода электрохимической стабилизации качества воды путем электрохимической pH-коррекции. Этим объясняется также ограниченный выбор исследуемых параметров процесса. Здесь следует отметить, что при испытаниях по обезжелезиванию воды ряд условий при проведении процесса обработки оказались неэффективными и поэтому, естественно, не исследовались при натуральных испытаниях на ТЭЦ-1.

Целесообразными были признаны следующие условия при проведении испытаний: катодная плотность тока 2-4 А/дм², анодная плотность тока 0,2-0,4 А/дм², линейная скорость движения воды 10-20 см/мин.

Ниже в таблице приведены результаты испытаний.

Таблица

Условия проведения испытания			Содержание ионов, мг/л				Примечание
Катодн. плот. тока, А/дм ²	Анодн. плот. тока, А/дм ²	Линейная скорость, см/мин	Ванадий	Никель	Медь	Железо	
2	0,2	10	0,8	1,8	0,4	0,5	Рост напряжения отсутствует
8	0,3	10	0,2	0,7	0,1	0,2	
4	0,4	10	0,1	0,2	<0,1	0,1	
2	0,2	20	2,1	2,1	1,8	2,1	
3	0,3	20	0,9	1,8	1,2	1,8	
4	0,4	20	0,4	1,4	0,9	1,1	
Содержание ионов металлов до обработки в установке			3,6	2,9	4,0	4,8	

Как видно из результатов таблицы, наиболее трудными для удаления являются ионы никеля. Даже в оптимальных для данных испытаний условиях, их остаточное содержание находится в пределах 0,2 мг/л. Остальные ионы удаляются до нормативных значений в диапазоне плотностей тока: 3-4 А/дм² – катодная, 0,3-0,4 А/дм² – анодная и линейной скорости – 10 см/мин. Роста напряжения в процессе не было отмечено, что характеризует устойчивость электродной системы.

Для доведения содержания никеля до нормы необходимо снижение линейной скорости (увеличение плотности тока нецелесообразно ввиду роста энергозатрат).

Исходя из полученных положительных результатов, можно заключить, что экспериментальная проверка подтвердила принципиальную возможность использования

безреагентного метода очистки для удаления ионов тяжелых, цветных и черных металлов из сточных вод ТЭЦ.

Полученные результаты были использованы при испытаниях в условиях Мурманской ТЭЦ. Характер сточных вод этого предприятия мало чем отличается от сточных вод Казанской ТЭЦ-1. Учитывая низкие значения pH, было признано целесообразным предварительное повышение pH до величины ~ 6,0, путём добавления щелочи. В принципе можно обойтись без этого, используя только электрохимическое подщелачивание в прикатодном объеме. Однако это приведет к большим энергозатратам и созданию громоздких установок. Проверка этого комбинированного метода для стоков Мурманской ТЭЦ подтвердила предварительные выводы, полученные ранее.

Делая заключительный вывод, можно констатировать, что метод электрохимической pH-коррекции, как в виде собственно электрохимического метода, так и в комбинированном варианте, обеспечивает очистку сточных вод от ионов цветных, тяжелых и черных металлов, хотя требуются дополнительные исследования для доведения метода до уровня промышленного внедрения.

Список литературы

1. Смирнов Д.Н., Генкин В.Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. – М.: Металлургия, 1989. – 224 с.
2. Милованов Л.В., Краснов Б.П. Методы химической очистки сточных вод. – М.: Недра, 1967. – С. 149-171.
3. Яковлев С.В. и др. Очистка производственных сточных вод. – М.: Стройиздат, 1985. – 335 с.
4. Технологии очистки промышленных сточных вод от следов тяжелых металлов. URL: <http://www.gsp-bmt.ru/services/1/112.html> (Дата обращения: 26.10.2011).
5. Белов С.В., Барбинов Ф. Очистка сточных вод от металлов и их солей. URL: <http://www.ecologylib.ru/books/item/f00/s00/z0000000/st026.shtml>. (Дата обращения: 26.10.2011).

Zahvatov G.I. – doctor of technical science, professor

Egorov L.Y. – kandidat of chemical science, associate professor

E-mail: avtel@ksaba.ru

Nikitin Y.V. – chief of laboratory

E-mail: yunik@ksaba.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Wastewater treatment of heat station from metal ion

Resume

In this article the study of industrial wastewater treatment is described.

Preferably, it relates to the purification of industrial waste waters from various metal ions

Most suitable methods for this purpose are chemical. These methods are uneconomical and difficult to implement. This article describes an electrochemical method of cleaning. In this method soluble anodes are not used, as in electrocoagulation method. In the described method the increase in pH due to water electrolysis is used. This increase in pH occurs in the cathode region. This value of pH in the range of 9.8 units. Most metal ions are hydrated and coagulated under these conditions with the formation of the precipitate. Removal of this sludge provides treatment of wastewater from metal ions. The results of field studies are shown in the example of industrial wastewater treatment. The most difficult is the removal of nickel ions. The remaining metal ions are removed enough. Also a diagram of the experimental process is resulted. There are three stages of purification. All three steps are electrochemical. The design of electrode systems at these

levels is described. The authors' conclusions is that this method provides the possibility in principle for waste water from metal ions with advantages in relation to other methods.

The resume of authors is that method provide principle possility for cleaning waste water from metal ions with preferences about another methods.

Keywords: wastewater treatment, metal ions, electrochemical processes, unreagent treatment, cathode processes, coagulation.

References

1. Smirnov D.N. The cleaning haster water in the processes of industrial treatment metals. – М.: Metallurgy, 1989. – 224 p.
2. Milovanov L.V. The methods of cleaning waster water. – М.: Nedra, 1967. – P. 149-171.
3. The cleaning of industrial waster water/S.V. Yakovlev and another. – М.: Strojizdat, 1985. – 335 p.
4. The technoly of cleaning industrial waster water from the traces of heary metals. URL: <http://www.gsp-bmt.ru/services/1/112.html> (reference date: 26.10.2011).
5. The cleaning waster water from metals and his traces. URL: <http://www.ecologylib.ru/books/item/f00/s00/z0000000/st026.shtml> (reference date: 26.10.2011).