

СИСТЕМЫ ЗАЩИТЫ СРЕДЫ ОБИТАНИЯ

Лекция № 5

Методы и способы очистки сточных вод

**Химическая очистка сточных
вод**

Оборудование для химической очистки

К химическим методам очистки сточных вод относят **нейтрализацию, окисление и восстановление**. Их обычно применяют для удаления растворенных веществ и в замкнутых системах водоснабжения. Химическую очистку проводят по мере необходимости как предварительную перед биологической очисткой, так и после нее для доочистки сточных вод.

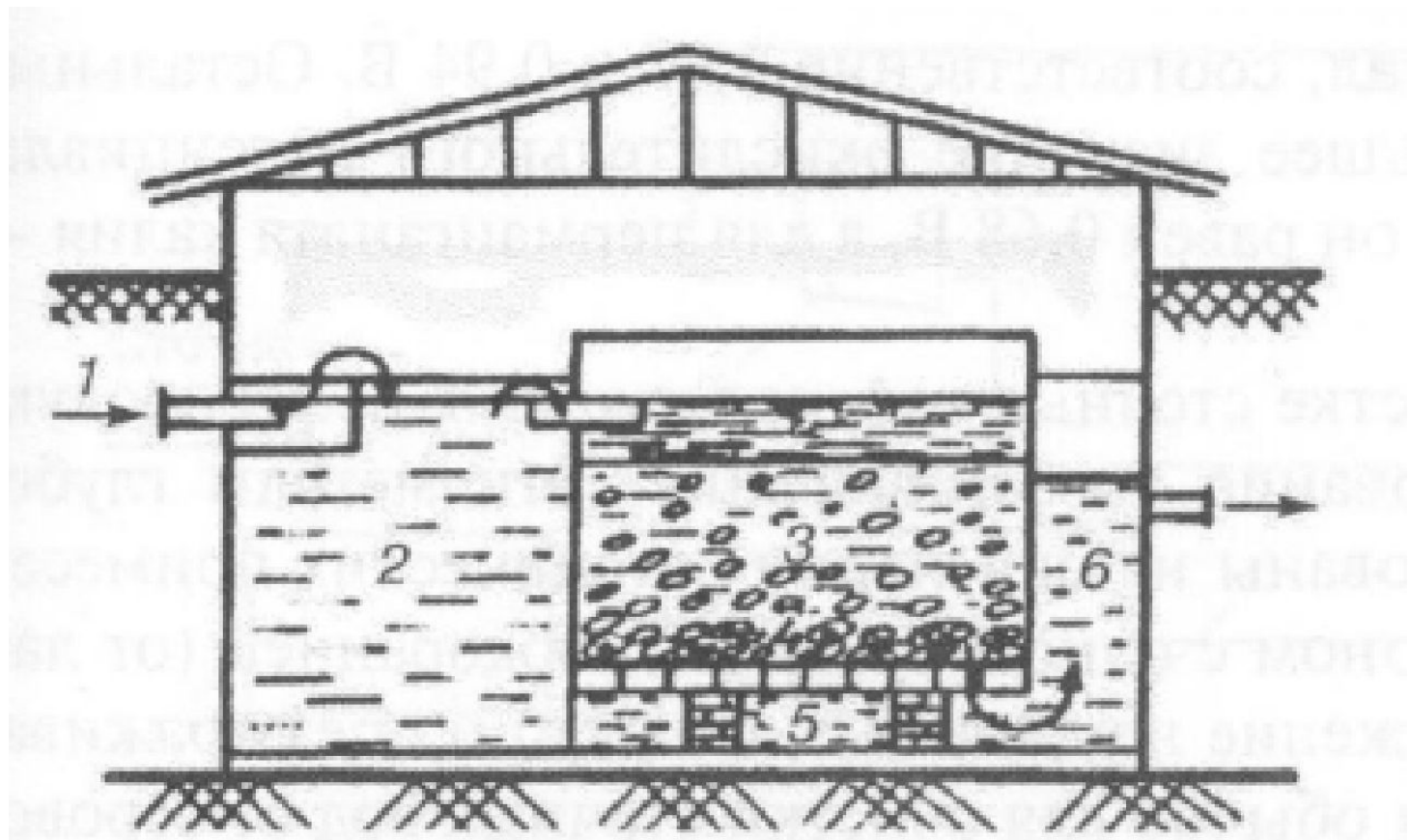
Нейтрализация

- Сточные воды, содержащие минеральные кислоты или щелочи, перед сбросом их в водоемы или перед использованием в технологических процессах нейтрализуют. Практически нейтральными считаются воды, имеющие рН 6,5—8,5.
- Нейтрализацию проводят смешением кислых и щелочных сточных вод, добавлением реагентов, а также фильтрованием кислых вод через нейтрализующие материалы, абсорбцией кислых газов щелочными водами.

- Выбор метода нейтрализации зависит от объема и концентрации сточных вод, от режима их поступления, доступности и стоимости реагентов. В процессе нейтрализации могут выпадать осадки, количество которых зависит от концентрации и состава сточных вод, а также от вида и расхода используемых реагентов.
- К основным методам, используемым при нейтрализации сточных вод, относится нейтрализация смешением. Кислые и щелочные воды смешивают в емкости с мешалкой или без нее. В последнем случае перемешивание проводят воздухом при скорости его подачи 20-40 м/с.

- При переменном составе сточных вод в схеме предусматривают установку усреднителя или обеспечивают автоматическое регулирование подачи в камеру смешения. Расчет соотношения сточных вод, направляемых в камеру смешения, проводят по стехиометрическим уравнениям.

- На рисунке приведена схема доломитового фильтра-нейтрализатора. В нем проводится нейтрализация кислых сточных вод, загрязненных соляной, серной или азотной кислотами фильтрованием через нижний слой. После отработки доломит выгружают из фильтра и заменяют свежим. Процесс нейтрализации постоянно контролируется — систематически регистрируется состояние pH на выходе из нейтрализатора. Стабильность и бесперебойность работы фильтра обеспечивается надежной автоматикой.



Вертикальный доломитовый фильтр-нейтрализатор:
1 — подача кислых сточных вод, 2 — приемная камера, с доломитовым фильтром, 4 — гравий, 5 — дренаж, 6 — выпуск нейтрализованных сточных вод

Окисление

- Для очистки сточных вод этим методом используют газообразный и сжиженный хлор, диоксид хлора, хлорат кальция, гипохлориты кальция и натрия, перманганат калия, бихромат калия, пероксид водорода, кислород воздуха, озон и пиролюзит.

- В процессе окисления токсичные загрязнения, содержащиеся в сточных водах, в результате химических реакций переходят в менее токсичные соединения, которые удаляются из воды. Очистка окислителями связана с большим расходом реагентов, поэтому ее применяют только в тех случаях, когда вещества, загрязняющие сточные воды, нецелесообразно или нельзя извлечь другими способами, например при очистке сточных вод от цианидов.

Активность вещества как окислителя определяется окислительным потенциалом. Наиболее распространенными окислителями, используемые при очистке сточных вод, являются озон и хлор, имеющие окислительный потенциал, соответственно 2,07 и 0,94 В. Остальные окислители имеют меньшее значение окислительного потенциала: для пероксида водорода он равен 0,68 В, а для перманганата калия — 0,59 В.

- При химической очистке сточных вод, содержащих нефтепродукты, применяют хлорирование и озонирование. Эти методы глубокой очистки стоков основаны на окислении органических примесей атомарным хлором и озоном с одновременной дезодорацией (от лат. odoratio — запах, уничтожение неприятных запахов) и обеззараживанием. Хлор применяется обычно для очистки сточных вод от сероводорода, гидросульфида, метилсернистых соединений, фенолов, цианидов и др.

- При введении хлора в воду образуются хлорноватистая и соляная кислоты:

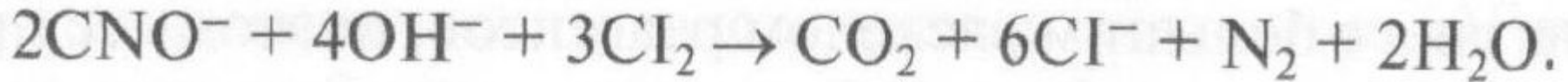
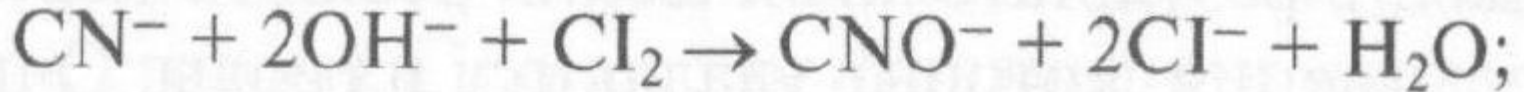


Далее происходит диссоциация хлорноватистой кислоты, степень которой зависит от рН среды. При рН 4 равновесие сдвинуто вправо, и молекулярный хлор практически в растворе отсутствует:



Сумма концентраций $\text{Cl}_2 + \text{HOCl} + \text{OCl}^-$ называется свободным «активным» хлором.

- В присутствии в воде аммонийных солей при растворении хлора образуются хлорноватистая кислота, хлорамин NH_2Cl и дихлорамин NHCl_2 . Хлор в виде хлорамина называется связанным «активным» хлором.
- При использовании хлора для обезвреживания вод, содержащих цианиды, процесс проводят в щелочной среде (рН 9). Цианиды можно окислить до элементарного азота и диоксида углерода по уравнениям:



- Источниками «активного» хлора могут быть также хлорат кальция, гипохлориты, хлораты, диоксид хлора.
- Процесс хлорирования проводят в хлораторах периодического и непрерывного действия, напорных и вакуумных. Принципиальная схема очистки вод хлорированием показана на рисунке

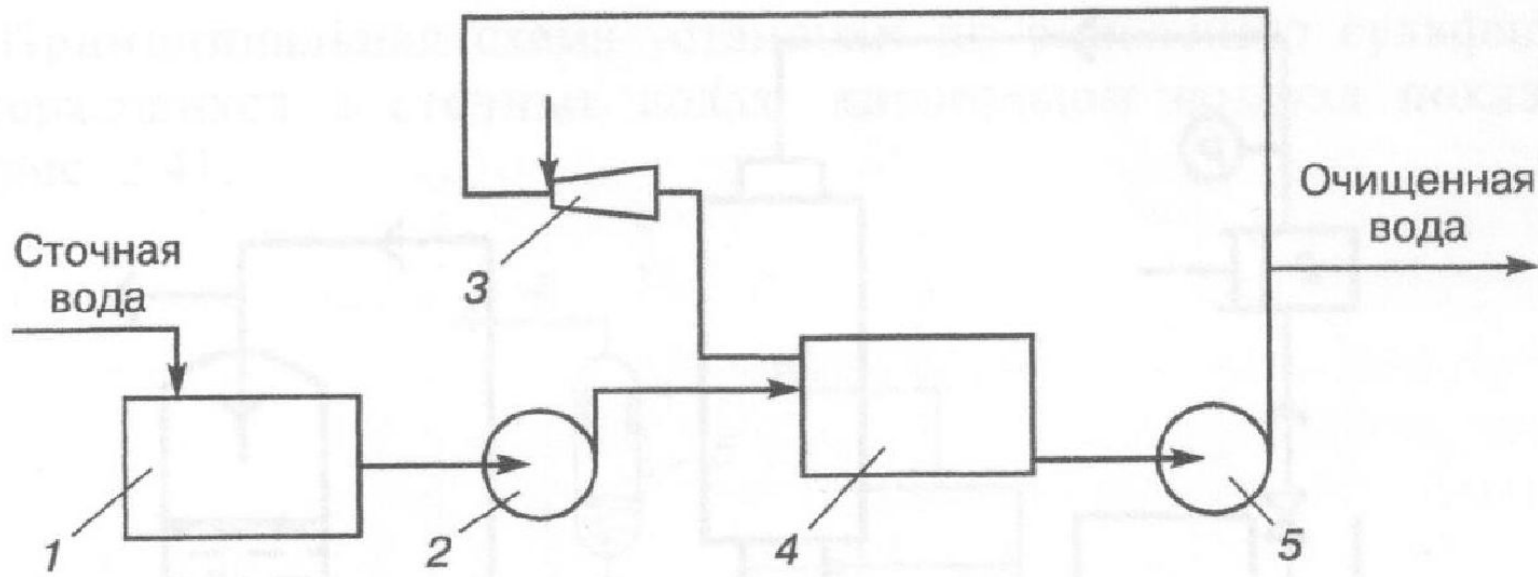


Схема установки для очистки воды
хлорированием:

- 1 — усреднитель; 2,5 — насосы; 3 — инжектор;
4 — емкость

Озонирование

- Озонирование позволяет очищать сточные воды от фенолов, нефтепродуктов, сероводорода, мышьяка, ПАВ, цианидов, красителей, канцерогенных ароматических углеводородов, пестицидов и др. При обработке воды озоном происходит одновременно разложение органических веществ и обеззараживание воды; бактерии погибают в несколько тысяч раз быстрее, чем при обработке воды хлором.

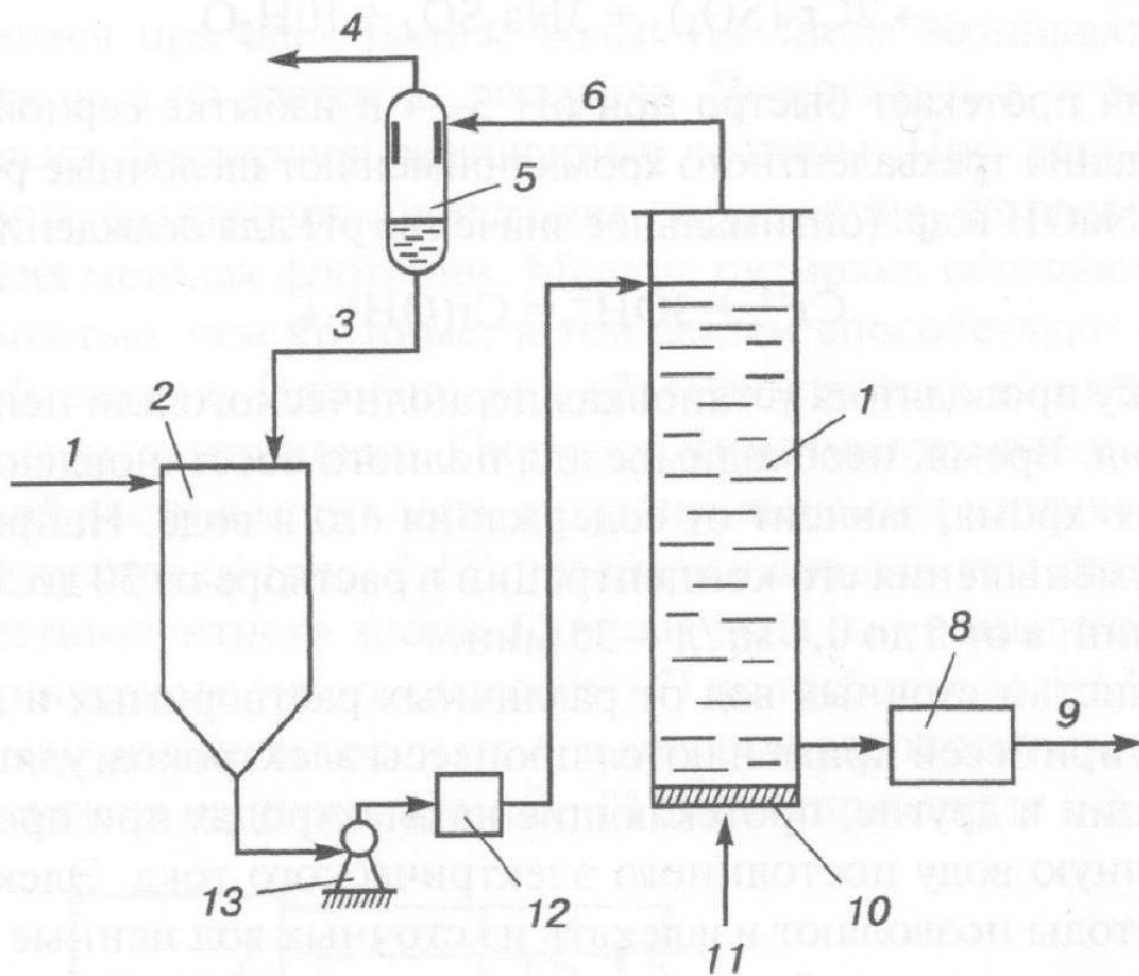
- Кроме того, происходит значительное обогащение воды растворенным кислородом. Растворимость озона в воде зависит от рН и содержания в воде растворенных веществ. Небольшое содержание кислот и нейтральных солей увеличивает растворимость озона, а присутствие щелочей приводит к его уменьшению.

- Озон подают в сточную воду в виде озono-воздушной или озono-кислородной смеси. Концентрация озона в смеси составляет около 3 %. Для усиления процесса окисления смесь диспергируют в сточной воде на мельчайшие пузырьки. Озонирование представляет собой процесс адсорбции газообразного озона водой, сопровождаемый химической реакцией растворенного озона с загрязнителями в жидкой фазе.

- Процесс очистки сточных вод значительно сокращается при совместном использовании ультразвука и озона, ультрафиолетового излучения и озона. Ультрафиолетовое облучение ускоряет окисление в 10^2 — 10^4 раз.
- Озон используется для очистки сточных вод от фенолов в концентрации до 1000 мг/л. Механизм окисления фенола озоном как в кислотных, так и щелочных растворах одинаков, хотя скорости реакции в этих условиях значительно отличаются.

- С возрастанием рН константа скорости распада фенола увеличивается более чем вдвое. Первичным промежуточным продуктом реакции является катехин, а затем охинон. После ряда превращений образуются карбоновые кислоты. С увеличением температуры скорость и полнота окисления значительно возрастают, Глубокое окисление фенола — до углекислого газа и воды — возможно, но даже при повышенных температурах неэкономично.

- Высокой реакционной способностью обладает озон по отношению к производным фенола о- и м-крезолам. При этом более легко по сравнению с фенолом окисляется м-крезол, труднее о-крезол.
- Принципиальная схема установки по окислению сульфидов, содержащихся в сточных водах, кислородом воздуха показана на рисунке «Схема установки по окислению сульфидов»



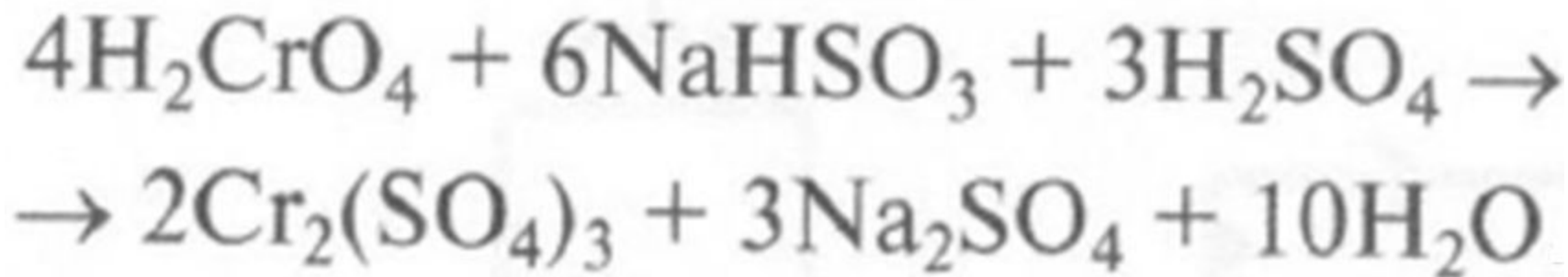
1 — подача сточной воды; 2 — приемный резервуар; 3, 4, 6 — выпуск соответственно конденсата, отработанного воздуха и увлажненного отработанного воздуха; 5 — сепаратор; 7 — окислительная колонна; 8 — холодильник; 9 — выпуск обработанных сточных вод; 10 — воздухораспределительное устройство; 11 — подача воздуха; 12 — теплообменник; 13 — насос

- Сточная вода поступает в приемный резервуар и через теплообменник подается в окислительную колонну, а воздух — в нижнюю часть колонны. Влага из отработанного воздуха конденсируется в сепараторе, откуда направляется в приемный резервуар. Сточные воды после окисления охлаждаются в холодильнике и поступают на дальнейшую очистку. Необработанная сточная вода подогревается водяным паром и теплотой конденсата.

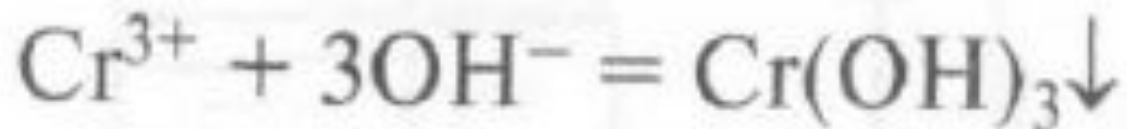
Восстановление

- Методы восстановительной очистки применяются в тех случаях, когда сточные воды содержат легко восстанавливаемые вещества. Примером может служить удаление из сточных вод соединений шестивалентного хрома.
- Метод очистки сточных вод от шестивалентного хрома основан на восстановлении его до трехвалентного с последующим осаждением в виде гидроксида в щелочной среде.

- В качестве восстановителей могут быть использованы активированный уголь, сульфат закисного железа, бисульфит натрия, водород, диоксид серы и др. На практике для восстановления наиболее часто используют растворы бисульфита натрия:



- Реакция протекает быстро при рН 3—4 и избытке серной кислоты. Для осаждения трехвалентного хрома применяют щелочные реагенты — Са (ОН)₂, NaOH и др. (оптимальное значение рН для осаждения 8—9,5).



- Очистку проводят на установках периодического или непрерывного действия.
- Время, необходимое для полного восстановления шестивалентного хрома, зависит от содержания его в воде. Например, при рН 3 для уменьшения его концентрации в растворе от 30 до 5 мг/л требуется 1 мин, а от 5 до 0,1 мг/л — 35 мин.

- Для очистки сточных вод от различных растворимых и диспергированных примесей применяются процессы электрокоагуляции, электрофлотации и другие, протекающие на электродах при пропускании через сточную воду постоянного электрического тока. Электрохимические методы позволяют извлекать из сточных вод ценные продукты по относительно простой автоматизированной технологической схеме очистки без использования химических реагентов. Основным недостатком этих методов является большой расход электроэнергии.

- При электрокоагуляционной очистке сточных вод от высокоустойчивых загрязнений, таких как эмульсии нефтепродуктов, масел и жиров, проводят электролиз с использованием стальных и алюминиевых анодов. Под действием тока происходит растворение металла, в результате чего в воду переходят катионы железа и алюминия, которые, встречаясь с гидроксильными группами, образуют гидроксиды металлов в виде хлопьев. Наступает коагуляция, и происходит очистка воды.
- Электрокоагуляцию рекомендуют проводить в нейтральной или слабощелочной среде при плотности тока не более 10 А/м^2 , расстоянии между электродами не более 20 мм и скорости движения воды не менее 0,5 м/с.

- Достоинство метода электрокоагуляции — компактность установок, простота управления процессом очистки, отсутствие потребности в реагентах, малая чувствительность к изменениям условий проведения процесса очистки, получение шлама с хорошими структурно-механическими свойствами. Недостатки метода — повышенный расход металла и электроэнергии. Наиболее широко используют безнапорные пластинчатые электрокоагуляторы, направление движения жидкости в которых может быть горизонтальным и вертикальным.

Электрокоагуляция применяется также для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

- При электрофлотации процесс очистки сточных вод от взвешенных частиц и нефтепродуктов проходит при помощи пузырьков газа, образующихся при электролизе воды. На аноде возникают пузырьки кислорода, а на катоде — водорода. Поднимаясь в сточной воде, эти пузырьки флотируют взвешенные частицы. При использовании растворимых электродов происходит образование хлопьев коагулянтов. Мелкие пузырьки обладают большей растворимостью, чем крупные, и тем самым способствуют большему эффекту флотации.

- При больших объемах сточных вод применяются двухкамерные установки. Они состоят из электродного отделения и отстойной части и могут быть горизонтальными и вертикальными.
- Схема установки предназначена для очистки сточных вод от шестивалентного хрома. Сточная вода из промывочной ванны (2) гальванического участка насосом (1) по трубопроводу (3) поступает в промывочный электролизер (6), в котором расположены электроды (5), питающиеся напряжением 12—14 В от выпрямителя (4).

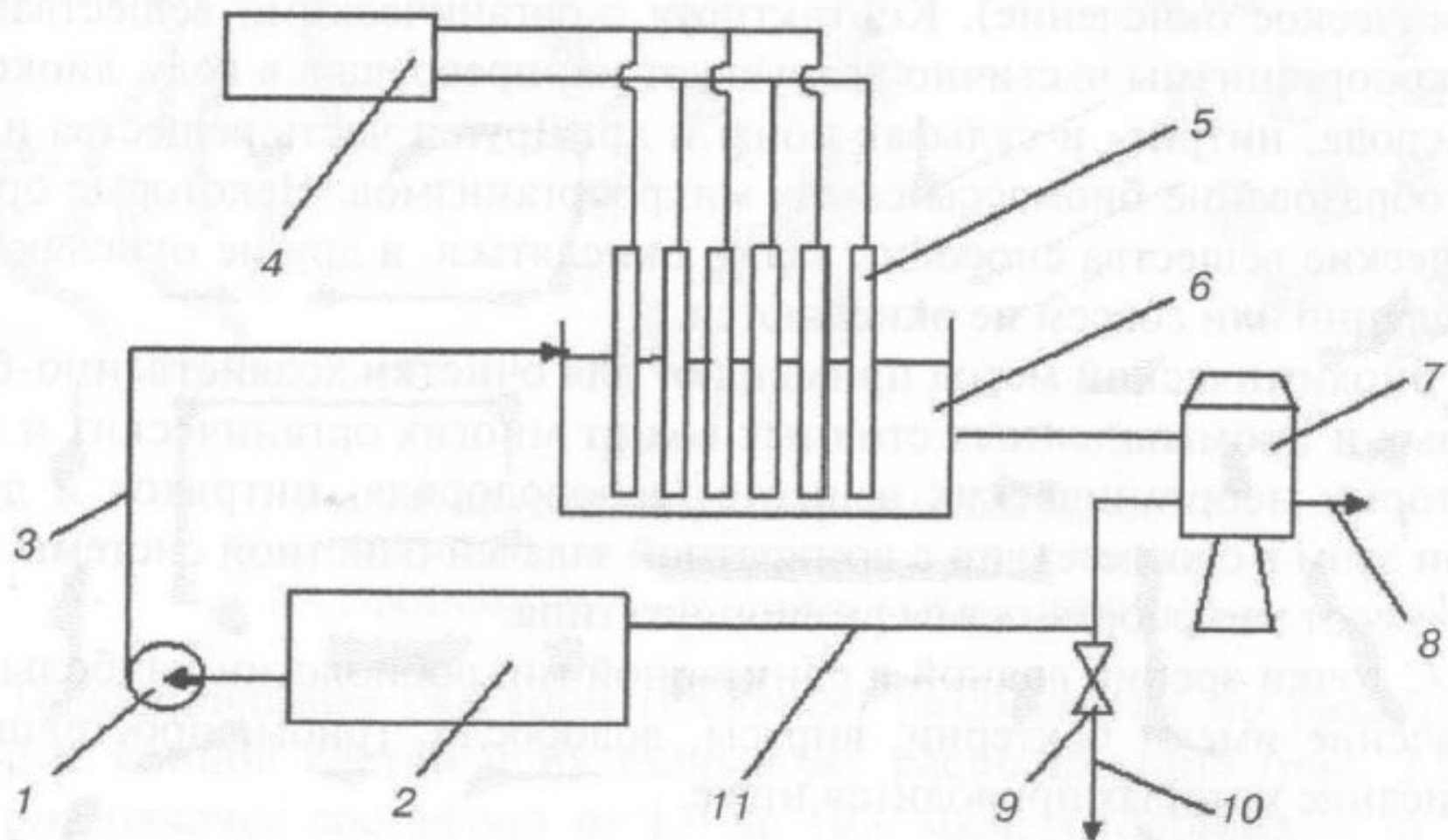


Схема электрокоагуляционной очистки сточных вод:

1 — насос; 2 — промывочная ванна; 3 — трубопровод; 4 — выпрямитель электрического тока; 5 — электроды; 6 — электролизер; 7 — центрифуга; 8 — отвод осадка; 9 — вентиль; 10 — слив очищенной воды; 11 — трубопровод для подачи воды при повторном использовании в промывочных ваннах

- При пропускании электрического тока с плотностью $50—100 \text{ A/m}^2$ через сточную воду, движущуюся по длине электролизера (6) в течение $10—15$ мин, происходит анодное растворение стальных электродов, и образующиеся при этом ионы двухвалентного железа восстанавливают шестивалентный хром до трехвалентного.
- Одновременно происходит гидролиз ионов железа и трехвалентного хрома с образованием нерастворимых гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

- Сточная вода со взвешенными в ней гидроксидами поступает из электролизера (6) в центрифугу (7), в которой происходят отделение гидроксидов железа и хрома и удаление их через трубопровод (8). Очищенная от хрома вода по трубопроводу (10) поступает для дальнейшей отчистки или при закрытом вентиле (9) по трубопроводу (11) поступает для повторного использования в промывочных ваннах.