



Д. В. Павлов, канд. техн. наук, ГК «Транснациональный экологический проект»
 Р. В. Васильев, АО «МЭЛ»
 М. Е. Князев, ООО «ИНТ МОДУЛЬ»

ОЧИСТКА АММОНИЙСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Гальваническое производство – одно из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды, главным образом поверхностных и подземных водоемов. Это обусловлено образованием большого объема сточных вод, содержащих вредные примеси тяжелых металлов (ТМ), неорганических кислот и щелочей, поверхностно-активных веществ (ПАВ) и других высокотоксичных соединений.

Сточные воды образуются в процессе обработки различных деталей методами гальванотехники, сопряженными с применением большого числа химических и электрохимических реакций, служащих для улучшения структурных и декоративных свойств поверхности металлов. Применяемые реагенты в значительных количествах поступают в промывные воды. В статье рассмотрена технология очистки таких стоков, реализованная на очистных сооружениях АО «МЭЛ»: химическое окисление ионов аммония, осаждение соединений тяжелых металлов, механическая фильтрация и сорбционная доочистка позволяют довести качество воды до нормативных требований и снизить экологические риски предприятия.

Сточные воды гальванического производства на промышленных предприятиях подразделяются на две большие группы:

- отработанные концентрированные растворы, сбрасываемые периодически из основных ванн по мере накопления в них отрицательно влияющих на технологические процессы загрязнений;
- промывные воды, постоянно поступающие из проточных ванн, в которых осуществляется промывка деталей после обработки в электролитах.

Отработанные технологические растворы гальванических процессов в зависимости от состава делятся на кислые электролиты, щелочные, электролиты с высокой концентрацией тяжелых металлов (до 300 г/л).

Промывные воды составляют основное количество сточных вод, образующихся при гальванической обработке деталей. Загрязнения, находящиеся в промывных сточных водах, содержат примеси, вынесенные поверхностью обрабатываемых деталей [1–4].

Выделяют следующие 4 группы сточных вод гальванического производства, которые могут образовываться при промывке деталей после нанесения покрытий [5]:

- цианистые сточные воды (из растворов, содержащих цианиды калия или натрия);
- хромосодержащие сточные воды (после нанесения хрома и пассивирования деталей в растворах, содержащих бихроматы калия или натрия). Хромосодержащие сточные воды содержат токсичные соединения шести- и трехвалентного хрома, цинка, железа, сульфаты, нитраты и хлориды;
- сточные воды, содержащие аммиак;
- кислотно-щелочные сточные воды (КЩ) – составляют до 80 % от общего количества сточных вод гальванического производства. Образуются при промывке деталей после травления, обезжиривания, нанесения покрытий из кислых и щелочных растворов.

Таким образом, обезвреживанию на очистных сооружениях подлежат соединения хрома (VI), цианиды (CN⁻), аммиак (NH³⁺), а также ионы Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺, Sn²⁺, Pb²⁺ [6].

Для очистки сточных вод гальванических производств используются разнообразные физико-химические методы: отстаивание, электрофлотация, фильтрация, сорбция, мембранный электролиз, мембранное концентрирование – обратный осмос и вакуумное выпаривание [7, 8].

Специалистами ГК «Транснациональный экологический проект» разработана технология очистки аммонийсодержащих сточных вод гальванического производства, основанная на комбинировании процесса химического окисления

ионов аммония, седиментации гидроксидов и фосфатов тяжелых металлов, механической фильтрации и сорбции на активированном угле. Технологическая схема очистки аммонийсодержащих сточных вод гальванического производства представлена на рис. 1.

Очистка сточных проводится в два этапа: химическое окисление ионов аммония, мешающих осаждению металлов, с последующим извлечением дисперсной фазы гидроксидов цинка, железа, меди и хрома. Ионы аммония являются комплексообразователем для переходных металлов группы d-элементов. Таким образом, в аммонийсодержащих промывных водах процесса слабокислого цинкования будет присутствовать растворимый аммиачный комплекс [Zn(NH₃)₄]²⁺, связывающий до 98 % ионов цинка (II) при pH от 8,0 до 11,0.

В соответствии с технологической схемой очистных сооружений гальванического производства аммонийсодержащие промывные воды поступают в узел химического окисления. Основным оборудованием узла химического окисления является реактор (P2), оборудованный перемешивающими устройствами и измерителями pH и RX (ОВП). Для поддержания значения pH = 10,5–11 в реактор дозируется 5 % раствор едкого натра. С целью окисления ионов аммония (NH³⁺) в реактор дозируется 5 % раствор гипохлорита натрия.

Ионы аммония в щелочной среде представлены гидроксидом аммония, таким образом, нейтрализацию ионов аммония можно записать уравнением:

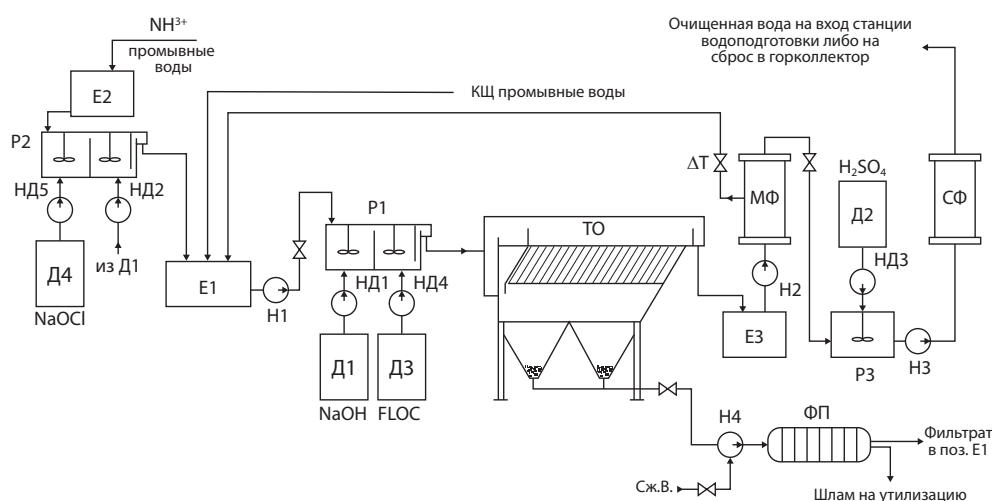
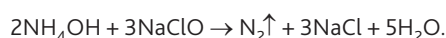


Рис. 1. Технологическая схема очистки аммонийсодержащих сточных вод гальванического производства: Е – накопительные емкости; Н – насосы; Д/НД – установки приготовления и дозирования реагентов; Р – реакторы с мешалками; ТО – тонкослойный отстойник; ФП – камерный фильтр-пресс; МФ – механический фильтр; СФ – сорбционный фильтр; Сж.В. – сжатый воздух



Рис. 2. Общий вид очистных сооружений гальванического производства АО «МЭЛ»

Время пребывания аммонийсодержащих сточных вод в реакторе контролируется анализаторами pH и RX в автоматическом режиме. После достижения минимальной концентрации ионов аммония сточные воды из узла химического окисления подаются в общий реактор смешения (P1). Кислотно-щелочные сточные воды в реакторе смешения обрабатываются анионным флокулянт с целью образования укрупненных хлопьев осадка гидроксидов ТМ и интенсификации процесса осаждения дисперсных веществ.

Осаждение дисперсных веществ проходит в тонкослойном отстойнике (ТО) с ПВХ ламелями, который представлен на рис. 2. Осадок из

конического дна тонкослойного отстойника под давлением 6–7 бар подается на камерный фильтр-пресс (ФП) для обезвоживания с последующей сдачей на утилизацию. Осветленная вода из верхней части отстойника подается на механические фильтры (МФ) с загрузкой дробленого гидроантрацита и сорбента МС различных фракций.

Осветленная вода (фильтрат) после механических фильтров поступает в реактор нормализации pH (P3). Для поддержания значения pH = 7,2–7,5, соответствующего ПДК по сбросу, в реактор дозируется 5 % раствор серной кислоты. Обратная промывка механических фильтров проводится очищенной водой с pH, близким к

Сводная таблица результатов анализа воды на очистных сооружениях гальванического производства АО «МЭЛ»

Показатель	Промывные воды аммоний	Промывные воды КЩ	Очищенная вода	ПП РФ № 644	ПДК ДЖКХ (Москва)
pH	6,0–9,0	6,0–9,0	6,0–9,0	6,0–9,0	6,0–9,0
Взвешенные в-ва, мг/л	н/д	н/д	<0,5	300	300
Цинк, мг/л	9,2	4,8	0,15	1	0,17
Хром (III), мг/л	отс.	0,5	<0,01	0,5	0,18
Медь, мг/л	0,22	0,34	0,045	1	0,075
Железо, мг/л	0,28	3,4	0,16	3	1,1
Аммоний, мг/л	20,6	отс.	1,5	25	2,4
Фосфаты, мг/л	ост.	0,42	0,24	12	0,9
АПАВ, мг/л	0,06	0,3	0,03	10	5,4
НПАВ, мг/л	2,4	н/д	<0,5	10	н/д
Нефтепродукты, мг/л	0,07	0,67	0,037	8	1,1

*Анализ проб проводился в аккредитованной лаборатории «Нортест».

нейтральному, что позволяет более эффективно удалять дисперсные вещества из слоя загрузки. Промывная вода поступает под остаточным давлением в голову очистных сооружений на доочистку.

Финишная очистка воды от остаточных концентраций органических веществ перед сбросом в городскую канализацию проводится в сорбционных фильтрах (СФ) с загрузкой активированного угля АГ-3.

Блочно-модульные очистные сооружения (ОС) сточных вод гальванических производств имеют следующие технико-экономические особенности:

- удаление из воды загрязнений различного типа – аммоний, ТМ, ПАВ, нефтепродукты;
- малые занимаемые ОС площади (12–15 м² площади / 1 м³ очищенной воды в час);
- низкие эксплуатационные затраты (на сменные элементы и электроэнергию);
- высокий уровень автоматизации;
- глубокая очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов;
- возможность при необходимости пропорционально дозировать отработанные растворы электролитов в накопители промывных вод;
- возможность увеличения производительности ОС благодаря модульности их исполнения.

Автоматизированная система управления (АСУТП) очистными сооружениями гальванического производства оборудована датчиками уровня, частотными преобразователями, модулями дискретного ввода МВ110 и программируемым логическим контроллером (ПЛК) СПК110.

АСУТП российского производства, собранная из комплектующих, находящихся в коммерческом доступе, обеспечивает устойчивую работу станции водоочистки в рамках импортозамещения и достижения технологического суверенитета.

В соответствии с актом внедрения очистных сооружений гальванического производства от 29.10.2025 технологический процесс и оборудование для очистки кислотнo-щелочных и аммонийсодержащих промывных вод от ионов аммония, тяжелых металлов и органических веществ позволили промышленному предприятию АО «МЭЛ» достичь нормативных ПДК в соответствии с ПП РФ № 644, снизить негативное воздействие на окружающую среду и повысить рентабельность производства, исключив плату за сверхнормативные сбросы загрязняющих веществ.

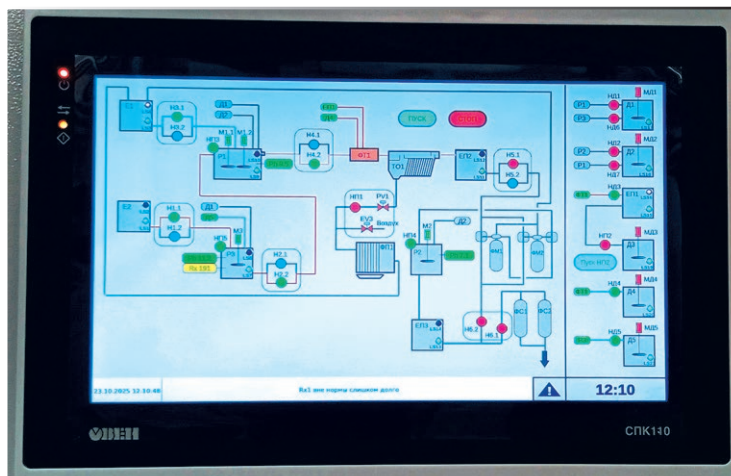


Рис. 3. АСУТП очистными сооружениями гальванического производства на базе модулей дискретного ввода МВ110 и панельного ПЛК СПК110

Литература

1. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы / под ред. Т. В. Гусевой. – М.: ФОРУМ; ИНФРА-М, 2009. – 192 с.
2. Колесников В. А., Ильин В. И., Капустин Ю. И. и др. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий: монография. – М.: Химия, 2007. – 304 с.
3. Р-90 65 Руководящие материалы. Методические и нормативные материалы удельных расходов воды, химикатов, катионного и анионного состава химических загрязнений в промышленных стоках, поступающих на очистные сооружения из цехов электрохимической и химической обработки деталей. – 7-е изд. – М.: ГИПРОНИИАВИАПРОМ, 1990. – 418 с.
4. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности. – М.: Стройиздат, 1978. – 590 с.
5. Гогина Е. С., Гуринович А. Д., Павлов Д. В. Ресурсосберегающие технологии промышленного водоснабжения и водоотведения: справочное пособие. – М.: Издательство АСВ, 2012. – 312 с.
6. Перелыгин Ю. П., Зорькина О. В., Рашевская И. В., Николаева С. Н. Реагентная очистка сточных вод и утилизация отработанных растворов и осадков гальванических производств: учеб. Пособие. – Пенза: Изд-во ПГУ, 2013. – 80 с.
7. Яковлев С. А., Воронов Ю. В. Водоотведение и очистка сточных вод. – М.: Стройиздат, 2002. – 701 с.
8. ИТС 36-2017. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Обработка поверхностей металлов и пластмасс с использованием электролитических или химических процессов.