Министерство образования и науки Российской Федерации
Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.
Энгельсский технологический институт

Т.Ю. Ялымова, Н.Д. Соловьева

КОМБИНИРОВАННЫЕ СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ПРОМЫВНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ОТ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ

Методические указания к лабораторной работе
по курсам «Электрохимические технологии», «Методы исследования в электрохимии»
для студентов направления 18.03.01 - Химическая технология,
«Приоритетные электрохимические технологии»
для студентов направления
18.04.01 – Химическая технология

Энгельс 2025 г.

УДК 621.357 (075)
ББК 66.02
Я 52

Я 52, Ялымова Т.Ю., Соловьева Н.Д.: «Комбинированные способы очистки промывных и сточных вод от загрязняющих компонентов**»:** Методические указания к лабораторной работе по курсам «Электрохимические технологии», «Методы исследования в электрохимии» для студентов направления 18.03.01 - Химическая технология, «Приоритетные электрохимические технологии» для студентов направления 18.04.01 – Химическая технология, перераб. и доп. – Энгельс: Изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2025. – 12 с.

Рецензенты: зам. директора по уч. части**,** доц. кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств» ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., к.т.н. Рябова О.В.;
доц. кафедры «Естественные и математические науки» ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., к.х.н. Лазарева Е.Н.

В методических указаниях приводятся основные подходы к разработке комбинированных способов очистки промывных и сточных вод от загрязняющих компонентов. Приводится методика проведения очистки сточных вод от ионов меди.

УДК 621.357 (075)
ББК 66.02

Одобрено редакционно-издательским советом
ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.

Брошюра издается в авторской редакции

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Для обеспечения экономической и экологической эффективности очистки промывной воды химического производства используются комбинированные способы, позволяющие проводить сброс очищенной воды в водопроводную систему, применять замкнутую водооборотную систему. Выбор комбинации способов требует индивидуального подхода с учетом экономических факторов, наличия промышленного оборудования, а также возможности реализации разработанной схемы в реальных условиях производства [1 - 2].

Примеры комбинированных способов

1. **Непрерывная локальная очистка промывной воды в замкнутой водооборотной системе** (рисунок 1).

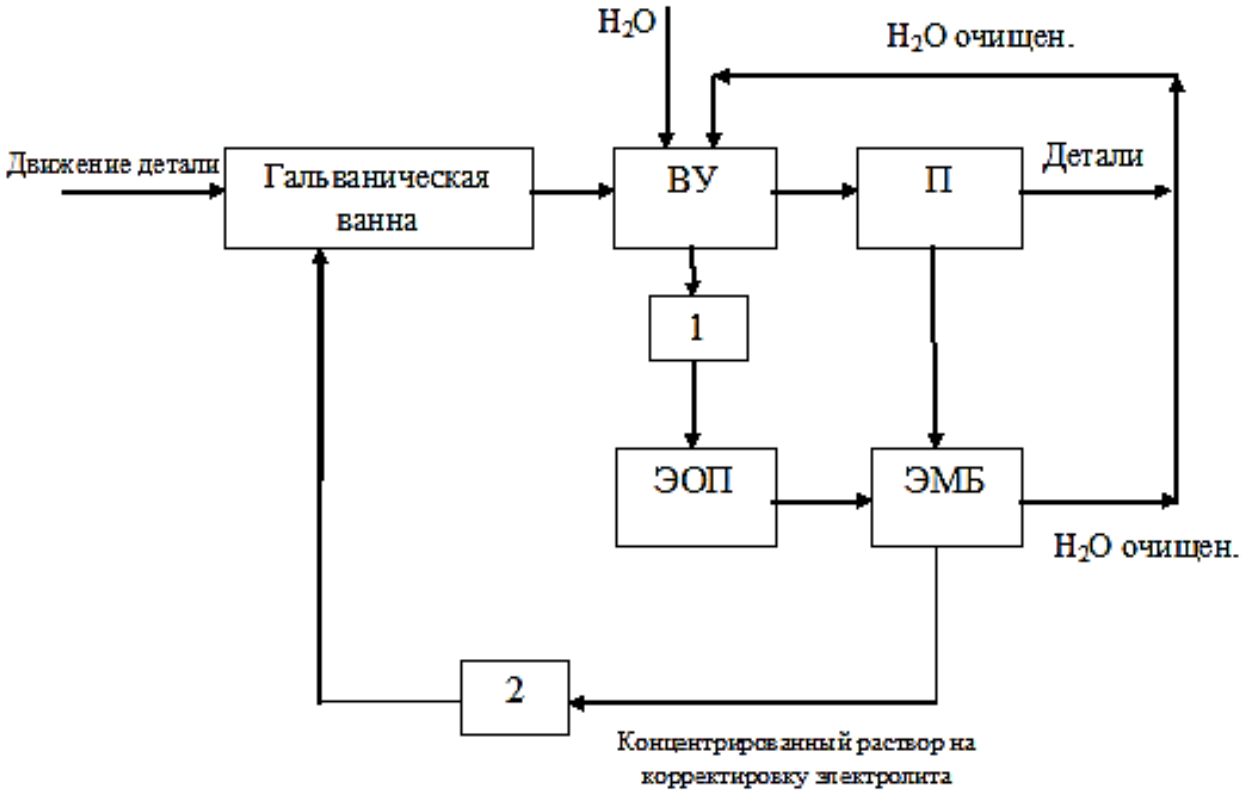

Рисунок 1 - Схема непрерывной локальной очистки промывной воды в замкнутой водооборотной системе: ВУ- ванна улавливания, П- ванна промывки, ЭОП- электролизер с объемно-пористыми электродами, ЭМБ- электромембранный аппарат, 1,2- баки сборки загрязненной воды

Электролиз с объемно-пористыми электродами является одним из перспективных направлений в технологии очистки промывной и сточной воды. При этом наибольший интерес представляют электроды, выполненные из углеродных волокнистых материалов (УВМ). Эти электроды обладают:

- высокоразвитой реакционной поверхностью (4000-5000 см^2/г);

- высокими значениями коэффициентов массопереноса (10^{-1}–10^{-2} см·с$^{-1}$);

- высокой пористостью (0,92-0,98);

- материалы стойки в агрессивных средах, так как на 90-99,9 % состоят из графита [3].

Удаление загрязняющих компонентов из воды происходит за счет электровосстановления ионов тяжелых металлов на катоде (УВМ):

$$Me^{+n} + n\bar{e} \longrightarrow Me^{0} \qquad (1)$$

и за счет адсорбционных процессов на углеродном материале.

Электролиз с использованием УВМ можно использовать для различных схем промывки деталей: непроточной, проточной, комбинированной.

Одним из важнейших моментов, связанных с созданием замкнутых процессов в гальванотехнике с использованием УВМ, является оборотное применение металла, осажденного на электрод, и самого электрода. Для благородных металлов целесообразно сдавать УВЭ с металлом на заводы вторичных драгметаллов. Для большинства цветных металлов можно использовать УВЭ в качестве растворимых анодов. Использование электродиализатора в приведенной схеме позволяет провести обессоливание воды и удаление ионов тяжелых металлов из ванны промывки – П.

Были разработаны и внедрены опытно-промышленные установки двух типов [3]:

I. С электролизером, располагающимся в промывной или технологической ванне;

II. С электролизером, располагающимся рядом с промывной или технологической ванной. Возможно также размещение электролизера в цепи ванн автоматизированной гальванической линии.

2. **Комплексное использование электрофлотации и электродиализа**.

Технологическая схема предусматривает две ступени очистки:

1-я ступень – электрофлотация с электрокоррекцией

2-я ступень – электродиализное обессоливание со снижением pH до 7-8.

Выделенные в процессе реагенты поступают в производство, вода – в схему оборотного водоснабжения.

1-я ступень очистки позволяет снизить содержание Ni^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} до 0,01-0,02 мг/л. Концентрацию Ca^{2+} и Fe^{3+} необходимо снижать на стадии электрофлотации до уровня 5 мг/л и 0,1 мг/л, соответственно, путем повышения pH до 11. В противном случае при следующем этапе обработки в концентрате образуется осадок. Содержание сульфатов и хлоридов натрия и калия в воде, прошедшей I этап очистки методом электрофлотации, остается на уровни 1-5 г/л, щелочность достигает 11.

Электродиализное обессоливание позволяет осуществить процесс отделения очищенных вод и довести pH до 7 с получением 30 % щелочи.

3. Гальванокоагуляция и последующее обессоливание промывной и сточной воды.

Для очистки Cr-содержащих стоков промывные стоки поступают в усреднитель, затем в нейтрализатор, где путем добавления серной кислоты pH доводится до 1…3 (рисунок 2).

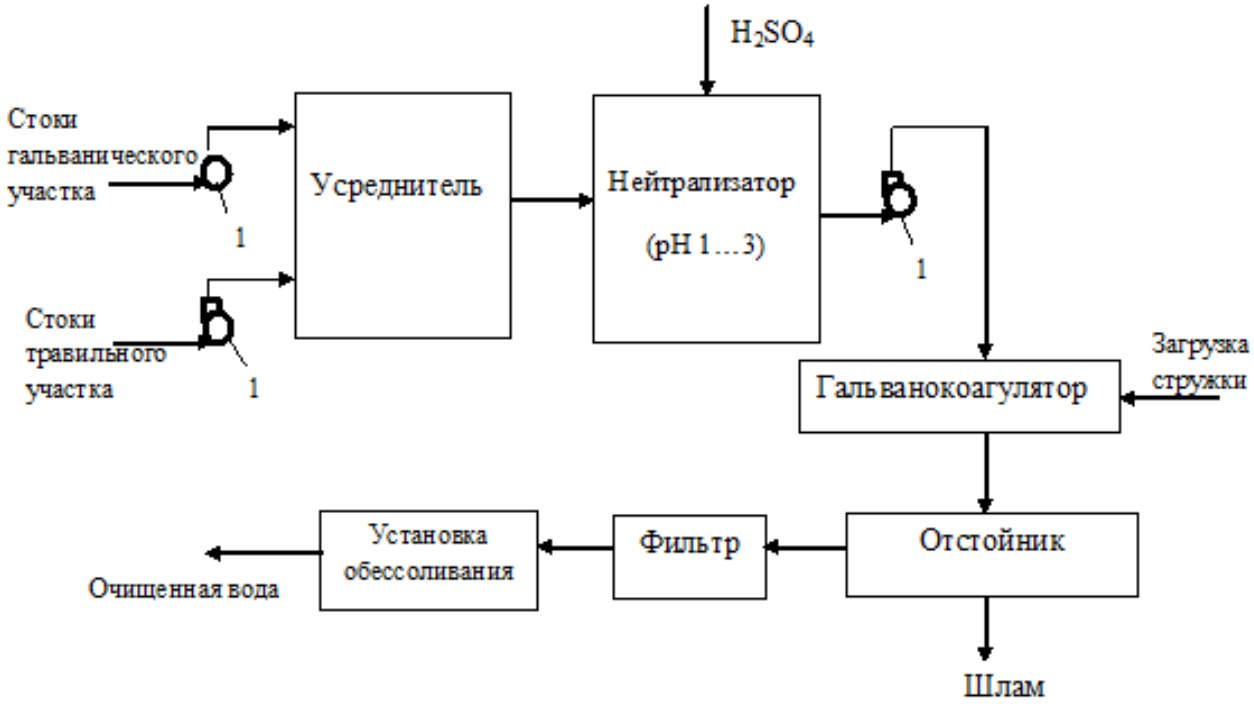

Рисунок 2 - Схема очистки хром- содержащих стоков методом гальванокоагуляции с последующим обессоливанием промывной и сточной вод: 1- насосы

Подготовленная сточная вода подается в гальванокоагулятор периодического действия (загрузка Cu и Fe стружек происходит во время остановки работы гальванокоагулятора). Очищенная вода поступает в отстойник, откуда осветленная вода подается для очистки в фильтр и затем в установку обессоливания (электродиализатор) [1,2].

4. Очистка сточной воды на очистных сооружениях

При значительных объемах промышленных сточных вод на очистных сооружениях целесообразно применять электрохимические (в том числе с использованием нестационарного режима электролиза [5]) и мембранные методы очистки воды (электрофлотация, ультрафильтрация, нанофильтрация, обратный осмос), а общую систему очистки сточных вод создавать комбинируя технологии: предварительную реагентную обработку, электрофлотацию, фильтрацию, сорбцию, мембранное концентрирование, вакуумное выпаривание.

При малом объеме производства предпочтение рекомендуется отдать локальным системам очистки на базе сорбционных, ионообменных и мембранных технологий.

Схема работы локального очистного сооружения гальванического производства с оборотным водоснабжением приведена на рисунке 3.

Предлагаемые схемы очистных сооружений можно подразделить на четыре принципиально отличных типа, расположенных в порядке возрастания их сложности:

- Очистка и повторное использование воды (оборотное водоснабжение);
- Очистка и повторное (многократное) использование воды и содержащихся в ней продуктов;
- Регенерация и использование содержащихся в сточных водах ценных компонентов;
- Очистка воды с регенерацией ценных веществ и повторным использованием как воды, так и извлеченных ценных компонентов.

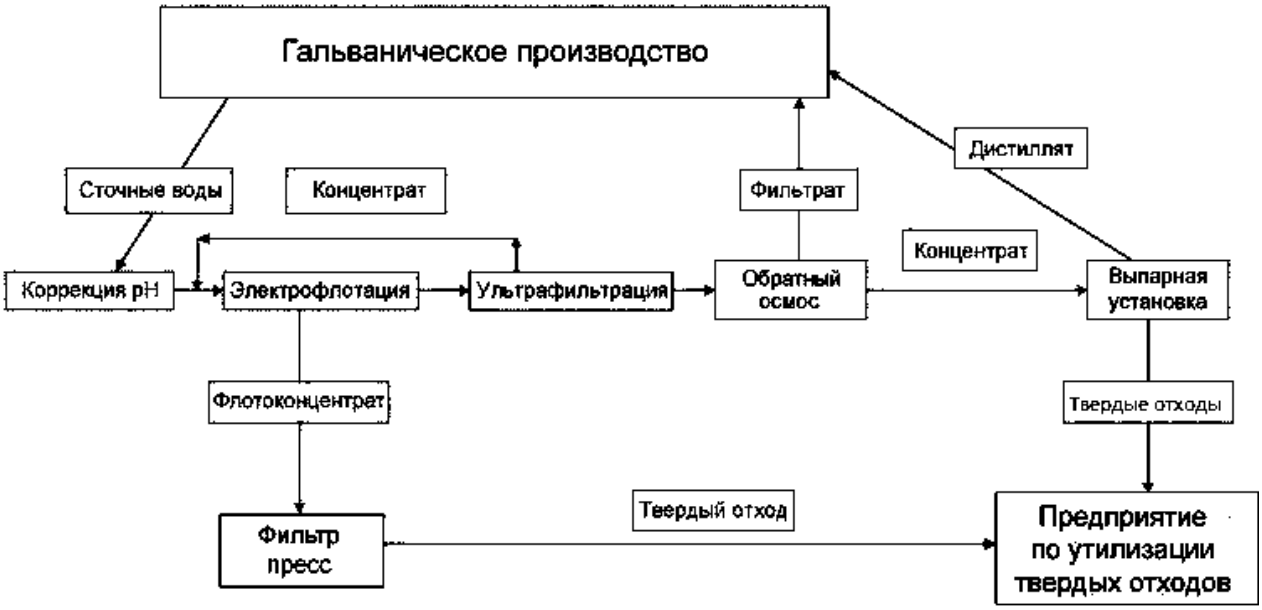

Рисунок 3 - Схема работы локального очистного сооружения гальванического производства с оборотным водоснабжением

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ИЗУЧЕНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ ИЗ ПРОМЫВНЫХ ВОД ЦЕМЕНТАЦИЕЙ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ СОРБЦИОННОЙ ДООЧИСТКОЙ

Цель работы: Изучение эффективности использования комбинированного способа очистки промывных вод (цементация и сорбционная очистка) на примере медьсодержащих растворов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве очищаемых растворов используются растворы $CuSO_4$ концентрации 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 г/л. Объем очищаемого раствора в каждом опыте составляет 50 мл. В качестве цементирующего металла используется цинковая фольга площадью S = 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см^2. Электрод перед опытом зачищается тонкой наждачной бумагой и обезжиривается этиловым спиртом. Время цементации в каждом опыте составляет 10 минут. Температура 20, 30, 40, 50 °С.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Отобрать пробу очищаемого раствора (10 мл) для фотоэлектроколориметрического анализа.
2. Подготовить цинковый электрод к работе. Взвесить его на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.
3. Налить в стакан 50 мл очищаемого раствора. Нагреть до заданной температуры (по указанию преподавателя).
4. Поместить цинковый электрод в стакан с очищаемым раствором и выдержать в течение 10 мин.
5. После опыта электрод осторожно достать из раствора, промыть дистиллированной водой, высушить и взвесить.
6. Отобрать пробу очищаемого раствора (10 мл) для фотоэлектроколориметрического анализа. Определить концентрацию ионов Cu^{2+} с помощью калибровочной кривой (приложение 1).

ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

1. Определить количество осажденной на электроде меди двумя путями:

а) по разности массы цинкового образца после опыта ($m_{КОН}$) и до опыта ($m_{НАЧ}$) по формуле:

$$\Delta m_1 = m_{КОН} - m_{НАЧ} \qquad (2)$$

б) по убыли концентрации раствора:

$$\Delta m_2=(C_{НАЧ}-C_{КОН})\cdot 0,05 \quad (3)$$

где $C_{НАЧ}$ - начальная концентрация очищаемого раствора, г/л;
$C_{КОН}$ - конечная концентрация очищаемого раствора, г/л.

2. Построить графические зависимости: Δm_1-$S_{ЭЛЕКТРОДА}$; Δm_2-$S_{ЭЛЕКТРОДА}$; Δm_1-$C_{НАЧ}$; Δm_2-$C_{НАЧ}$; Δm_1-t,^{0}C; Δm_2-t,^{0}C

3. Рассчитать степень очистки по формуле

$$\alpha = \frac{Снач - Скон}{Снач} \quad (4)$$

4. Сделать вывод о наиболее эффективном варианте очистки

Для наиболее экологически эффективного варианта (для максимальной величины α) провести сорбционную доочистку раствора.

МЕТОДИКА ДООЧИСТКИ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО РАСТВОРА

В качестве сорбента используется терморасширенный графит (ТРГ).

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Взвешивается навеска терморасширенного графита (ТРГ) с точностью до 0,0001 г.
2. Помещается в стакан емкостью 100 мл
3. В этот же стакан вливается 50 мл предварительно очищенного цементацией изучаемого медьсодержащего раствора.
3. Раствор с ТРГ непрерывно в течение 15, 30 минут перемешивается стеклянной палочкой.
4. Через 15 и 30 минут отбирается 15 мл раствора с ТРГ.
5. Каждая отобранная проба раствора отфильтровывается и анализируется на содержание Cu^{2+} на фотоэлектроколориметре с использованием калибровочной кривой (приложение 1).

ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Рассчитать степень очистки медьсодержащих растворов после комбинированного способа извлечения ионов меди по формуле

$$\alpha' = \frac{Скон - Скон'}{Снач} \quad (5)$$

где Скон’ - концентрация ионов меди после дополнительной сорбционной очистки.

СОДЕРЖАНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА

Отчет по работе включает:

1. Название и цель работы.
2. Краткие теоретические сведения о механизме цементации и сорбционной очистке.
3. Результаты обработки экспериментальных данных. Графические зависимости.
4. Вывод о влиянии условий эксперимента (концентрации, площади электрода, температуры) на эффективность очистки растворов, целесообразности использования комбинированной очистки промывной воды.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Дать определение процессу цементации (контактному вытеснению).
2. Какие факторы влияют на скорость процесса цементации?
3. Какие побочные процессы возможны в ходе реакции цементации и как предотвратить их протекание?
4. Какие металлы могут использоваться в качестве электродов при цементации меди?
5. Где используются процессы цементации?
6. Материалы, используемые для сорбционной очистки сточных и промывных вод.
7. Возможности использования сорбционной очистки.
8. Конструкционные варианты использования сорбционной очистки промывной воды.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Выполнение лабораторных работ требует знания имеющихся в лаборатории инструкций по технике безопасности, противопожарным мероприятиям и оказанию первой помощи при несчастных случаях.

Общие требования по технике безопасности следующие. Работу следует выполнять только в халате. При работе с химическими веществами нужно пользоваться защитными перчатками, при необходимости – защитными очками. При проведении лабораторного практикума необходимо рабочее место содержать в чистоте, не загромождать его посудой и посторонними предметами.

Не использовать химическую посуду, имеющую трещины или отбитые края. В аварийных ситуациях разлитые кислоты и щелочи необходимо засыпать песком, нейтрализовать, после этого проводить уборку.

Перед работой с электрооборудованием необходимо проверить состояние изоляции токопроводящих проводов, электророзеток, электрических вилок, наличие диэлектрических ковриков. Пользоваться электроприборами нужно точно по назначению. Сборку и демонтаж электрической схемы проводить только при выключенных приборах. Категорически запрещается оставлять действующие приборы без наблюдения и одному работать в лаборатории. Если во время работы обнаруживается неисправность электроприбора, необходимо немедленно отключить его от электроэнергии.

По окончании работ необходимо выключить источники нагрева, электроприборы, вентиляцию и т.д. Отработанные реактивы собрать раздельно в специальную посуду. Привести в порядок свое рабочее место, приборы и другое оборудование лабораторного практикума.

ОФОРМЛЕНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

В начале указывается порядковый номер выполняемой лабораторной работы, затем ее название и цель работы.

В конспекте должны быть даны основные понятия по теории выполняемой лабораторной работы.

Далее излагается методика эксперимента.

Экспериментальные результаты представляются в виде таблиц и графиков. Для определяемых величин должна быть указана размерность. Таблицы и рисунки должны быть пронумерованы и подписаны.

Выводы по работе должны отражать результаты экспериментальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьева, Н.Д. Экологические проблемы электрохимических производств / Н.Д. Соловьева, Е.А. Савельева, О.В. Рябова: учебное пособие по курсу «Экологические проблемы гальванических производств» для студентов специальности 240302.65 «Технология электрохимических производств» и направления 240100.62 – «Химическая технология», профиль «Технология электрохимических производств» - Энгельс: Изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2013. - 68 с. (4,25 печ. л.) (другие) (Тираж 50 экз.)

2. Технология очистки промывных и сточных вод / Г.В. Костюкевич, И.И. Бразовский, Т.И. Евсеенко // Экология и промышленность России – 2011. - №1. – С. 16-17

3. Виноградов, С.С. Экологически безопасное гальваническое производство: учебн. / С.С. Виноградов. – М.: Глобус, 2002. - 302 с.

4. Виноградов, С.С. Промывные операции в гальваническом производстве / С.С. Виноградов; под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. – М.: Глобус, 2007. – 157с.

5. Влияние режима импульсного электролиза на эффективность очистки растворов от катионов меди / Е. А. Савельева, М. П. Дикун, Н. С. Распопова, Н. Д. Соловьева / Вестник технологического университета. - 2016. - Т.19, №13. – с. 91-93

6. Комбинированный способ извлечения меди из обработанного нитратного раствора травления с применением импульсного электролиза /М. П. Ларионова, Н. Д. Соловьева, Е. А. Савельева, Л. Н. Ольшанская // Гальванотехника и обработка поверхности. - 2019. Т. 27, № 4. С. 50-56

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

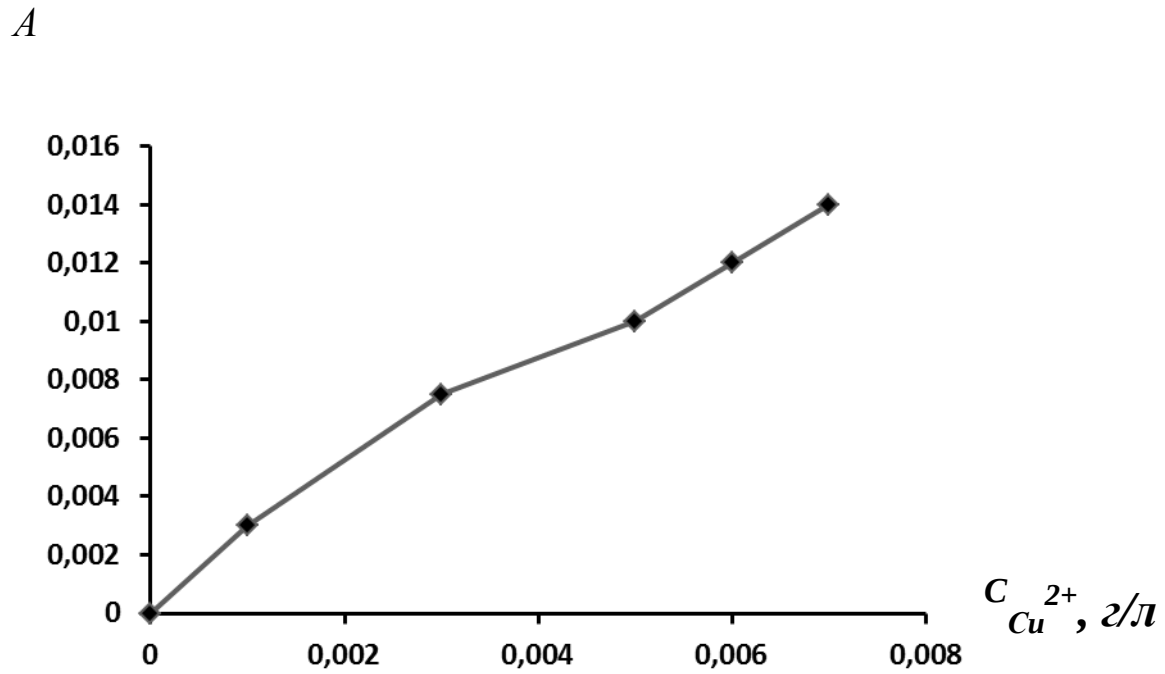

Рисунок 4 - Калибровочная кривая «Оптическая плотность (А) – концентрация $CuSO_4$»